



THÈSE

présentée par :

Jacques LUX

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Nouvelles navettes moléculaires : vers des mouvements rapides et de grande amplitude

Soutenue publiquement le 30 octobre 2009 devant la commission d'examen:

Prof. Edwin CONSTABLE

Prof. Oliver WENGER

Dr. Dominique MATT

Dr. Jean-Pierre SAUVAGE

Dr. Jean-Paul COLLIN

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Examineur interne

Directeur de thèse

Membre invité

"Mieux vaut voyager plein d'espoir que d'arriver au but"

Proverbe japonais-

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Edwin Constable, Dominique Matt et Oliver Wenger pour avoir accepté de juger mes travaux, pour le grand intérêt qu'ils y ont porté ainsi que pour la discussion scientifique, riche en enseignements, que nous avons eue.

Un grand merci à toi Jean-Pierre. Il ne t'aura fallu que quelques heures et l'appui d'un diaporama pour me convaincre que c'était dans ton laboratoire que je souhaitais faire ma thèse. Merci de m'avoir fait découvrir ta chimie et de m'avoir accueilli dans ton laboratoire pendant ces trois années. Si mon éternel optimisme et mon entrain ont pu me faire défaut à certains moments, tu as toujours su trouver les mots pour me motiver.

Merci à toi Jean-Paul pour avoir toujours été disponible ainsi que pour ton soutien lors de la rédaction de ce manuscrit. J'ai réellement apprécié les séances d'électrochimie que nous avons partagées ainsi que tous les conseils que tu as pu me donner. Je suis bien content que tu aies apprécié mon "humour décapant".

Merci à toi Fabien pour ton aide, tes conseils et tous ces bons moments passés au laboratoire comme à l'extérieur. Si notre relation a commencé par une collaboration scientifique autour d'un projet, elle est rapidement devenue bien plus que ça, et je suis heureux d'avoir trouvé en toi un ami sur lequel je peux compter.

Merci à toi Maryline de m'avoir supporté pendant ces trois années. Je ne pouvais espérer avoir une meilleure "colocatrice de labo". Ta bonne humeur quasi-permanente me manquera et il sera difficile de trouver un meilleur public pour mes blagues. J'espère sincèrement que nous ne nous perdrons pas de vue.

Je remercie également tous les membres actuels du laboratoire : Julien et Cécile pour avoir participé à la bonne ambiance du bureau, Valérie pour ta disponibilité et ta gentillesse, Geneviève pour ta bienveillance et ton dévouement, Felipe pour ta générosité, la sangria et les chorizos, Yann pour tes bons conseils, Angélique pour le chocolat, Stéphanie et Julie pour la bonne humeur au moment du café et enfin Jean-François et René qui prennent la relève.

Je tiens également à remercier les anciens membres du laboratoire que j'ai côtoyé plus ou moins longtemps et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à discuter ou travailler : Jonathan, Fred, Safaa, Delphine, Benoît et Pauline.

Merci à ma famille de m'avoir soutenu et surtout d'avoir fait le déplacement jusqu'à Strasbourg pour ce grand jour malgré certains imprévus.

Merci à tous les copains de l'ENSCMu qui ont fait le déplacement des quatre coins de la France pour venir faire la fête à cette occasion. Votre venue m'a énormément touchée.

Merci enfin à toi Caroline d'avoir tant fait pour la réalisation du pot de thèse et plus simplement pour avoir toujours été là pour moi. Ta présence à mes côtés a rendu toutes les choses plus faciles à réaliser.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de la topologie chimique et des machines moléculaires et s'articule autour de ces deux grands axes. Dans une première partie, une tentative de synthèse d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3 6_3^3 réalisée en collaboration avec l'équipe de M. Fujita à Tokyo est présentée. Plusieurs synthèses de complexes impliquant des molécules dérivées d'isoquinolines ont également été réalisées. Une nouvelle famille de chélates tridentés a ainsi été mise au point. Ces chélates sont particulièrement bien adaptés à la synthèse de nouveaux composés aux topologies non triviales.

La deuxième partie présente la synthèse et l'étude de navettes moléculaires rapides fondées sur l'utilisation d'un macrocycle incorporant une unité 8,8'-diphényle-3,3'-biisoquinoline non encombrante mais néanmoins endocyclique. L'impact de ce macrocycle sur la cinétique de sa translation par rapport à celui précédemment utilisé, incorporant une 2,9-diphényle-1,10-phénanthroline (**dpp**), a été démontré avec les études électrochimiques des navettes constituées de l'un ou l'autre de ces macrocycles d'une part et d'un axe rigide comportant un ligand bidenté de type **dpp** et un ligand tridenté de type 2,2':6',2''-terpyridine (**terpy**) d'autre part. Une nouvelle navette, dont le mouvement est uniquement contrôlé par les effets stériques a été synthétisée : elle incorpore une station **dpp** et une unité 2,2'-bipyridine (**bipy**). Elle permet, en abaissant les barrières d'énergie, d'augmenter la vitesse de translation du macrocycle après oxydation du cuivre(I) en cuivre(II). La constante de vitesse obtenue est de 0.8 s^{-1} contre 0.25 s^{-1} pour la navette précédente. Ces premiers résultats ont permis d'entreprendre la synthèse d'une navette plus étendue (23 \AA contre 10 \AA pour les navettes précédentes). Cette nouvelle navette est constituée de trois unités chélatantes différentes : une **dpp**, une **bipy** et une **terpy**. Les mouvements de celle-ci ont également pu être observés par voltampérométrie cyclique et sa constante de vitesse s'avère être plus grande (0.4 s^{-1}) que celle de la navette plus courte utilisant les mêmes stations terminales. L'insertion d'une unité **bipy** a donc favorisé le mouvement de translation du macrocycle en introduisant un état intermédiaire ayant une énergie d'activation moindre.

Mots-clefs : biisoquinoline, bipyridine, caténane, chélate, chimie de coordination, cuivre, ligand, machines moléculaires, navette moléculaire, palladium, phénanthroline, rotaxane, terpyridine, topologie chimique, voltampérométrie cyclique.

Sommaire

Remerciements	5
Résumé	7
Sommaire	9
Liste des figures	15
Abbréviations	21
Chapitre 1	27
<i>Introduction générale</i>	
1-Notions de chimie topologique	27
1.1-Introduction à la topologie	27
1.1.1-Notions de base	27
1.1.2-Nomenclature d'Alexander-Briggs	29
1.2-Caténanes et rotaxanes	30
1.2.1-Définitions	30
1.2.2-Synthèses de caténanes par voie covalente	32
1.2.3-Synthèses de caténanes par chimie de coordination	33
1.2.4-Synthèse des anneaux des Borromée	36
2-Machines moléculaires	38
2.1-Définition	38
2.2-Un exemple de machine moléculaire naturelle: l'ATP synthase	39
2.3-Les machines moléculaires artificielles	42
2.3.1-Introduction	42
2.3.2-Exemples de machines moléculaires artificielles	43
2.3.3-Les navettes moléculaires	46
Références	51

Chapitre 2	55
<i>Essais de synthèse d'un [3]caténane de symétrie d'ordre 3: 6₃³</i>	
1-Introduction	55
1.1-Présentation du projet	55
1.2-Développement d'un nouveau type de ligand	56
1.3-Tentatives de synthèse du [3]caténane par RCM	59
1.4-Projet de synthèse du [3]caténane par coordination	60
2-Synthèse du ligand	61
2.1-Mise au point de la stratégie de synthèse	61
2.2-Détails des étapes de synthèse	62
3-Chimie de coordination du ligand	65
3.1-Préparation de complexes homoleptique	65
3.2-Characterisation par spectroscopie RMN du ligand et des complexes	67
3.3-Chimie de coordination utilisant le palladium(II)	69
3.4-Conclusion	70
Références	71
Chapitre 3	73
<i>Synthèses de complexes fondés sur des dérivés d'isoquinoline</i>	
1-Synthèse d'un pseudo-[3]rotaxane	73
1.1-Introduction	73
1.2-Synthèse du macrocycle	74
1.3-Synthèse du pseudo-[3]rotaxane	75
1.4-Characterisation par spectroscopie RMN ¹ H	77
1.5-Conclusions et perspectives	79

2-Complexes de Pd(II) à base de dabiIQ	80
2.1-Synthèse d'un complexe de Pd(II) à base de dabiIQ	80
2.2-Conclusions et perspectives	83
3-Une nouvelle famille de chélates tridentés	84
3.1-Synthèse du ligand	84
3.2-Chimie de coordination du ligand	85
3.3-Conclusions et perspectives	87
Références	89
Chapitre 4	91
<i>Navettes moléculaires rapides</i>	
1-Présentation du projet	91
1.1-Description du principe du mouvement	91
1.2-Première navette à base de cuivre	92
1.3-Objectif du projet	96
2-Une nouvelle navette moléculaire à deux stations	96
2.1-Conception de la navette moléculaire	96
2.2-Synthèse des deux navettes moléculaires	99
2.2.1-Synthèse du macrocycle à base de dpbiIQ: mb-39	99
2.2.2-Synthèse de l'axe rigide à deux stations	100
2.2.3-Synthèse des deux navettes moléculaires 25₄⁺ et 26₄⁺	106
2.2.4-Characterisation par spectroscopie RMN ¹ H	108
2.3-Études des propriétés dynamiques des deux navettes	109
2.4-Conclusions et perspectives	113

3-Une nouvelle navette moléculaire comportant deux stations bidentates	114
3.1-Synthèse d'une navette moléculaire dpp-bipy	114
3.1.1-Conception de la navette moléculaire moléculaire rapide	114
3.1.2-Synthèse de l'axe rigide à deux stations: dpp et bipy	115
3.1.3-Synthèse du [2]rotaxane 50 ⁺	117
3.1.4-Caractérisation par spectroscopie RMN ¹ H	119
3.2-Synthèse et études de complexes modèles	121
3.2.1-Synthèse des complexes modèles	121
3.2.2-Étude électrochimique des complexes modèles	122
3.3-Étude électrochimique de la navette dpp-bipy	124
3.4-Conclusions et perspectives	128
Références	129

Chapitre 5 **131**

Une nouvelle navette moléculaire rapide à longue distance

1-Présentation du projet	131
1.1-Description du principe du mouvement	131
1.2-Conception de la navette longue distance	132
2-Synthèse de la navette longue distance	133
2.1-Synthèse de l'axe rigide à trois stations	133
2.2-Synthèse du [2]rotaxane	135
2.3-Caractérisation par spectroscopie RMN ¹ H	138
3- Études des propriétés dynamiques de la navette longue distance	139
3.1-Élaboration d'un nouveau complexe modèle	139
3.2-Étude électrochimique de la navette à trois stations	141
3.3-Conclusions	145

Conclusion générale	149
Experimental part	153
Instrumentation	153
Chromatographic supports	153
Solvents and chemicals	154
Procedures	154
Compounds of chapter 2 (1 to 14)	154
Compounds of chapter 3 (15 to 24)	162
Compounds of chapter 4 (25 to 53)	168
Compounds of chapter 5 (54 to 60)	186
Annexe : liste des molécules	191
Publications et communications	197

Liste des figures

Chapitre 1

Introduction générale

- Figure 1.** Représentation d'isomères topologiques.
- Figure 2.** Lien de Whitehead (a) et anneaux des Borromée (b).
- Figure 3.** Représentations des espaces correspondant à un invariant gourmand égal à 0, 1 ou 2.
- Figure 4.** Représentation du nœud de trèfle inscrit dans un tore
- Figure 5.** Représentation d'un [2]caténane ou lien de Hopf.
- Figure 6.** Représentation d'un [2]rotaxane.
- Figure 7.** Synthèse dirigée d'un [2]caténane selon Schill et Lüttringhaus.
- Figure 8.** Différentes approches de synthèses de [2]caténanes fondées sur : (a) la coordination autour d'un centre métallique (Sauvage, Dietrich-Buchecker, **1983**), (b) des interactions entre groupements π -donneur et π -accepteur (Stoddart, **1989**) et (c) des liaisons hydrogènes (R=H, Hunter, R= OMe, Vögtle, **1992**).
- Figure 9.** Équilibre entre le macrocycle et le [2]caténane auto-assemblé.
- Figure 10.** Représentation d'un [2]caténane dont un des anneaux est cyclisé par chimie de coordination faisant intervenir $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$.
- Figure 11.** Obtention inattendue d'un [2]caténane doublement entrelacé.
- Figure 12.** [2]caténane à base de bis-porphyrines de Zn(II) formé par chimie de coordination.
- Figure 13.** Différentes représentations des anneaux des Borromée.
- Figure 14.** Représentation des différents éléments constitutifs de l'auto-assemblage.
- Figure 15.** Formation des imines et construction des anneaux des Borromée dirigée par la présence de Zn(II).
- Figure 16.** Mouvements possibles de pirouette (caténane et rotaxane) et de translation (rotaxane) effectués par une machine moléculaire.
- Figure 17.** Transformation d'ADP en ATP par ajout de phosphate inorganique (P_i).

- Figure 18.** Représentation de l'ATP synthase.
- Figure 19.** Représentation schématique des différentes conformations des sous-unités $\alpha_3\beta_3$.
- Figure 20.** Photoisomérisations du stilbène et de l'azobenzène.
- Figure 21.** Différentes étapes du fonctionnement du rotor moléculaire unidirectionnel.
- Figure 22.** (a) Formule et (b) représentation d'un cycle de rotation du moteur.
- Figure 23.** Principe du mouvement du [2]caténane pirouettant selon l'état d'oxydation du cuivre.
- Figure 24.** Représentation des deux positions stables du macrocycle selon l'état d'oxydation.
- Figure 25.** Représentation des deux isomères possibles et des deux positions de la cyclodextrine.
- Figure 26.** Représentation du [2]rotaxane et schéma des deux positions stables suivant la configuration du stilbène.
- Figure 27.** Formule (a) et représentations des positions étirée et contractée du muscle moléculaire (b).
- Figure 28.** Navette moléculaire contrôlée par variation du pH et dont les positions stables sont définies par les liaisons hydrogène formées entre l'axe et le macrocycle.

Chapitre 2

Essais de synthèse d'un[3]caténane à symétrie d'ordre 3: 6_3^3

- Figure 1.** Schéma d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3.
- Figure 2.** Synthèse dirigée d'un [2]caténane via une pré-organisation autour d'un ion métallique.
- Figure 3.** Représentations des ligands 2,9-dianisyle-1,10-phenanthroline et 3,8-dianisyle-1,10-phenanthroline.
- Figure 4.** Représentations des ligands (a) 2,9-dianisyle-1,10-phenanthroline (dap) et (b) 8,8'-dianisyle-3,3'-biisoquinoline (dabiiq).
- Figure 5.** Synthèse de la dabiiq.
- Figure 6.** Structure du complexe $[\text{Fe}(\text{dabiiq})_3]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$.
- Figure 7.** Tentatives de formation d'un [3]caténane par voie covalente.
- Figure 8.** Synthèse d'un [2]caténane via une cyclisation par chimie de coordination.

- Figure 9.** (a) Ligand cible à base de dpbiiq pour la synthèse du [3]caténane; (b) modélisation du [3]caténane à symétrie d'ordre 3 fermé par chimie de coordination.
- Figure 10.** Stratégie de synthèse convergente du ligand cible.
- Figure 11.** Déprotection des groupements méthoxy.
- Figure 12.** Formation des fonctions triflate.
- Figure 13.** Fonctionnalisation du 4-bromophényléther en position par de l'oxygène.
- Figure 14.** Couplage de Sonogashira et ajout de la liaison éthyne.
- Figure 15.** Formation des esters boroniques à partir de fonctions triflate.
- Figure 16.** Double couplage de Suzuki conduisant à la formation du ligand cible **11**.
- Figure 17.** Formation du complexe de Fe(II) $[12^{2+}][PF_6^-]_2$.
- Figure 18.** Formation du complexe de Co(III) $[13^{3+}][PF_6^-]_3$.
- Figure 19.** Agrandissements des spectres RMN de **11**, $[12^{2+}][PF_6^-]_2$ et $[13^{3+}][PF_6^-]_3$.
- Figure 20.** Obtention des dimères **14a** et **14b**.

Chapitre 3

Synthèses de complexes fondés sur des dérivés d'isoquinoline

- Figure 1.** Schéma représentant le principe des réactions d'enfilage : (a) réaction de simple enfilage au cuivre(I) menant à un pseudo-[2]rotaxane et (b) réaction de double enfilage au cobalt(II) menant à un pseudo-[3]rotaxane.
- Figure 2.** Synthèse du macrocycle.
- Figure 3.** Double enfilage au cobalt menant à la formation de $[18^{3+}][PF_6^-]_3$
- Figure 4.** Spectres RMN 1H et indexation des protons du pseudo-[3]rotaxane **18³⁺** et de ses précurseurs organiques, le ligand acyclique **11** et le macrocycle **17**.
- Figure 5.** Représentation d'un [3]rotaxane qui serait obtenu à partir de $[18^{3+}][PF_6^-]_3$ après l'ajout de bouchons porphyriniques (M= Ru, Zn...).
- Figure 6.** Représentation d'un [3]caténane qui serait obtenu par coordination d'un complexe de palladium(II) adéquat au complexe $[18^{3+}][PF_6^-]_3$.
- Figure 7.** Représentation des deux complexes pouvant être obtenus par complexation du palladium(II) à deux ligands dérivés de la dpbiiq.
- Figure 8.** Synthèse du complexe de Pd(II) $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$ à partir de dabiicq.
- Figure 9.** Différentes vues de la structure du complexe $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$.

- Figure 10.** Synthèse du complexe $\text{Pt}(\text{dabiiq})\text{Cl}_2$ $[\mathbf{20}^{2+}][\text{PF}_6^-]$ et échec de la formation de $\text{Pt}(\text{dabiiq})_2$.
- Figure 11.** Stratégie de synthèse de la 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine **22**
- Figure 12.** Synthèse de la 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine **22** à partir du produit **4** précédemment synthétisé.
- Figure 13.** Synthèse du complexe de Fe^{II} $[\mathbf{23}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$.
- Figure 14.** Synthèse du complexe de Ru^{II} $[\mathbf{24}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$.
- Figure 15.** Différentes vue de la structure cristallographique de $[\mathbf{23}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$.

Chapitre 4

Navettes moléculaires rapides

- Figure 1.** Principe du déplacement du macrocycle dans une navette à deux stations suivant le degré d'oxydation du cuivre.
- Figure 2.** Représentation des deux états stables de la navette moléculaire.
- Figure 3.** Voltammogrammes de la première navette à deux stations.
- Figure 4.** Structure et représentation schématique (a) du nouveau macrocycle **mb-39** à base de *dpbiiq* et (b) du macrocycle **m-30** plus encombrant à base de *dpp*.
- Figure 5.** Formule et représentation de l'axe utilisé pour les deux navettes.
- Figure 6.** Formules et représentations schématiques des deux rotaxanes cibles. Afin de différencier les différentes formes tétra- et penta-coordinées des navettes, on utilise respectivement les indices **4** et **5** dans les numérotations de celles-ci.
- Figure 7.** Synthèse du macrocycle **28**.
- Figure 8.** Synthèse du bouchon à chaîne iodée **30**.
- Figure 9.** Synthèse du fragment phénanthroline **33**.
- Figure 10.** Synthèse du demi-axe **35** contenant la station *dpp*.
- Figure 11.** Synthèse de la 5,5''-dibromo-2,2' :6',2''-terpyridine **38**.
- Figure 12.** Synthèse de la terpyridine asymétrique **40**.
- Figure 13.** Synthèse de l'axe **42**.

- Figure 14.** Synthèse des [2]rotaxanes rigides à deux stations suivant la même procédure. Figure 15. Spectres RMN ^1H et formules du [2]rotaxane 25_4^+ et de ses précurseurs organiques **28** et **42**.
- Figure 15.** Spectres RMN ^1H et formules du [2]rotaxane 25_4^+ et de ses précurseurs organiques **28** et **42**.
- Figure 16.** Formules des deux états stables de la nouvelle navette à base de dpbiiq.
- Figure 17.** Principe du mouvement de la navette moléculaire 25^+ .
- Figure 18.** Voltammogrammes cyclique obtenus avec des vitesses de balayages de (a) 50, (b) 100, (c) 400 et (d) 1600 mV/s entre -0.5 V et 1.1 V.
- Figure 19.** Stratégie de synthèse de l'axe de la nouvelle navette
- Figure 20.** Synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine **45**.
- Figure 21.** Synthèse de la bipyridine asymétrique **46**.
- Figure 22.** Synthèse de l'axe à deux stations bidentates **48**.
- Figure 23.** Synthèse du [2]rotaxane rigide à deux stations dpp bipy.
- Figure 24.** Spectres RMN et formules du [2]rotaxane 50_{dpp}^+ et de ses précurseurs organiques **28** et **47**.
- Figure 25.** Formules des deux complexes modèles à synthétiser.
- Figure 26.** Synthèse de la 5,5'-dianisyle-2,2'-bipyridine **53**.
- Figure 27.** Voltampérogrammes des complexes (a) 51^+ et (b) 52^+ en présence du complexe de référence $\text{Os}(\text{ttrpy})_2^{2+}$ et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.
- Figure 28.** Formules des deux états stables de la nouvelle navette. Les indices **dpp** et **bipy** indiquent la position du macrocycle sur le rail de la navette.
- Figure 29.** Voltammogrammes cyclique obtenus avec des vitesses de balayages de (a) 100, (b) 200, (c) 800 et (d) 1600 mV/s entre -0,4 V et 0,85 V.

Chapitre 5

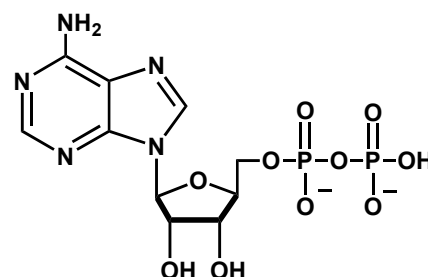
Une nouvelle navette moléculaire rapide à longue distance

- Figure 1.** Principe du mouvement de la navette longue distance. Les formes intermédiaires postulées sont représentées entre crochets.
- Figure 2.** Formule de la navette moléculaire longue distance.

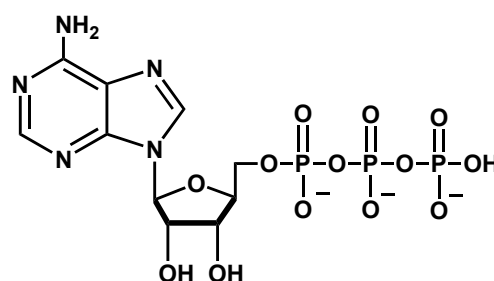
- Figure 3.** Synthèse de l'axe comportant les deux premières stations.
- Figure 4.** Synthèse de l'axe rigide comportant les trois stations.
- Figure 5.** Synthèse de la navette moléculaire longue distance.
- Figure 6.** Spectres RMN ^1H et formules du [2]rotaxane 59_4^+ et de ses précurseurs organiques **28** et **56**.
- Figure 7.** Formule du complexe test 60^{2+} .
- Figure 8.** Cyclovoltammogramme du complexe 60^{2+} en présence du ferrocène comme référence interne à une vitesse de balayage de 100 mV/s.
- Figure 9.** Formules des deux états stables du [2]rotaxane 59^{n+} . Les indices **4** et **5** sont utilisés pour désigner les formes tétra- et penta-coordinées des complexes obtenus.
- Figure 10.** Voltammogrammes cycliques obtenus des navettes 25^+ et 59^+ et des complexes modèles 51^+ , 52^+ et 60^{2+} à une vitesse de balayage de 100 mV/s.
- Figure 11.** Voltammogrammes cycliques obtenus avec des vitesses de balayage de 100 à 800 mV/s entre -0.4 V et 0.9 V.
- Tableau 1.** Données thermodynamiques et cinétiques des 4 navettes moléculaires.
- Figure 12.** Représentations des diagrammes réactionnels pour le mouvement de translation après oxydation du cuivre dans les navettes (a) 26^{n+} , (b) 25^{n+} , (c) 50^{n+} et (d) 59^{n+} .

Abbréviations

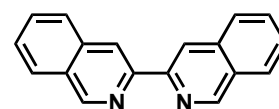
ADP Adénosine diphosphate



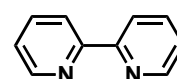
ATP Adénosine triphosphate



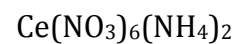
biiq 3,3'-biisoquinoline



bipy 2,2'-bipyridine



CAN nitrate de cerium ammoniacal

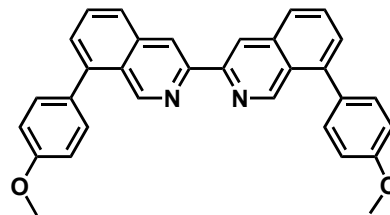


CCM Chromatographie sur Couche Mince

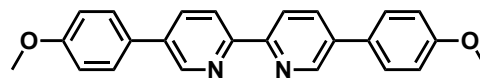
COSY COrrélation SpectroscopY

δ déplacement chimique (ppm)

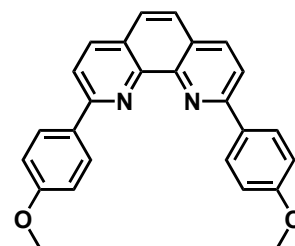
dabiq 8,8'-dianisyle-3,3'-biisoquinoline



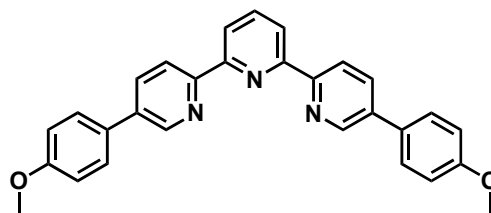
dabipy 5,5'-dianisyle-2,2'-bipyridine



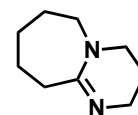
dap 2,9-dianisyle-1,10-phénanthroline



daterpy 5,5''-dianisyle-2,2':6',2''-terpyridine

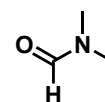


DBU diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecane



DCM dichloromethane

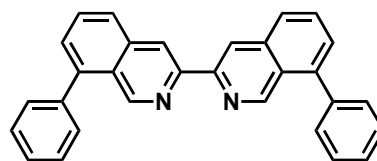
DMF *N,N*-diméthyleformamide



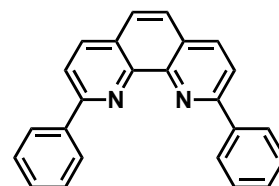
DMSO diméthylesulfoxyde



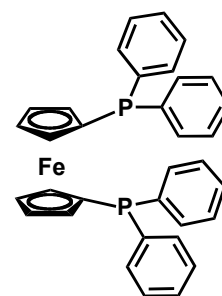
dpbiiq 8,8'-phenyle-3,3'-biisoquinoline



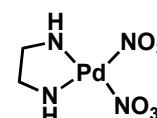
dpp 2,9-phenyle-1,10-phénanthroline



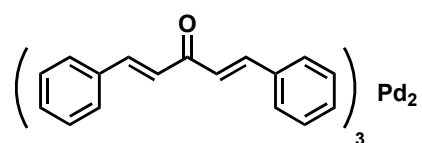
dppf 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene



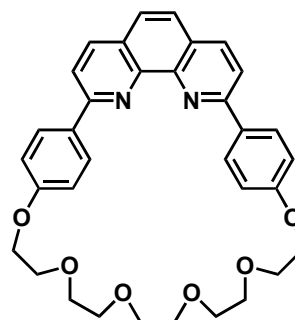
enPd(NO₃)₂ palladium éthylènediamine bisnitrate



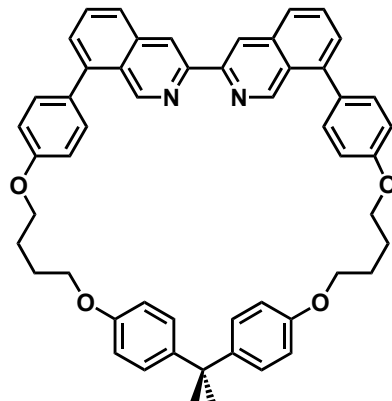
Pd₂(dba)₃ tris(dibenzylideneacetone) dipalladium



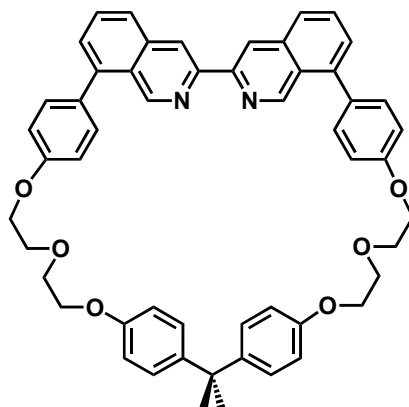
m-30 macrocycle à base de dpp avec 30 atomes dans la circonférence interne



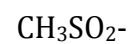
mb-39 macrocycle à base de dpbiiq avec 39 atomes dans la circonférence interne



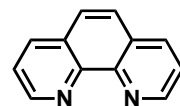
mb-41 macrocycle à base de dpbiiq avec 41 atomes dans la circonférence interne



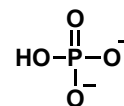
Ms- mésyle-



phen 1,10-phénanthroline



P_i Phosphate inorganique

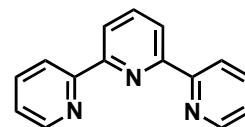


RCM Ring Closing Metathesis

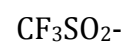
RMN (NMR) Résonance Magnétique Nucléaire

ROESY Rotational nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

terpy 2,2':6',2''-terpyridine



Tf- triflate-



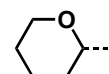
TFA acide trifluoroacétique



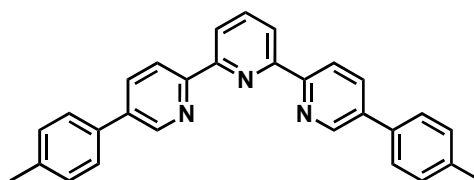
THF tétrahydrofurane



THP 2-tétrahydro-2H-pyrane



tterpy 5,5''-tolyle-2,2':6',2''-terpyridine



Introduction générale

1-Notions de chimie topologique

1.1-Introduction à la topologie

1.1.1-Notions de base

La topologie ^[1] est une branche des mathématiques qui s'intéresse aux propriétés des objets subissant des déformations continues, c'est-à-dire sans déchirure ou recollement. En chimie, le topologue s'intéresse à la synthèse et à l'étude de molécules dont la topologie est non triviale. ^[2] On dit d'un objet qu'il a une topologie triviale si une projection de n'importe quelle présentation de cet objet sur un plan ne comporte aucun croisement ou intersection.

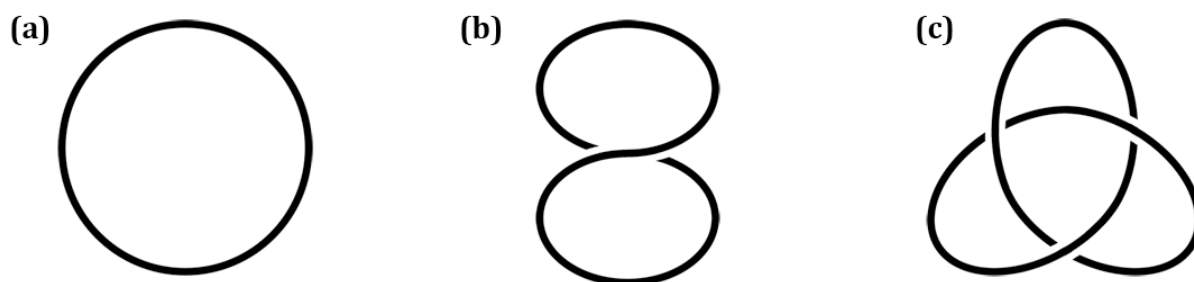


Figure 1. Représentation d'isomères topologiques.

Ainsi il est évident que l'objet (a) (appelé aussi nœud trivial) a une topologie triviale, sa représentation planaire ne comportant aucun croisement. L'objet (b), quant à lui peut être obtenu à partir de l'objet (a) en appliquant une déformation continue (une

torsion), il est donc topologiquement identique à l'objet (a). Enfin l'objet (c), appelé nœud de trèfle, ^[3] est constitué du même élément que les objets (a) et (b) mais il est impossible d'en obtenir une représentation dans un plan exempte de croisement uniquement par des déformations continues. En effet, pour passer de l'objet (c) à l'objet (a) ou (b), il faudrait couper le nœud en un point, le dénouer puis le refermer. On dit que (c) a une topologie non triviale et que (a), (b) et (c) sont des isomères topologiques. ^[4] Il faut en fait se représenter les objets comme étant tous extrêmement déformables pour visualiser plus facilement quelles sont les déformations possibles pour passer d'un isomère à un autre.

Nous venons d'évoquer les nœuds simples, mais il existe des objets plus complexes constitués de plusieurs nœuds. On appelle **lien** un ensemble de nœuds, triviaux ou non, entrelacés les uns aux autres. Deux **liens** peuvent être considérés comme étant identiques si on peut passer de l'un à l'autre sans faire se traverser aucun des noeuds.

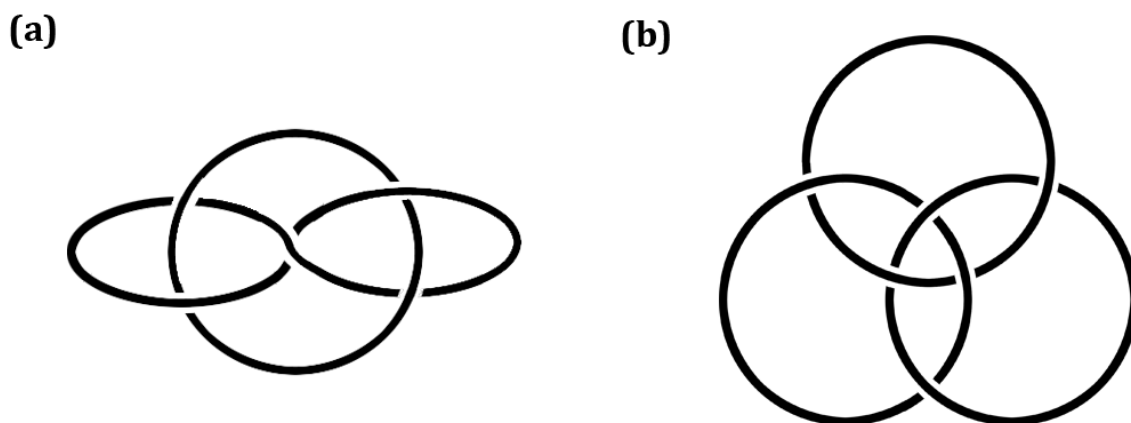


Figure 2. Lien de Whitehead (a) et anneaux des Borromée (b).

Un exemple de lien bien connu et relativement peu complexe est le lien de Whitehead (a) qui est un entrelacs de deux anneaux dont l'un a subi une torsion. Un autre **lien**, extrêmement populaire, est celui des anneaux des Borromée (b). Il est constitué de trois anneaux (trois nœuds triviaux) entrelacés entre eux sans qu'aucun ne

s'interpénètre et indissociables les uns des autres par une déformation continue. Par contre si un seul des anneaux est coupé alors les deux autres seront libérés.

1.1.2-Nomenclature d'Alexander-Briggs

En topologie, plusieurs nomenclatures ont été mises au point pour réaliser une classification des différents objets topologiques. L'une de celles-ci est la nomenclature d'Alexander-Briggs publiée en 1927 par J. W. Alexander et G. Briggs. [5] Elle reste aujourd'hui la plus utilisée. Cette nomenclature fait intervenir 3 caractéristiques : le nombre de croisements X , la valeur de l'invariant gourmand m et le nombre de nœuds n composant le lien. Elle se note sous la forme : \mathbf{X}_m^n . L'invariant gourmand m correspond au nombre de dimensions supplémentaires nécessaires à un espace à 3 dimensions en forme de sphère (Figure 3(a)) pour y inscrire le lien sans avoir aucune intersection. Ainsi un invariant gourmand de 1 correspond visuellement à l'ajout d'une anse sur une sphère ce qui est équivalent au passage d'une sphère à un tore (Figure 3(b)).

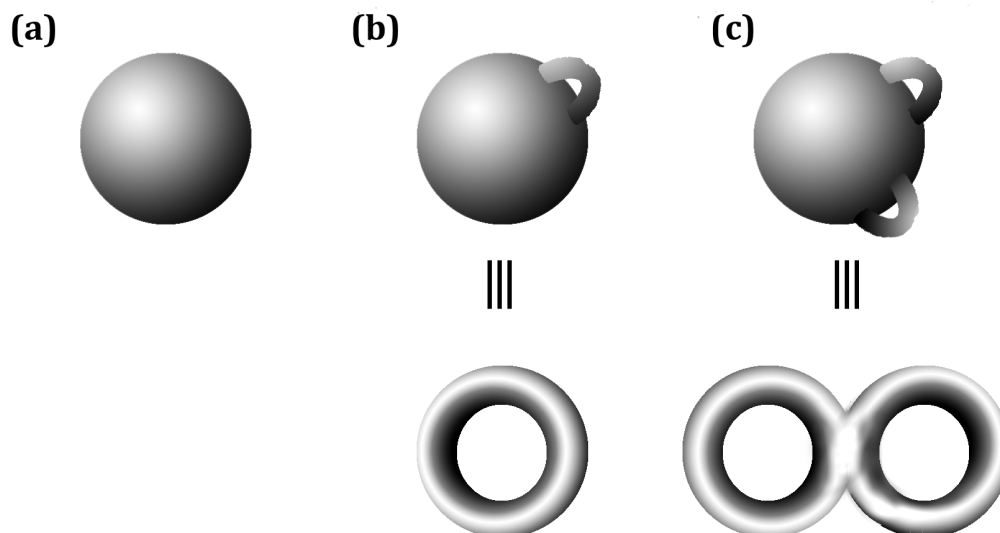


Figure 3. Représentations des espaces correspondant à un invariant gourmand (a) égal à 0, (b) égal à un et (c) égal à deux.

Ainsi, dans l'exemple le plus simple, c'est à dire le nœud de trèfle (Figure 1 (c)), il est impossible d'inscrire ce nœud dans une sphère sans induire de croisement, alors que cela devient possible dans un tore, c'est-à-dire avec un invariant gourmand égal à 1. On peut dès lors définir le nœud de trèfle par 3_1^1 ou plus simplement 3_1 . On appelle les nœuds inscrits dans un tore les nœuds du tore.

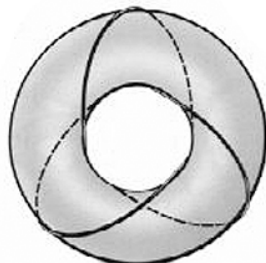


Figure 4. Représentation du nœud de trèfle inscrit dans un tore

1.2-Caténanes et rotaxanes

1.2.1-Définitions

Les caténanes et les rotaxanes ^[6] sont deux familles de molécules dont la topologie est non triviale et dont la synthèse représente un réel défi pour le chimiste topologue. Caténane est le terme utilisé en chimie pour définir un lien. Il est constitué de plusieurs anneaux (ou nœuds) entrelacés entre eux et indissociables les uns des autres par une déformation continue. L'exemple le plus simple, auquel les chimistes se sont intéressés très tôt est le [2]caténane (aussi appelé lien de Hopf) (Figure 5). Il s'agit comme son nom l'indique d'un entrelacs de deux anneaux.



Figure 5. Représentation d'un [2]caténane ou lien de Hopf.

Un rotaxane est constitué d'un anneau enfilé le long d'un axe et dont chaque extrémité est reliée à un groupement plus volumineux (ou "bouchon") que le diamètre intérieur de l'anneau enfilé. Ainsi, l'anneau ne peut plus être désenfilé de l'axe. L'exemple le plus simple est celui d'un [2]rotaxane (Figure 6) constitué de deux éléments : un axe et un anneau. Des molécules plus complexes existent, des [3]rotaxanes ou des [4]rotaxanes constituées respectivement de 3 ou 4 éléments, que ce soit des axes ou des anneaux et à la condition qu'elles possèdent au moins un axe et un anneau et que le ou les anneaux ne puissent se désenfiler.

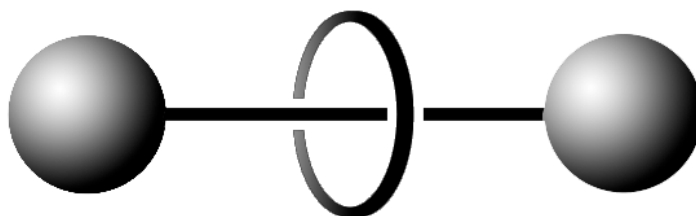


Figure 6. Représentation d'un [2]rotaxane.

Une remarque importante se doit d'être ajoutée à ce niveau de l'introduction. Selon la définition d'un objet topologiquement non trivial, le rotaxane serait de topologie triviale, car en étirant l'anneau il est possible de le désolidariser de l'axe. Néanmoins, si les groupements stoppeurs de l'axe sont suffisamment volumineux il est physiquement impossible de désenfiler l'anneau de l'axe. Ce dernier peut alors être assimilé à un axe de longueur infinie, ce qui rend sa topologie très proche de celle d'un caténane. En effet, que l'on fasse glisser l'anneau le long d'un axe de longueur infinie ou d'un autre anneau, on ne peut le désenfiler. On parle donc d'un rotaxane comme d'un objet topologiquement non trivial par abus de langage.

1.2.2-Synthèses de caténanes par voie covalente

Les premières synthèses de caténanes ont été fondées sur des méthodes statistiques ne conduisant pas à de bons rendements. Afin de préorganiser les molécules et ainsi favoriser la formation de l'entrelacs, des synthèses dirigées ont été développées. La première de ces synthèses [7] dirigées a été développée par le groupe de G. Schill et A. Lüttringhaus (Figure 7), mais celle-ci nécessitait de nombreuses étapes et n'offrait qu'un rendement global faible.

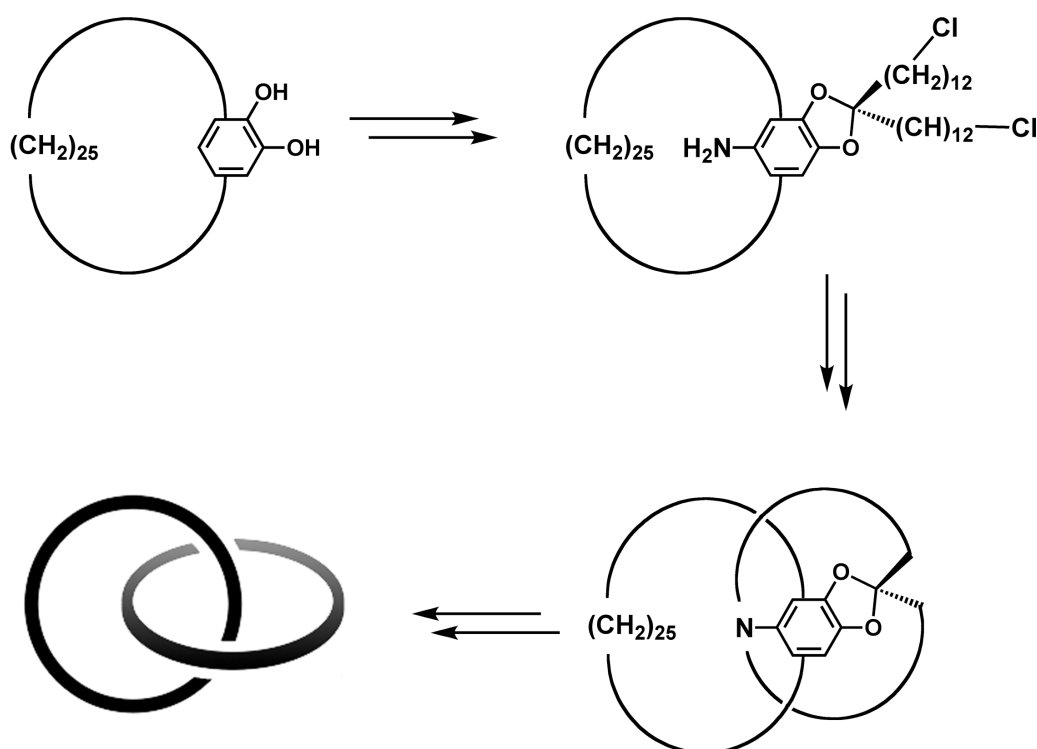


Figure 7. Synthèse dirigée d'un [2]caténane selon Schill et Lüttringhaus.

Près de vingt ans plus tard, C. O. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage développèrent une nouvelle stratégie de synthèse fondée sur l'effet *template*, [8] c'est-à-dire en organisant des ligands de type de 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) autour d'un centre métallique tétraédrique (le cuivre (I) dans ce cas), afin d'obtenir un édifice moléculaire dont les deux constituants acycliques sont entrelacés et formeront le [2]caténane (Figure 8(a)) une fois cyclisés.

En 1989, le groupe de J. F. Stoddart développa des stratégies de synthèse fondées sur les interactions entre groupements π -donneurs et π -accepteurs afin de former de manière efficace des [2]caténanes ^[9] (Figure 8(b)).

Au début des années 1990, les groupes de C. A. Hunter et F. Vögtle développèrent une stratégie de formation d'un [2]caténane ^[10] (Figure 8(c)) fondée sur un effet *template* mettant en jeu des liaisons hydrogènes entre les précurseurs du caténane.

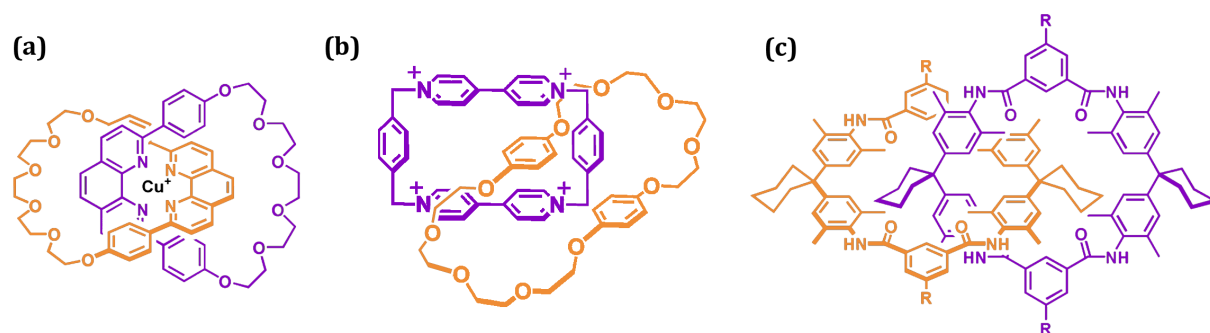


Figure 8. Différentes approches de synthèses de [2]caténanes fondées sur: (a) la coordination autour d'un centre métallique (Sauvage, Dietrich-Buchecker, **1983**), (b) des interactions entre groupements π -donneur et π -accepteur (Stoddart, **1989**) et (c) des liaisons hydrogènes ($R=H$, Hunter, $R=OMe$, Vögtle, **1992**).

1.2.3-Synthèses de caténanes par chimie de coordination

Le paragraphe précédent décrit différentes approches de synthèses de caténanes utilisant des anneaux fermés de façon covalente, mais plusieurs autres stratégies ont été développées pour former des caténanes cyclisés par chimie de coordination.

Un des acteurs majeurs dans ce domaine est le laboratoire du Prof. M. Fujita à Tokyo qui en 1994 réalisa la synthèse par auto-assemblage d'un [2]caténane ^[11] dont les macrocycles étaient cyclisés à l'aide de Pd(II) substitué en positions *cis* par l'éthylènediamine. Dans la stratégie adoptée par ce groupe, aucun effet *template* n'est utilisé, la formation du [2]caténane n'est pas univoque du fait de la labilité des liaison pyridine-palladium. Le caténane formé est en équilibre avec le macrocycle fermé par le Pd(II) (Figure 9). Dans ce cas la formation ou non du caténane est influencée par des facteurs tels que la concentration ou la polarité du solvant utilisé.

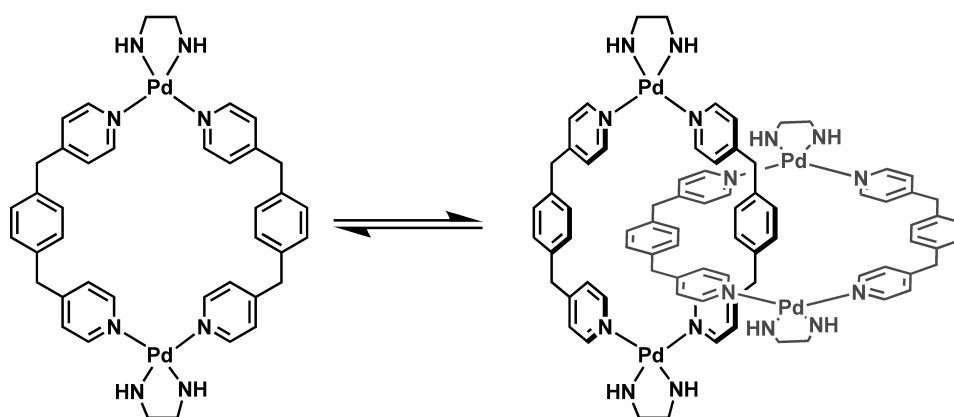


Figure 9. Equilibre entre le macrocycle et le [2]caténane auto-assemblé.

Quelques années plus tard, en 1997, un [2]caténane a été synthétisé au laboratoire en utilisant la chimie de coordination afin de cycliser un des deux anneaux. [12] La fermeture du cycle est cette fois-ci réalisée en utilisant du ruthénium(II) et ne repose donc pas sur un équilibre thermodynamique entre plusieurs espèces. La synthèse commence par la formation d'un complexe de Cu(I) comprenant un macrocycle et un ligand à base de dpp dont les extrémités sont reliées à deux unités 2,2':6',2''-terpyridine (terpy). Une fois ce précurseur de cuivre (I) obtenu, le ruthénium (II) est ajouté pour fermer de façon irréversible le ligand acyclique et conduire ainsi au [2]caténane souhaité (Figure 10).

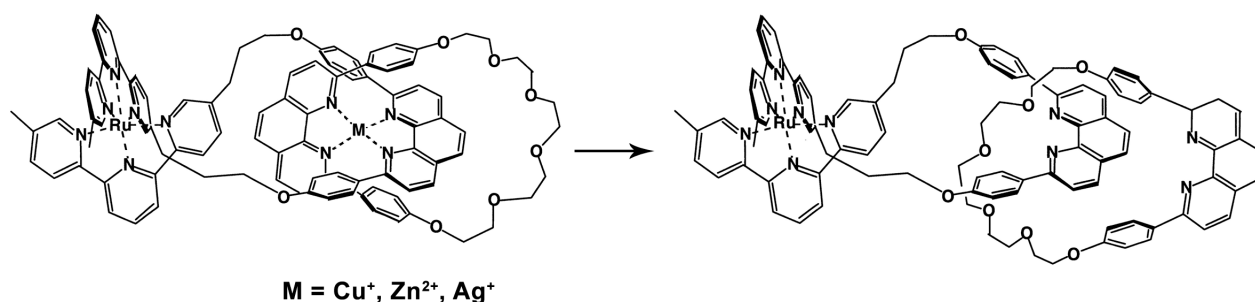


Figure 10. Représentation d'un [2]caténane dont un des anneaux est cyclisé par chimie de coordination faisant intervenir $[Ru(terpy)_2]^{2+}$.

Une autre synthèse remarquable d'un [2]caténane doublement entrelacé a été réalisée au laboratoire en collaboration avec l'équipe du Prof. M. Fujita. [13] Le projet visait à l'origine la formation d'un [2]caténane comprenant deux anneaux simplement

entrelacés. La stratégie consistait à préparer dans un premier temps un complexe de cuivre (I) comprenant deux ligands à base de dpp possédant des pyridines terminales. L'étape suivante permettait de cycliser chaque ligand avec du palladium (II). Les liaisons pyridine-Pd étant labiles, le produit formé a été le produit thermodynamiquement le plus stable. De façon surprenante, le [2]caténane visé ne fut pas obtenu, mais une espèce plus stable, un [2]caténane doublement entrelacé dont les anneaux sont formés par deux ligands reliés entre eux par deux ions Pd(II) a été caractérisé (Figure 11).

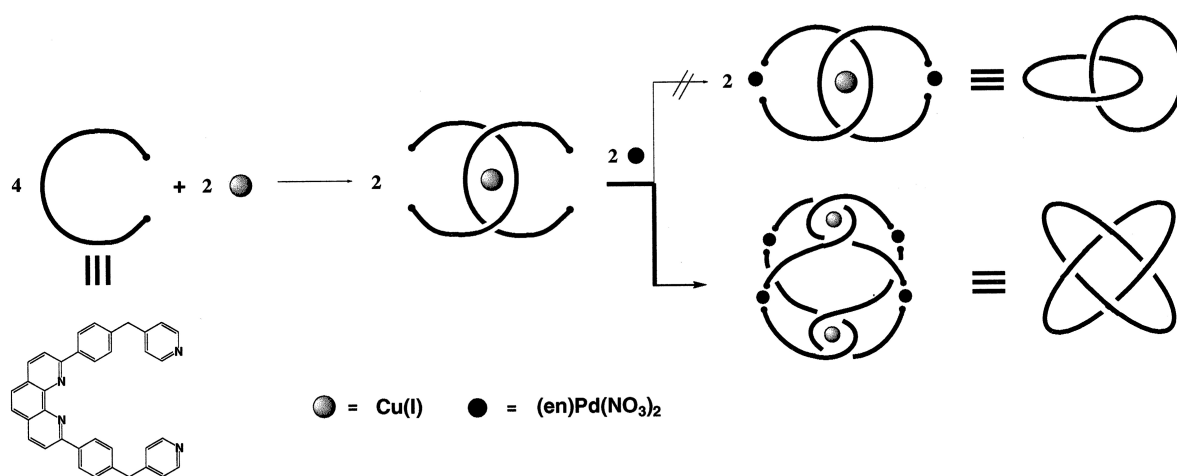


Figure 11. Obtention inattendue d'un [2]caténane doublement entrelacé.

Au laboratoire, la synthèse d'un [2]caténane par coordination a été réalisée par M. Beyler et al. durant sa thèse. ^[14] Le ligand utilisé est une bis-porphyrine de zinc construite sur une dpp. La phénanthroline de ce ligand est d'abord complexée avec du cuivre (I) formant ainsi un pré-caténane. La cyclisation est réalisée en ajoutant deux équivalents de 2,9-dipyrid-4-yl-1,10-phénanthroline. En effet, chaque pyridine se lie à l'atome de zinc des porphyrines formant des liaisons pyridine-Zn labiles, d'où l'obtention du produit thermodynamiquement le plus stable, le [2]caténane (Figure 12).

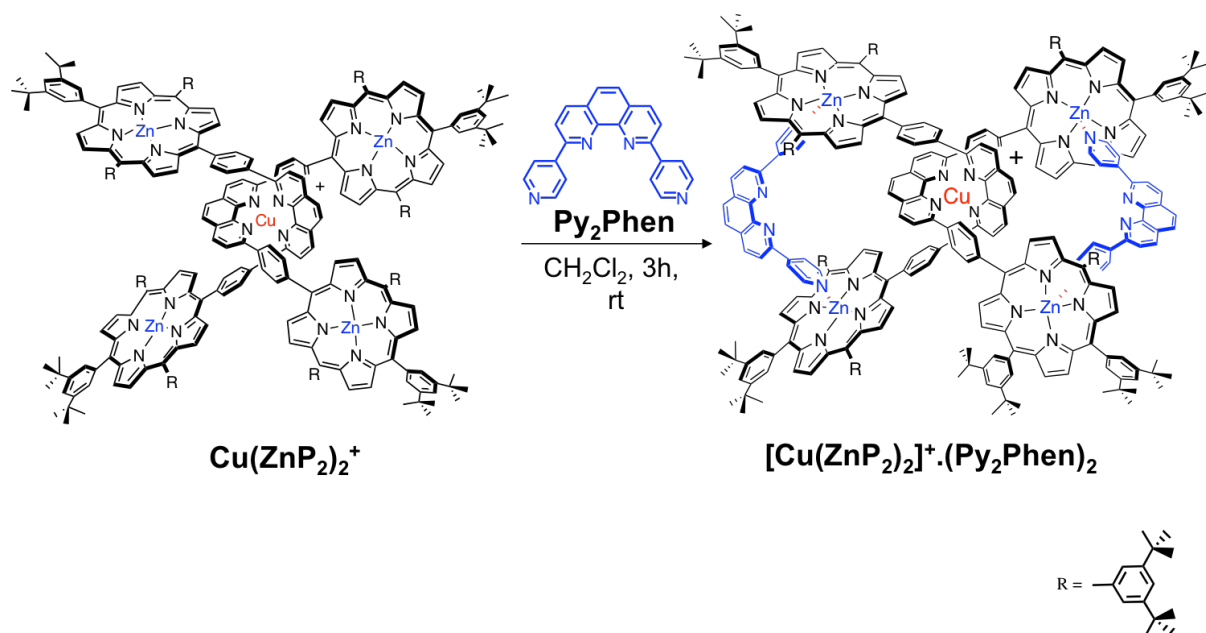


Figure 12. [2]caténane à base de bis-porphyrines de Zn(II) formé par chimie de coordination.

1.2.4-Synthèse des anneaux des Borromée

Précédemment, plusieurs travaux historiques réalisés par différents laboratoires dans le domaine de la synthèse des caténanes ont été décrits. Pour terminer cette partie réservée aux caténanes mentionnons la synthèse de l'un des plus connus et des plus représentatifs. Il s'agit des anneaux des Borromée dont la synthèse a été réalisée par le groupe de J. F. Stoddart en 2004. ^[15] Rappelons que les anneaux des Borromée sont un **lien** dans lequel 3 anneaux sont entrelacés de telle sorte que l'ouverture d'un seul libère les deux autres. Ce lien est défini par 6_2^3 d'après la nomenclature Alexander-Briggs.

Les anneaux des Borromée peuvent être représentés de plusieurs manières. La meilleure façon d'appréhender leur géométrie n'est pas la projection sur un plan (Figure 13(a)) mais la représentation dans l'espace (Figure 13(b)).

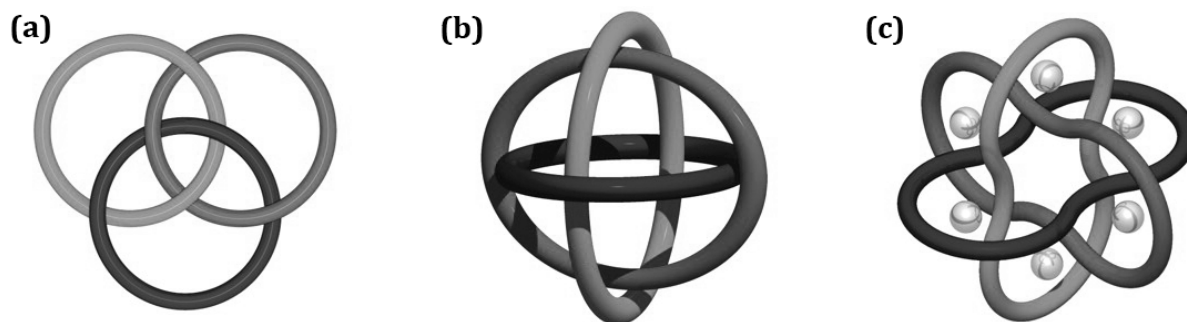


Figure 13. Différentes représentations des anneaux des Borromée.

La stratégie de synthèse imaginée par le groupe de J. F. Stoddart a été l'auto-assemblage *via* l'utilisation d'un métal de transition, le zinc (II), comme *template* et de fragments moléculaires conduisant à des interactions π -donneur π -accepteur coopératives. Ainsi chaque croisement visible sur la projection sur un plan (Figure 13(a)) correspond à un site de complexation où les atomes de Zn(II) seront liés, d'une part à un ligand bidentate de façon *exo* et à un ligand tridentate de façon *endo*, et d'autre part à CF_3SO_3^- comme sixième ligand (hexacoordination).

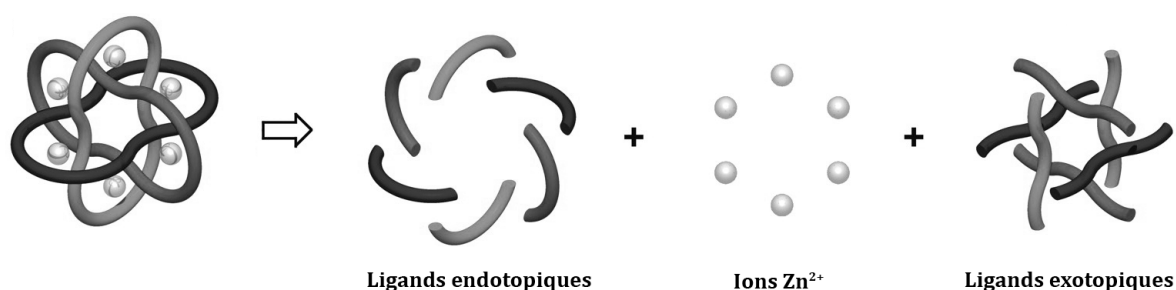


Figure 14. Représentation des différents éléments constitutifs de l'auto-assemblage.

Les précurseurs choisis pour les anneaux sont la 5,5'-bis(4-méthylaminophenoxy)-2,2'-bipyridine pour le ligand exotopique et la 2,6-diformylpyridine pour former le ligand endotopique (Figure 15). La construction des anneaux des Borromée se réalisera par une réaction de condensation entre les fonctions aldéhydes et les fonctions amines pour créer des liaisons imine formant ainsi les macrocycles désirés avec 2 ligands bidentates exotopiques et 2 ligands tridentates

endotopiques. Sans la présence de Zn(II), la réaction de formation des imines aurait conduit à des polymères, mais avec ce *template* elle induit la formation d'un édifice comprenant 3 macrocycles identiques et 6 cations métalliques correspondant aux anneaux des Borromée (Figure 15).

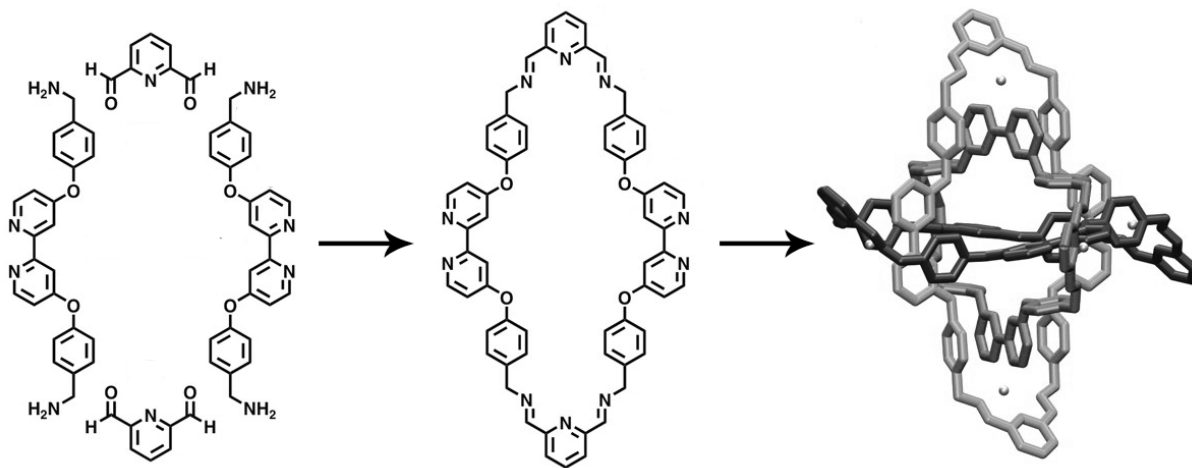


Figure 15. Formation des imines et construction des anneaux des Borromée dirigée par la présence de Zn(II) .

2-Machines moléculaires

2.1-Définition

Les paragraphes précédents ont présenté plusieurs synthèses de caténanes réalisées aussi bien par voie covalente que par coordination. Dans ce paragraphe nous allons examiner quelques machines moléculaires. Nous présenterons tout d'abord un exemple très représentatif d'une machine moléculaire naturelle présente dans notre corps. Ensuite nous décrirons quelques exemples de synthèses de machines artificielles réalisées par différents groupes. Pour ces derniers exemples, les topologies non triviales présentées au début de ce chapitre, comme les caténanes et les rotaxanes, seront à nouveau évoquées.

Dans un premier temps, il peut être utile d'essayer de définir ce qu'est une machine moléculaire d'après les différentes définitions de la littérature. ^[16-19] On peut la concevoir comme étant édifice moléculaire, dans lequel, un signal extérieur induit le

mouvement mécanique réversible d'un composant par rapport à un autre. Ce signal peut être de plusieurs natures : électrochimique, photochimique, par variation du pH ou par échange d'un réactif chimique (échange d'ions par exemple). Le mouvement induit peut être une pirouette dans le cas d'un caténane, mais peut également être une translation dans le cas d'un rotaxane (Figure 16).

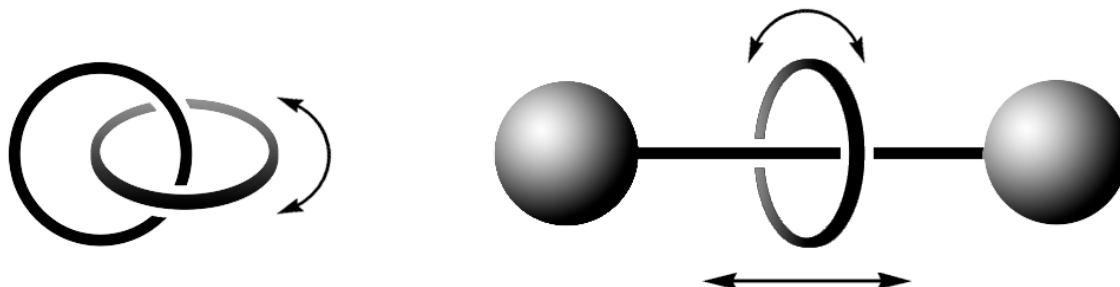


Figure 16. Mouvements possibles de pirouette (caténane et rotaxane) et de translation (rotaxane) effectués par une machine moléculaire.

2.2- Un exemple de machine moléculaire naturelle : l'ATP synthase

Avant de présenter certaines synthèses remarquables de différentes machines moléculaires artificielles, il peut être intéressant de s'arrêter sur une machine moléculaire naturelle que l'on retrouve dans tous les organismes vivants et qui est à la base de leurs fonctionnements efficaces, il s'agit de l'ATP synthase.

L'ATP synthase est une enzyme constituée de plusieurs protéines qui a pour rôle de produire des molécules d'ATP (adénosine triphosphate) à partir de molécules d'ADP (adénosine diphosphate) et de phosphate inorganique (P_i) (Figure 17).

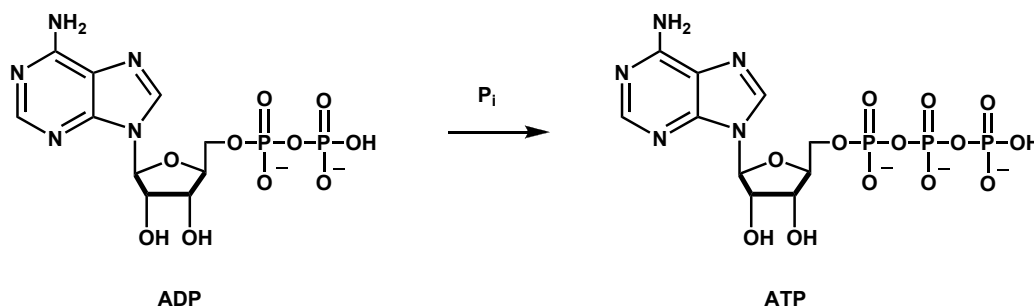


Figure 17. Transformation d'ADP en ATP par ajout de phosphate inorganique (P_i).

Les molécules d'ATP fournissent l'énergie nécessaire au corps humain dans plusieurs voies métaboliques. En effet l'hydrolyse d'une molécule d'ATP en ADP est une réaction exergonique qui libère assez d'énergie pour permettre aux réactions endergoniques du métabolisme de s'effectuer. L'ATP synthase se trouve au niveau de la membrane interne des mitochondries. Cette membrane peut avoir une plus ou moins grande surface suivant le nombre de crêtes ou de replis qui la forment. Ainsi, si une mitochondrie possède un nombre élevé de crêtes, cela signifie que la cellule a un besoin d'énergie important.

L'ATP synthase est constituée de deux parties principales (Figure 18). La première, F_0 se situe au cœur de la bicouche lipidique qui constitue la membrane interne. Elle est constituée des sous-unités protéiques ϵ , γ et c_{12} . F_0 est la partie mobile, aussi appelée *rotor*, de la molécule. La deuxième partie de la molécule, F_1 est située dans la matrice mitochondriale et est constituée des sous-unités protéiques α , b_2 , δ , l' "axe" γ ainsi que de la "roue" $\alpha_3\beta_3$. F_1 est appelée *stator* par opposition à F_0 . Les termes *rotor* et *stator* sont choisis par analogie aux différentes parties d'un moteur rotatif, car le fonctionnement de l'ATP synthase peut y être assimilé au niveau moléculaire.

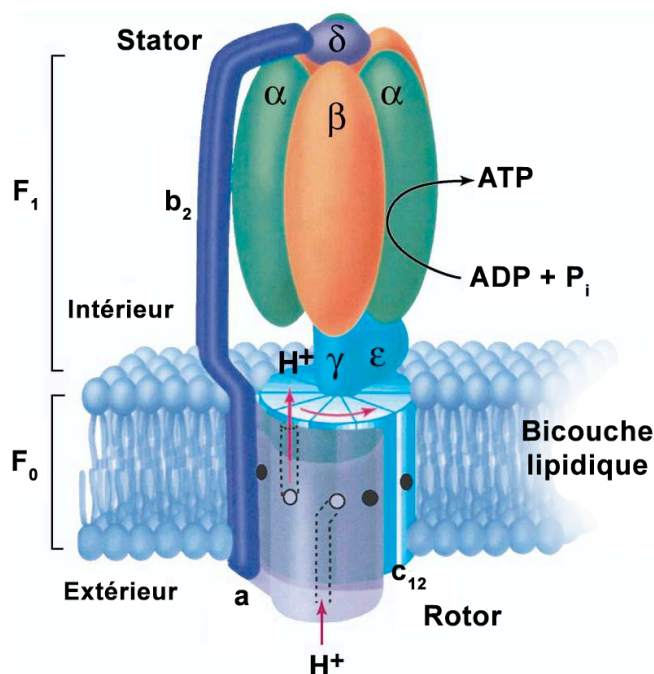


Figure 18. Représentation de l'ATP synthase.

C'est l'existence d'un gradient de protons de part et d'autre de la membrane qui va provoquer le passage des protons de l'extérieur vers l'intérieur de la matrice mitochondriale. Ce passage se fait à travers un canal relié au cylindre c_{12} et provoque la rotation de ce dernier. L' "axe" γ étant solidaire de c_{12} , il subit un mouvement de rotation à l'intérieur de $\alpha_3\beta_3$. La rotation d'un tour complet du *rotor* dans le *stator* provoque un changement de conformation des trois sous-unités $\alpha\beta$ (Figure 19) qui passent tour à tour de l'état ouvert, permettant l'insertion d'une molécule d'ADP et d'un phosphate inorganique, à l'état "serré" qui enferme l'ADP et P_i , et enfin à l'état fermé qui provoque la fixation de P_i sur l'ADP pour former l'ATP. Un nouveau passage à l'état ouvert libèrera ainsi une molécule d'ATP. On obtient au bout d'un tour de *rotor* complet la libération de trois molécules d'ATP.

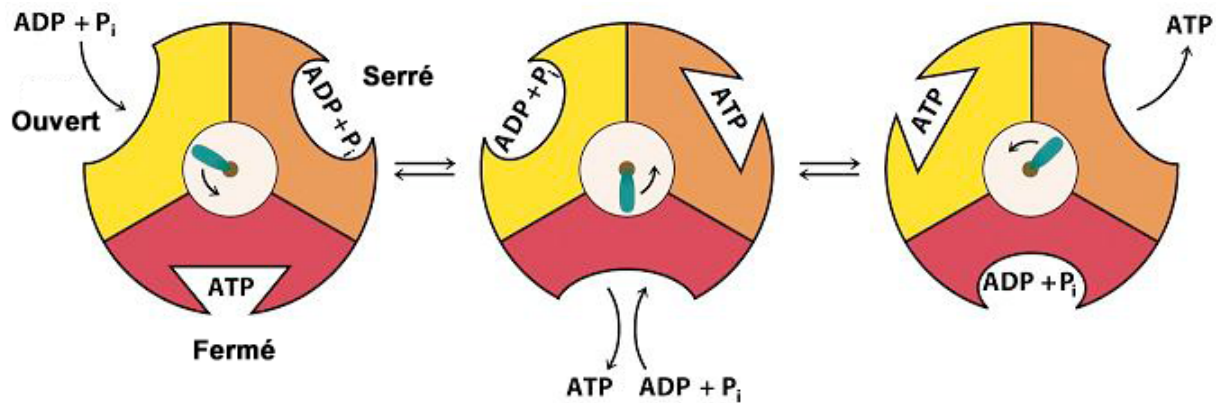


Figure 19. Représentation schématique des différentes conformations des sous-unités $\alpha_3\beta_3$,

Ce mouvement rotatif a pu être observé par le groupe de M. Yoshida à Tokyo. [20] Pour cela, les sous-unités protéiques essentielles au mouvement $\alpha_3\beta_3\gamma$ ont été isolées et déposées sur une surface en verre en fixant au préalable un long filament d'actine fluorescent. Lorsque le dispositif est plongé dans une solution d'ATP, le système est mis en mouvement et ce dernier est observable par microscopie à fluorescence.

Si aucun groupe n'a encore pu synthétiser une machine moléculaire d'une telle complexité, de nombreuses machines moléculaires artificielles ont vu le jour au cours des dernières années.

2.3-Les machines moléculaires artificielles

2.3.1-Introduction

Ces dernières années, un domaine de la chimie a connu un développement spectaculaire : l'élaboration et l'étude de systèmes moléculaires dynamiques dont une partie peut être mise en mouvement par rapport à une autre sous l'influence d'un stimulus extérieur. Ce mouvement doit être contrôlé et de grande amplitude afin de se distinguer des mouvements des molécules induits par l'agitation thermique. Le stimulus extérieur utilisé peut être de nature chimique (par variation du pH ou ajout d'un réactif bien précis), photochimique, thermique ou encore électrochimique.

Ces molécules qui présentent plusieurs géométries ou états stables pouvant être interconvertis de façon réversible par l'utilisation des différents procédés cités précédemment, sont appelées "**machines moléculaires**". [16-19]

Le développement rapide de ce domaine peut être mis en relation avec la découverte et une meilleure compréhension de nombreux systèmes moléculaires biologiques dynamiques dont les mouvements contrôlés correspondent à différentes fonctions biologiques importantes. L'exemple de l'ATP-synthase a été vu précédemment, mais les kinésines peuvent également être citées. Ces protéines sont en effet capables de se déplacer en "marchant" sur des microtubules et transportent sur de longues distances des composés importants dans la cellule.

L'isomérisation photochimique de doubles liaisons C=C est un exemple de réactions utilisées par plusieurs équipes afin de mettre en mouvement plusieurs fragments d'une molécule. En particulier l'azobenzène et le stilbène, selon la longueur d'onde d'irradiation, conduisent préférentiellement aux conformations *cis* ou *trans* (Figure 20).

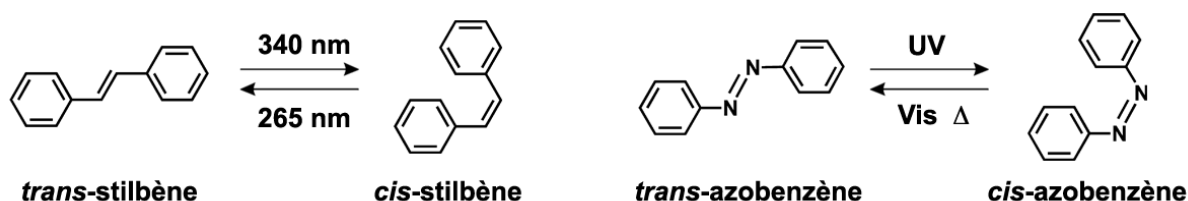


Figure 20. Photoisomérisations du stilbène et de l'azobenzène.

2.3.2-Exemples de machines moléculaires artificielles

Un exemple particulièrement démonstratif de machine moléculaire est l'un des deux premiers moteurs rotatifs unidirectionnels développé par le groupe de B. L. Feringa en 1999 au même moment que celui réalisé dans le groupe de T. R. Kelly. [21] A l'état initial, chaque moitié de la molécule présente une hélicité droite (notée *P*) imposée par l'encombrement stérique de la molécule (Figure 21). Cette première forme stable a une conformation *trans*.

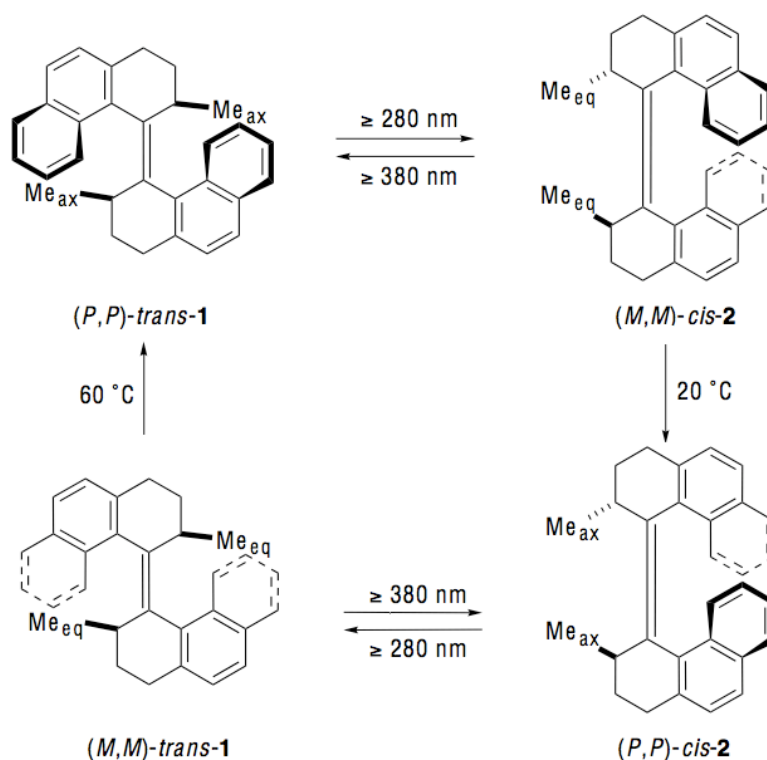


Figure 21. Différentes étapes du fonctionnement du rotor moléculaire unidirectionnel.

Après irradiation à 280 nm, la double liaison C=C s'isomérise de façon rapide (et réversible) pour donner la forme *(M,M)cis-2* (hélicité gauche, notée *M*) instable de la molécule. La présence des deux centres stéréogènes sur chacune des moitiés de la molécule provoque une inversion d'hélicité après isomérisation. En chauffant à 20 °C la forme *(P,P)cis-2* stable (hélicité droite) est obtenue. Une nouvelle isomérisation provoque à nouveau une rotation de la molécule dans le même sens pour donner la

forme *trans-2* instable de la molécule dont l'hélicité est inversée par chauffage à 60 °C pour retrouver la forme initiale stable *trans-1* de la molécule. Le mouvement de rotation unidirectionnelle peut ainsi se répéter plusieurs fois.

Un autre exemple important de moteur rotatif unidirectionnel a été réalisé dans le laboratoire de D. Leigh en 2003. [22] Ce moteur est un [3]caténane constitué de deux macrocycles identiques enfilés à travers un autre macrocycle plus grand, comportant quatre stations et jouant un rôle identique à celui d'un rail dans une navette (Figure 22(a)). En effet, les anneaux vont effectuer des mouvements de translation le long de l'anneau central dans une seule direction.

La mise en marche de la navette est basée sur les photo-isomérisations successives (et sélectives) des doubles liaisons C=C de deux des quatre stations de l'anneau : les stations notées **A** et **B** sur le schéma ci-dessous (Figure 22(b)). La première étape est l'irradiation à 350 nm de **A** qui passe de la configuration *E* à *Z* libérant ainsi le premier macrocycle **M1** qui n'a le choix que d'aller dans le sens antihoraire (sur le schéma).

La deuxième étape est l'irradiation de **B** à 254 nm qui libère le deuxième macrocycle **M2**. Celui-ci est à son tour bloqué par l'autre anneau et se déplace donc également dans le sens antihoraire. La troisième étape est l'irradiation de **A** et **B** instantanément pour libérer à nouveau ces deux stations, faisant ainsi se déplacer **M1** dans le sens antihoraire et **M2** dans le sens horaire.

En répétant ces trois étapes, on déplace cette fois **M2** de façon unidirectionnelle dans le sens antihoraire et **M1** dans le sens antihoraire puis horaire. Bien que le principe de ce moteur moléculaire unidirectionnel est intéressant, son rendement est décevant car sur un cycle de 6 étapes successives, seulement 17% des molécules ont effectué le tour complet de manière unidirectionnelle.

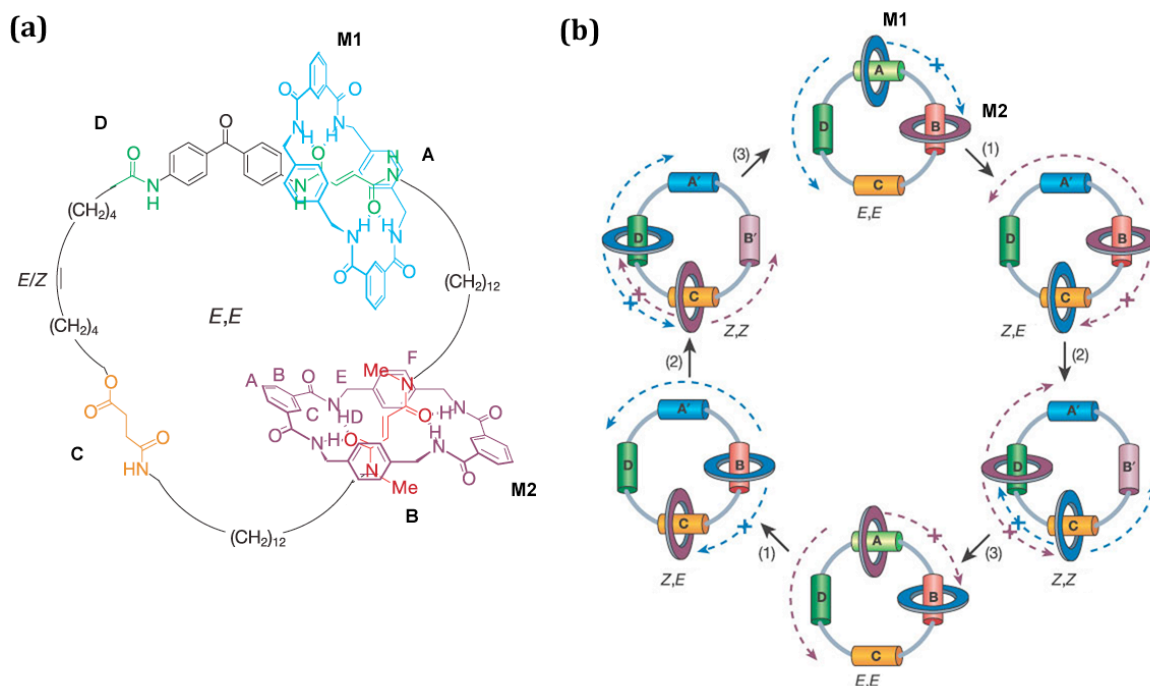


Figure 22. (a) Formule et (b) représentation d'un cycle de rotation du moteur.

Nous clorons ce paragraphe en citant l'une des deux premières machines moléculaires synthétisée. Il s'agit d'un [2]caténane pirouettant dont le mouvement est induit par le changement d'état d'oxydation du cuivre. Ce travail a été réalisé au laboratoire par A. Livoreil et al. en 1994. [23] Le [2]caténane est constitué de deux macrocycles entrelacés : le premier est fondé sur une unité bidentate 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) cyclisée par une chaîne polyéthylèneglycol et le second incorpore une dpp bidentate et une unité tridentate 2,2':6',2''-terpyridine (terpy).

Le principe du mouvement (Figure 23) est fondé sur les modes de coordination préférentiels du cuivre. Au premier degré d'oxydation, le cuivre(I) préférentiellement tétracoordiné est coordiné aux deux unités dpp bidentates. La mise en marche de la machine est induite par transfert d'électrons en oxydant le cuivre(I) en cuivre(II), préférentiellement pentacoordiné. Le complexe de cuivre(II) tétracoordiné instable se réarrange par un mouvement de pirouette afin de former le complexe de cuivre(II) pentacoordiné stable mettant en jeu une unité dpp d'une part et la terpy d'autre part. Ce mouvement est réversible par réduction du cuivre(II) en cuivre(I) comme cela est schématisé ci-dessous (Figure 23).

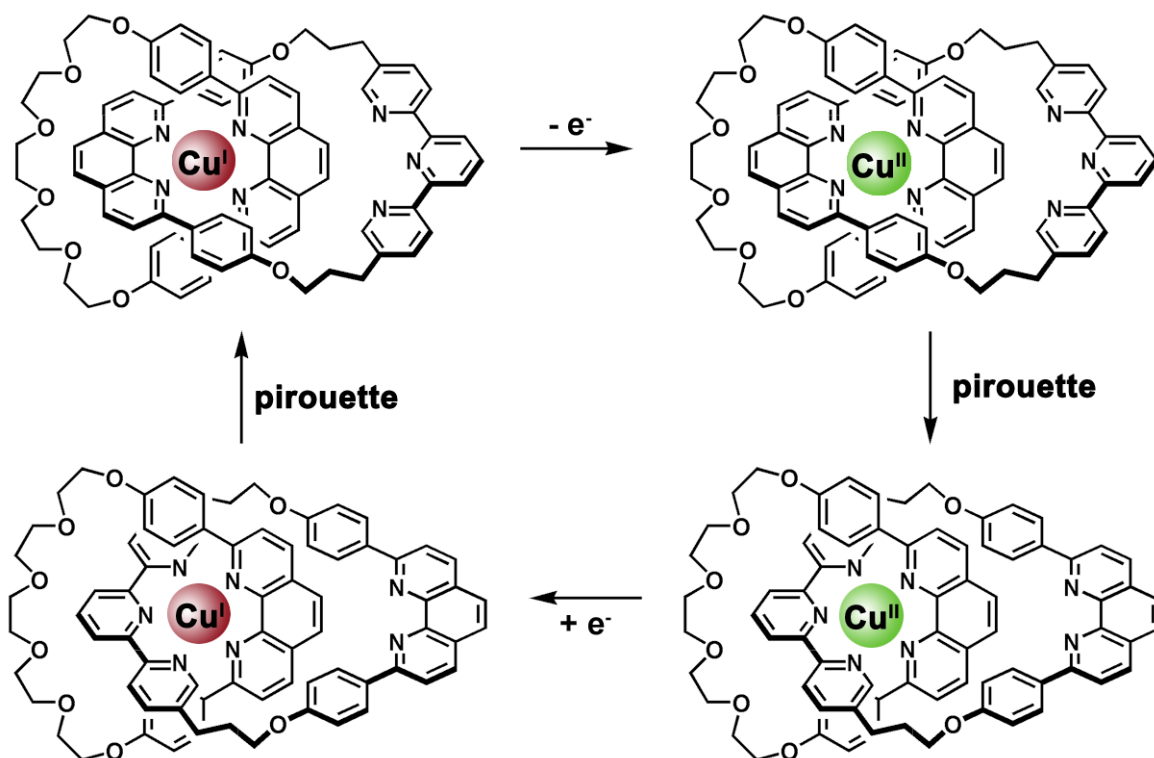


Figure 23. Principe du mouvement du [2]caténane pirouettant selon l'état d'oxydation du cuivre.

2.3.3-Les navettes moléculaires

Nous avons vu dans le paragraphe précédent quelques exemples de machines moléculaires. Nous allons maintenant nous intéresser à une autre catégorie de machines moléculaires: les **navettes moléculaires**, c'est-à-dire un rotaxane dont l'anneau va effectuer des mouvements de translation le long de l'axe.

Le premier exemple correspond à la première navette moléculaire réalisée par le groupe de J. F. Stoddart en 1994. ^[24] Il s'agit d'un [2]rotaxane, composé d'un macrocycle tétracationique pauvre en électrons π enfilé le long d'un axe constitué de quatre éléments distincts: une unité benzidine, une unité diphenol et deux groupements encombrants, empêchant le "désenfilage". De façon spontanée, le macrocycle pauvre en électrons π se place autour de la station benzidine, la plus riche en électrons π (Figure 24(a)).

L'oxydation du fragment benzidine charge positivement cette station repoussant ainsi le macrocycle qui se déplace alors pour se positionner autour de la station diphenol (Figure 24(b)). Pour déplacer le macrocycle vers sa position de départ il suffit alors de réduire la benzidine oxydée afin d'en faire à nouveau le plus riche en électrons π .

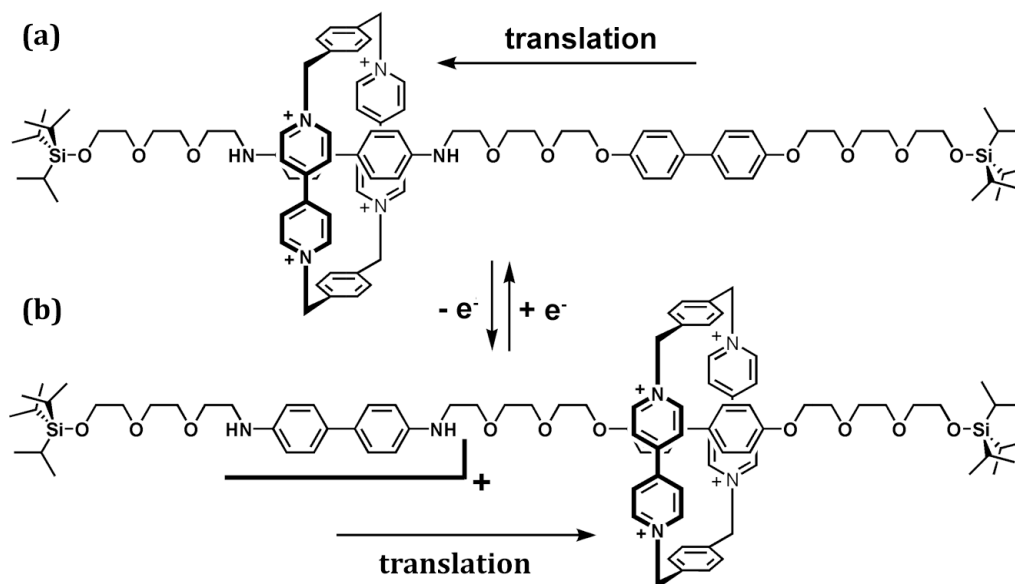


Figure 24. Représentation des deux positions stables du macrocycle selon l'état d'oxydation.

On vient de voir un exemple de navette dont le signal extérieur induisant le mouvement est électrochimique. La navette réalisée par le groupe de N. Nakashima en 1997 à Nagasaki est contrôlée photochimiquement. ^[25] Elle est constituée d'un axe possédant un groupement azobenzène en configuration *trans* (Figure 25(a)) enfilé à travers une α -cyclodextrine. Sous l'effet d'une irradiation en lumière ultraviolette (360 nm) le groupement azobenzène passe de la configuration *trans* à la configuration *cis* (Figure 25(b)), le rendant incompatible avec la forme de la cavité de la cyclodextrine, ce qui entraîne le déplacement de celle-ci. Le mécanisme de photoisomérisation est réversible, et l'irradiation en lumière visible (430 nm) permet de revenir à l'isomère *trans* qui peut à nouveau se placer dans la cavité de la cyclodextrine.

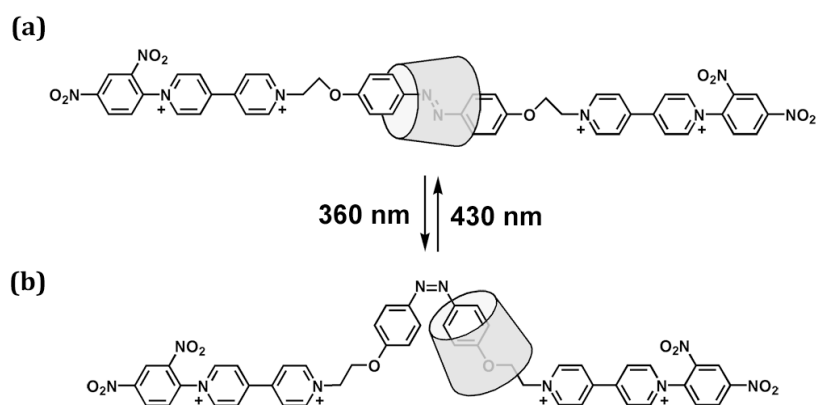


Figure 25. Représentation des deux isomères possibles et des deux positions de la cyclodextrine.

Le groupe d'H. L. Anderson a réalisé, en 2002, la synthèse d'une navette moléculaire basée sur le même principe de photo-isomérisation, mais en utilisant des stilbènes (Figure 26) à la place des azobenzènes. [26] L'obtention du *trans*-stilbène se faisant par irradiation vers 265 nm et celle du *cis*-stilbène à 340 nm.

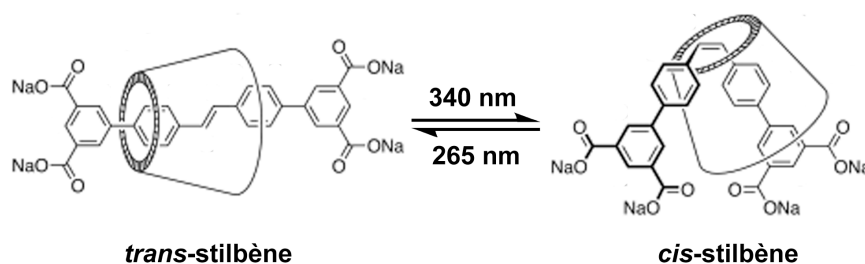


Figure 26. Représentation du [2]rotaxane et schéma des deux positions stables suivant la configuration du stilbène.

Une machine moléculaire a été réalisée au LCOM en 2000 par M. Consuelo Jiménez et al.. [27] Celle-ci pourrait être définie comme étant un dimère de navettes moléculaires. L'édifice moléculaire est constitué de deux axes possédant deux chélates (une unité phénanthroline et une unité terpyridine) et dont l'une des extrémité est reliée de façon covalente à un macrocycle comportant une unité phénanthroline (Figure 27(a)). Les deux monomères sont enfilés l'un dans l'autre en présence de cuivre(I) complexé à deux unités phénanthroline : celle sur l'axe d'un part et celle du macrocycle d'autre part.

Cette machine moléculaire, rappelle le fonctionnement d'un muscle, car ses mouvements sont semblables à une contraction et un étirement. Elle est mise en action par un échange d'ion métallique (Figure 27(b)). Ainsi en démétallant le complexe de cuivre(I) et en ajoutant du zinc(II) l'espèce stable ne sera plus tétracoordinée mais pentacoordinée, c'est-à-dire que le zinc(II) sera complexé à l'unité phénanthroline du macrocycle et à l'unité terpyridine de l'axe. On a donc un mouvement de contraction en passant du cuivre(I) au zinc(II). Le système est bien sûr réversible, et il suffit de changer à nouveau de métal pour retrouver la position de départ.

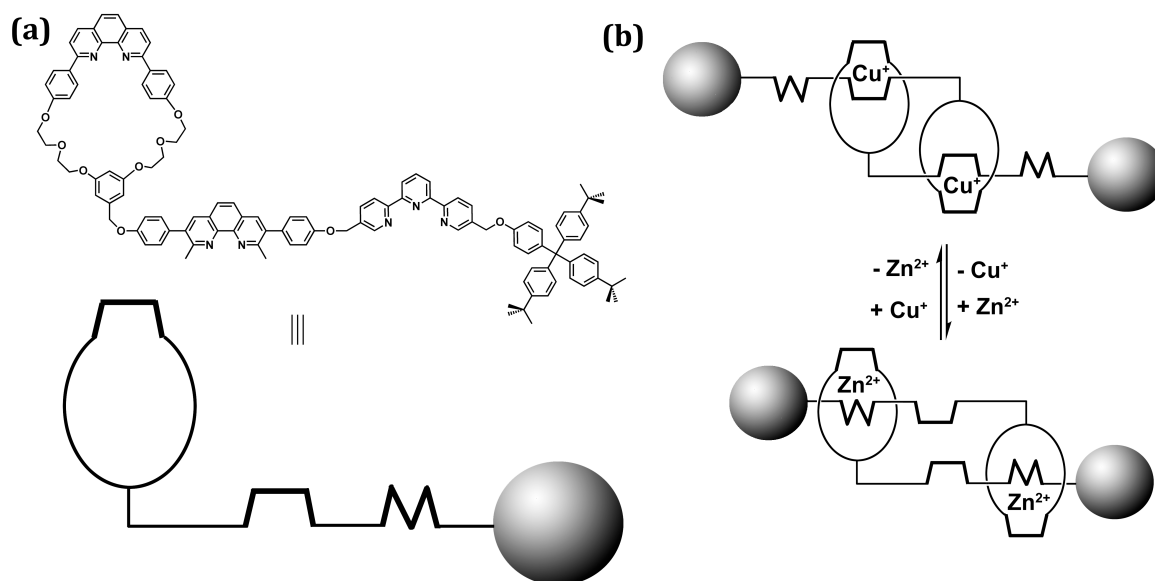


Figure 27. Formule (a) et représentations des positions étirée et contractée du muscle moléculaire (b).

Un autre type de navette contrôlé cette fois par le pH a été mis au point en 2004 par le groupe de D. Leigh à Edimbourg. [28] La navette est un [2]rotaxane constitué de deux sites qui offrent potentiellement des liaisons hydrogènes avec les fonctions amide du macrocycle. Le premier site est un groupe succinamide qui a une géométrie adéquate pour se lier aux fonctions amide du macrocycle (Figure 28(a)). Le deuxième site contient une fonction phénol qui n'en fait ni un bon donneur ni un bon accepteur de liaisons hydrogène. Sous cette forme stable, le macrocycle est localisé autour du groupe succinamide. La navette est mise en mouvement par ajout d'une base qui va transformer la fonction phénol du deuxième site en fonction phénolate qui est un très puissant accepteur de liaison hydrogène. Le macrocycle va pouvoir se lier plus favorablement à

ce deuxième site et s'y déplacera pour former un nouvel état stable (Figure 28(b)). Le mouvement est réversible, car l'ajout d'un équivalent d'acide trifluoroacétique (TFA), transformera le phénolate en phénol et le macrocycle retournera à sa première position autour du groupe succinamide.

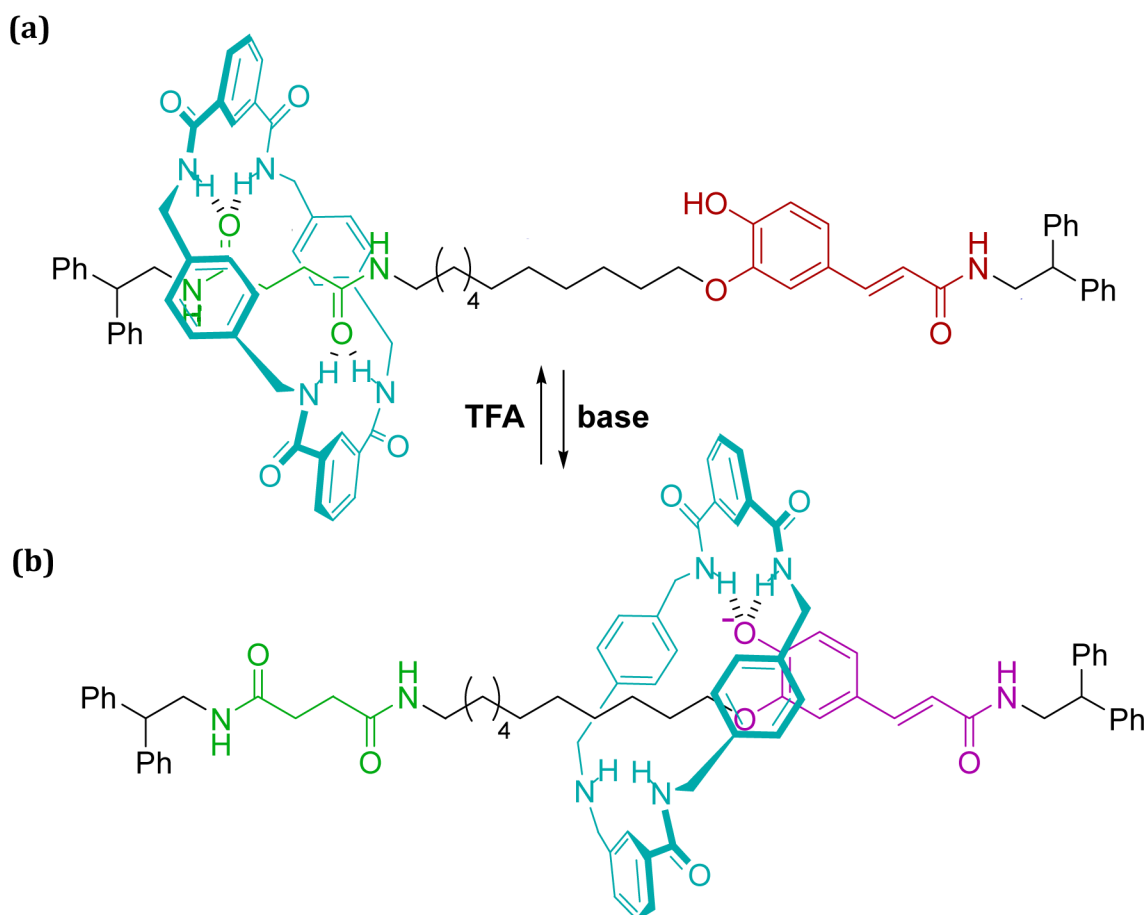


Figure 28. Navette moléculaire contrôlée par variation du pH et dont les positions stables sont définies par les liaisons hydrogène formées entre l'axe et le macrocycle.

Nous avons vu au travers de ces différents exemples, plusieurs variétés de machines moléculaires synthétisées dans différents laboratoires et dont la nature même du fonctionnement est différente. Nous verrons dans les chapitres suivants de ce manuscrit une famille de machines moléculaires, basée sur les modes de coordination préférentiels du cuivre.

References

- [1] C. Adams, *The knot book – An elementary introduction to the mathematical theory of knots*, American Mathematical Society, Providence, RI, **2004**.
- [2] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789-3795 ; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *10*, 319-327.
- [3] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 189-192; L.-E. Perret-Aebi, A. von Zelewsky, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4482-4485.
- [4] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789-3795.
- [5] J. W. Alexander, G. Briggs, *Ann. Math.* **1927**, *28*, 562-586.
- [6] G. Schill, *Catenanes, rotaxanes and knots*, Academic Press, New-york, **1971** ; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810 ; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725-2828 ; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots – A journey through the world of molecular topology*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [7] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567-568.
- [8] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tet. Lett.* **1984**, *24*, 5091-5094 ; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tet. Lett.* **1983**, *24*, 5095-5098 ; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3034-3035.
- [9] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396-1399 ; P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193-217.

- [10] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1619-1622; C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311.
- [11] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720-723.
- [12] D. J. Cárdenas, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2777-2783 ; D. J. Cárdenas, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *121*, 2656-2664.
- [13] F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014-11015.
- [14] M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2008**, 5396-5398.
- [15] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Nature* **2004**, *304*, 1308-1312.
- [16] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [17] B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358-366.
- [18] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [19] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines – Concepts and perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [20] H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinosita Jr., *Nature* **1997**, *386*, 299-302.
- [21] T. Ross Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152 ; N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155.
- [22] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, Francesco Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174-179.
- [23] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399-9400.
- [24] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- [25] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605-7606.

- [26] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1769-1772.
- [27] M. Consuelo Jiménez, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287.
- [28] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222-1224.

Essais de synthèse d'un [3]caténane de symétrie d'ordre 3 : 6_3^3

1-Introduction

1.1- Présentation du projet

Depuis plusieurs décennies, une grande variété de [2]caténanes a été synthétisée dans différents groupes. On a vu dans l'introduction qu'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3 : 6_2^3 (les anneaux des Borromée) a été récemment synthétisé par le groupe de Stoddart. ^[1] Mais la synthèse d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3 : 6_3^3 reste encore un véritable défi synthétique. Il nous a semblé séduisant d'essayer d'élaborer cette molécule de topologie inédite (Figure 1).



Figure 1. Schéma d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3.

Il y a plus de 25 ans, la synthèse au laboratoire d'un des premiers [2]caténane [2] était fondée sur une synthèse dirigée utilisant le cuivre(I) pour pré-assembler un édifice moléculaire constitué de deux ligands acycliques. La cyclisation est réalisée ensuite avec des chaînes polyéthylène glycol par réaction de Williamson dans des conditions de haute dilution (Figure 2).

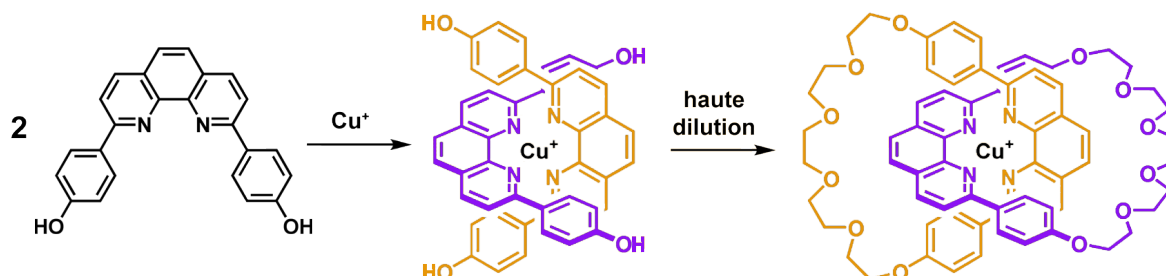


Figure 2. Synthèse dirigée d'un [2]caténane via une pré-organisation autour d'un ion métallique.

Des essais de coordination de la 2,9-diphényle-1,10-phenanthroline autour d'un métal de transition à géométrie octaédrique ont été effectués afin d'obtenir un triple entrelacs, mais ce ligand est trop encombrant pour réaliser un tel complexe.

Pour résoudre ce problème, un nouveau type de ligand est nécessaire. Celui-ci doit être moins encombrant que la 2,9-diphényle-1,10-phenanthroline et être de nature endocyclique, c'est-à-dire qu'une fois le ligand cyclisé, le métal soit à l'intérieur de la cavité de l'anneau formé.

1.2- Développement d'un nouveau type de ligand

Afin de répondre au premier critère d'un moindre encombrement stérique, il faut exclure toute substitution en α des atomes d'azote dans les ligands bidentés, c'est à dire aux positions 6 et 6' pour la 2,2'-bipyridine et aux positions 2 et 9 pour la 1,10-phenanthroline (Figure 3(a)). Un ligand de nature endotopique est une deuxième condition. Géométriquement, cette condition ne peut être respectée en substituant ces

chélates dans les autres positions, soit 4 et 4' pour la 2,2'-bipyridine et 3 et 8 pour la 1,10-phenanthroline (Figure 3(b)).

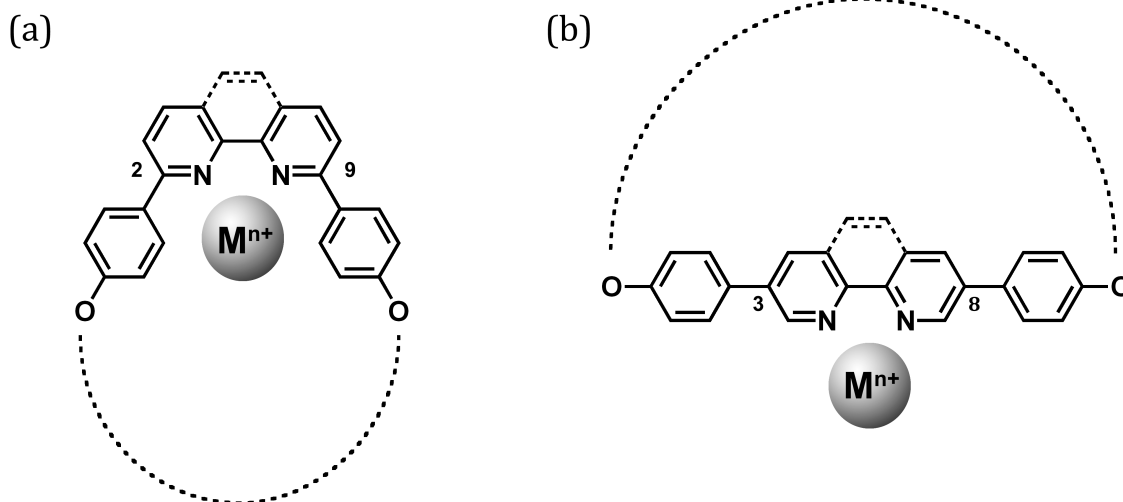


Figure 3. Représentations des ligands 2,9-dianisyle-1,10-phenanthroline et 3,8-dianisyle-1,10-phenanthroline.

Pour remplir ces conditions, nous avons pensé à des molécules hétérocycliques azotées proche des pyridines, les quinolines. La 3,3'-biisoquinoline (Figure 4) est non substituée en α de l'azote et les substituants placés aux positions 8 et 8' de la molécule forment le même angle de 60° que ceux des positions 2 et 9 dans la molécule de 2,9-dianisyle-1,10-phenanthroline (dap).

De plus, le site de coordination du ligand est moins encombré que dans le cas du dap. En effet, on passe d'une distance de 7 \AA entre les groupements anisyles portés par la phénanthroline à 11 \AA dans le cas de la biisoquinolines (Figure 4).^[3] Ainsi, la 8,8'-dianisyle-3,3'-biisoquinoline étant endotopique et non encombrée semble être le ligand approprié pour former un triple entrelacs. En outre, les groupements anisyles permettront de fonctionnaliser le ligand afin de le cycliser pour obtenir le [3]caténane.

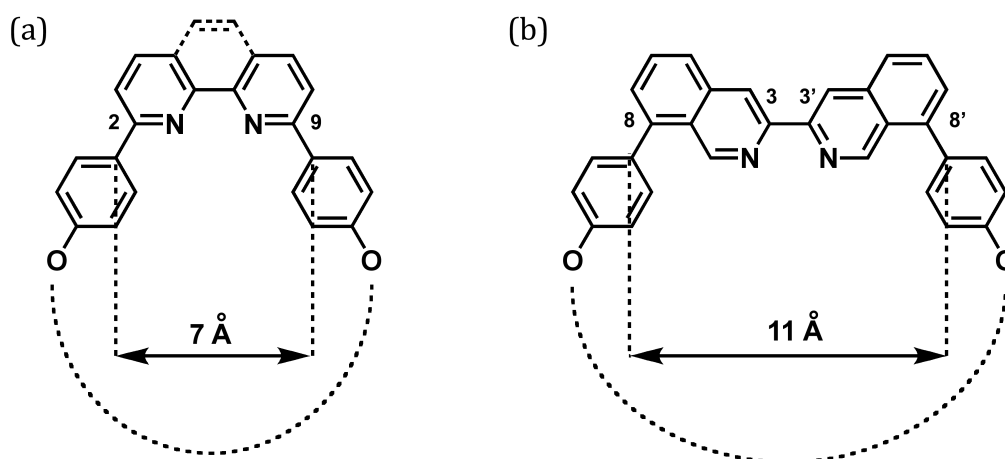


Figure 4. Représentations des ligands (a) 2,9-dianisyle-1,10-phenanthroline (dap) et (b) 8,8'-dianisyl-3,3'-biisoquinoline (dabiiq).

La synthèse de ce ligand a été développée au laboratoire par Fabien Durola et Oliver Wenger et compte cinq étapes à partir de la 2-bromobenzylamine. [3] Le rendement global de cette synthèse est de 35%. Il est très satisfaisant et permet de synthétiser la 8,8'-dianisyl-3,3'-biisoquinoline à l'échelle de plusieurs grammes. Le schéma de sa synthèse est présenté ci-dessous (Figure 5).

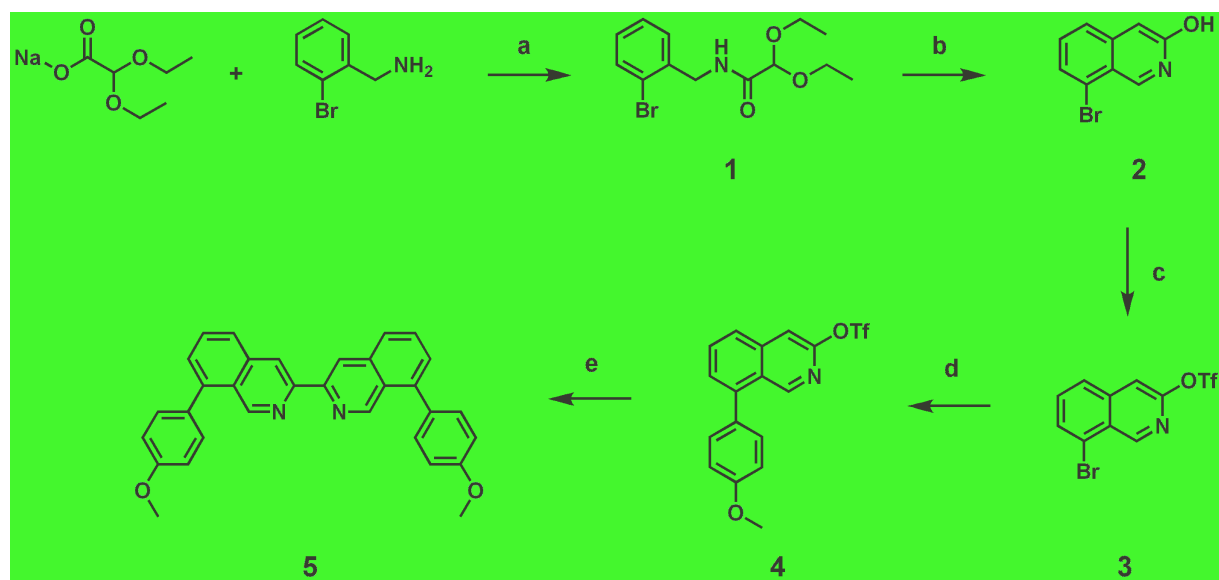


Figure 5. Synthèse de la dabiiq : a) SOCl_2 dans diéthyl éther, reflux 30 min. puis pyridine dans le toluène, 56%. b) H_2SO_4 concentré, 25 °C, 16 h, 100%. c) Tf_2O dans pyridine, 0 °C puis TA, 16 h, 95%. d) acide *p*-anisyleboronique, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{HP}(\text{tBu})_3\text{BF}_4$, DBU, KF dans THF, 25 °C, 2 h, 90%. e) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, Zn, KI dans DMF, 90 °C, 7 h, 80%.

Des complexes homoleptiques à géométrie octaédrique avec Fe(II) et Ru(II) ont été obtenus avec ce ligand (Figure 6). [4,5]

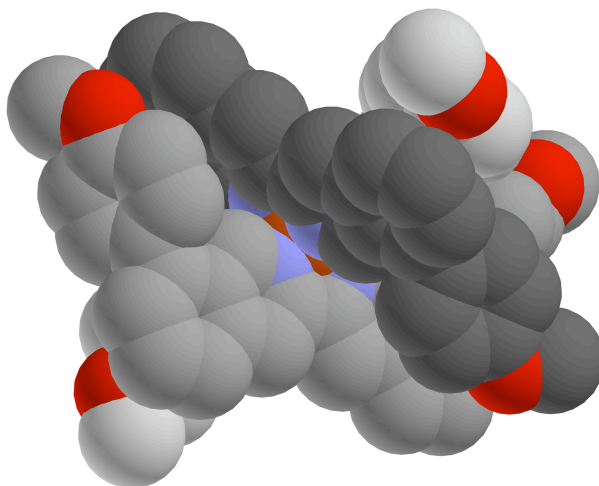


Figure 6. Structure du complexe $[Fe(dabiiq)_3]^{2+}[PF_6^-]_2$.

1.3- Tentatives de synthèse du [3]caténane par RCM

La formation de cet entrelacs à trois éléments permis d'envisager la synthèse d'un [3]caténane. Ce projet fut mené de F. Durola et O. Wenger. Leur stratégie fut de former d'abord un système constitué de trois ligands à base de dpbiiq fonctionnalisés avec des oléfines terminales autour d'un centre métallique octaédrique. La dernière étape effectuée sur un tel complexe consistait en une triple réaction de métathèse cyclisante (RCM). Malheureusement celle-ci aboutit à un mélange de divers complexes cyclisés, sans former le composé souhaité (Figure 7).

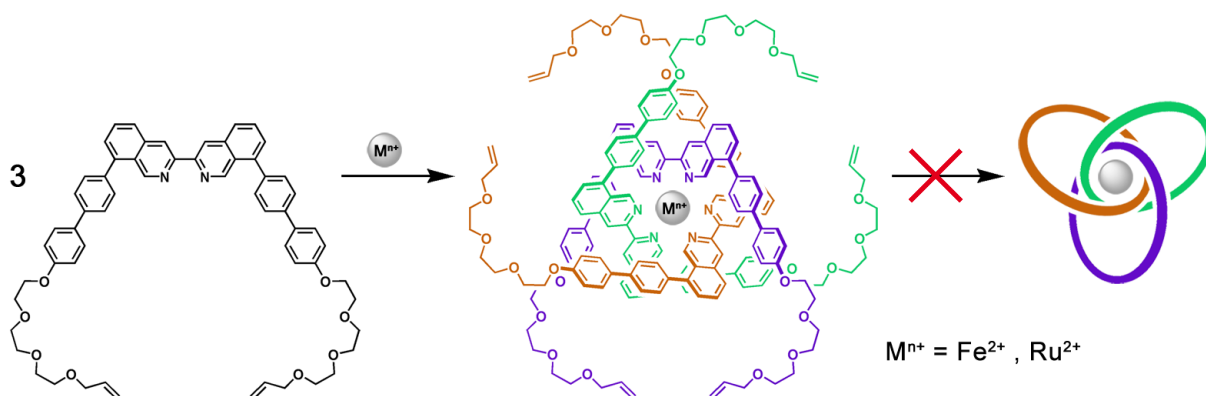


Figure 7. Tentatives de formation d'un [3]caténane par voie covalente.

1.4- Projet de synthèse du [3]caténane par coordination

Au regard des difficultés rencontrées avec la méthode de cyclisation par RCM, une autre stratégie a été choisie. Celle-ci suit le même principe jusqu'à la dernière étape, cependant la cyclisation ne sera plus réalisée par liaison covalente mais par coordination. Cette stratégie a déjà été adoptée il y a quelques années au travers d'une collaboration entre notre laboratoire et le groupe de M. Fujita à Tokyo. ^[6] C'est plus précisément C. O. Dietrich-Buchecker et B. Colasson qui se sont impliqués dans ce projet. Un ligand modélisé par M. Fujita avait été synthétisé à cet effet. Après une synthèse multiétape du ligand, le pré-caténane a été préparé avec Cu(I). L'étape finale a été la cyclisation par coordination des pyridines terminales à l'aide de (en)Pd(NO₃)₂ pour aboutir au [2]caténane désiré (Figure 8).

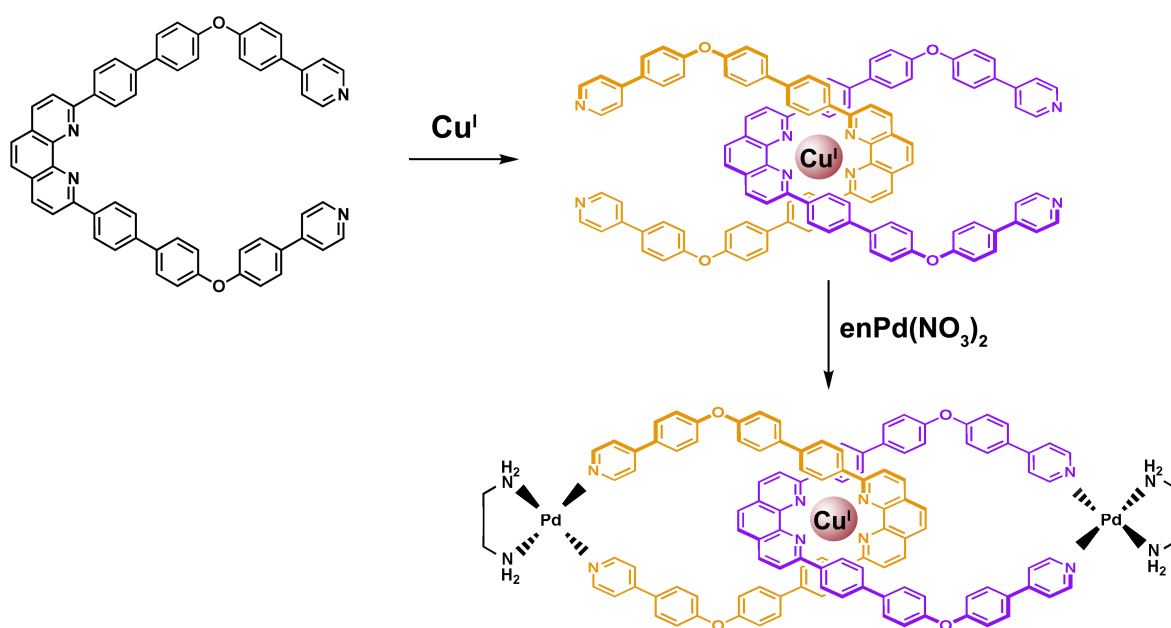


Figure 8. Synthèse d'un [2]caténane via une cyclisation par chimie de coordination.

Afin de réaliser la synthèse d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3, un nouveau ligand a été imaginé et modélisé en association avec le groupe de Makoto Fujita en s'inspirant de ce dernier exemple (Figure 9(a)).

Le nouveau chélate est à base de dpbiiq afin de permettre un triple entrelacs autour d'un centre métallique octaédrique. Il possède également des groupements pyridine terminaux autorisant une cyclisation par coordination avec $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$ (Figure 9(b)). De plus, une liaison éthyne est incorporée au ligand de façon à ce que la distance entre les pyridines terminales soit identique à celle existante dans le ligand à base de dpp.

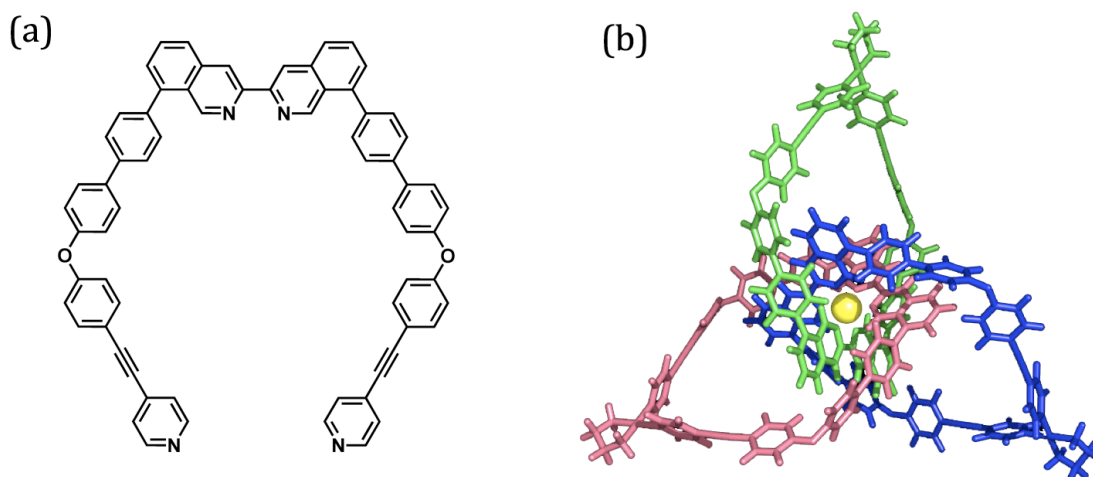


Figure 9. (a) Ligand cible à base de dpbiiq pour la synthèse du [3]caténane; (b) modélisation du [3]caténane à symétrie d'ordre 3 fermé par chimie de coordination.

2-Synthèse du ligand

2.1-Mise au point de la stratégie de synthèse

La stratégie choisie pour la synthèse du ligand est convergente avec d'un côté le fragment construit sur la dpbiiq et de l'autre la "jambe" de la molécule (Figure 10). La réaction clé de la synthèse est une double réaction de couplage de Suzuki entre la biisoquinoline fonctionnalisée avec deux triflates et la "jambe" fonctionnalisée avec un brome. Cette dernière partie de la molécule peut être préparée en 2 étapes à partir d'un produit commercial. La fragment construit sur la dpbiiq est préparée en 2 étapes à partir de la 8,8'-dihydroxyphényle-3,3'-biisoquinoline, elle même obtenue par déprotection de la dabiïq. Avant de commencer cette synthèse plusieurs grammes de dabiïq ont été synthétisés en suivant la procédure indiquée précédemment.

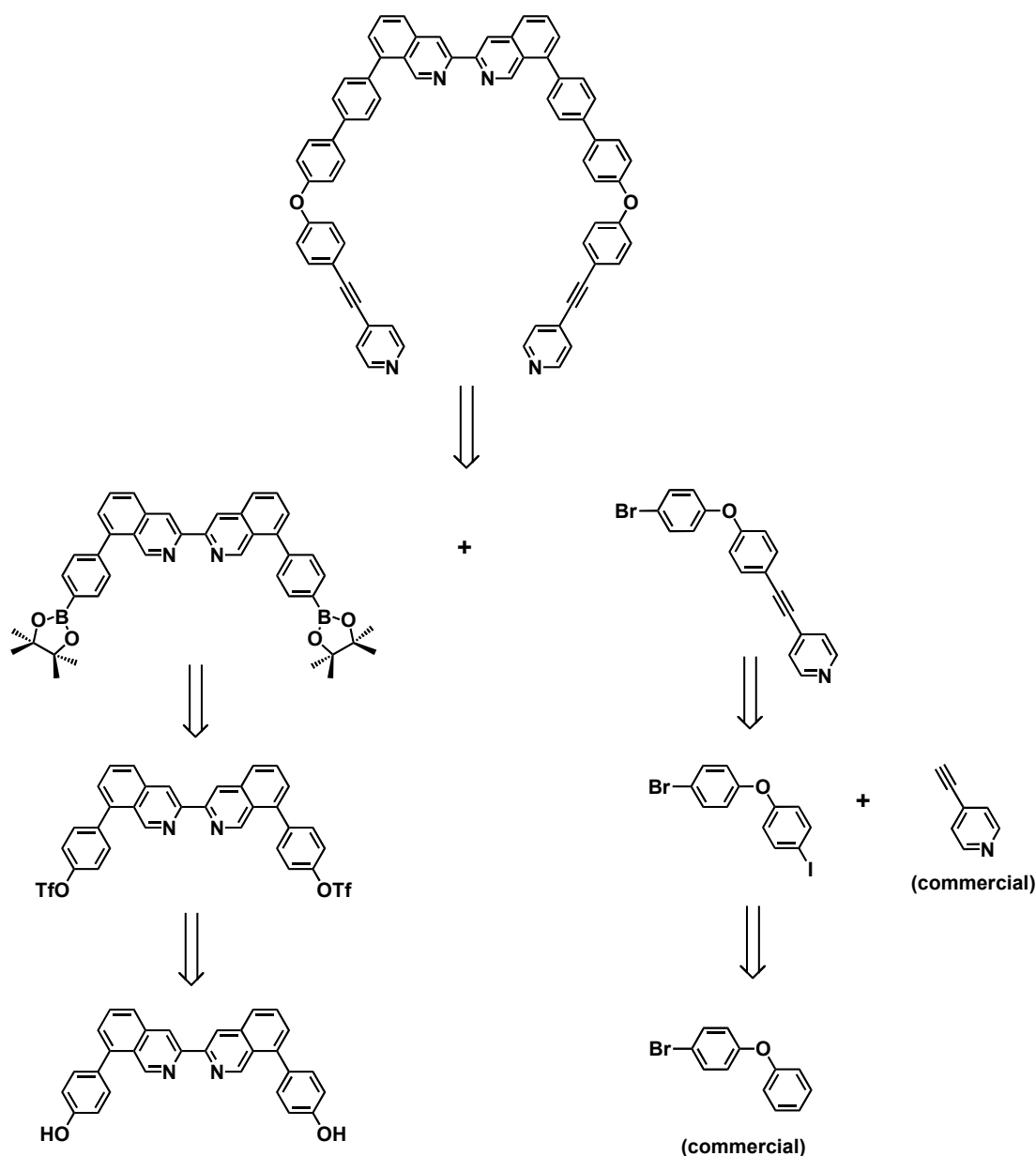


Figure 10. Stratégie de synthèse convergente du ligand cible.

2.2-Détail des étapes de synthèse

La première étape de la synthèse est la déprotection des groupement méthoxy du ligand dabiïq en groupements phénol avec du chlorure de pyridinium, à température élevée et au micro-onde. La molécule déprotégée est obtenue avec un très bon rendement de 98% (Figure 11).

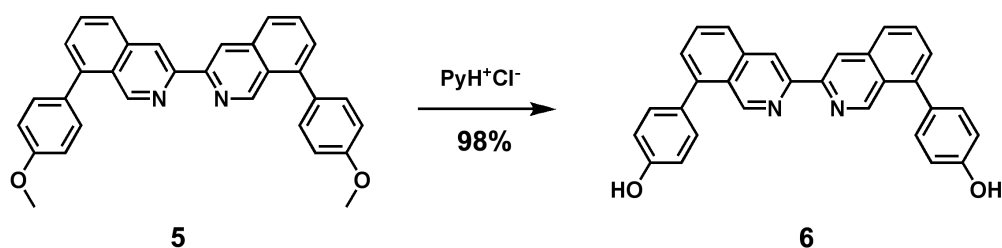


Figure 11. Déprotection des groupements méthoxy.

Dans une deuxième étape les deux fonctions phénol sont transformées en triflate par action de l'anhydride triflique dans la pyridine avec un rendement de 95% (Figure 12). Les fonctions triflate permettront par la suite des réactions de couplages de type Suzuki avec des catalyseurs au palladium.

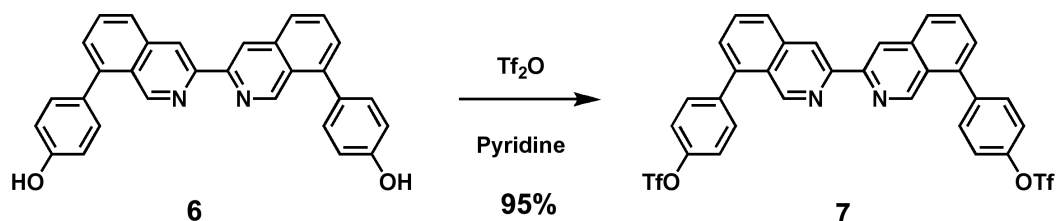


Figure 12. Formation des fonctions triflate.

Par ailleurs, le 4-bromophényl'éther, un produit commercial, est fonctionnalisé en position *para* des oxygènes afin de poursuivre la construction de la molécule dans cette direction. Une fonction iodure a été introduite sélectivement dans cette position par l'action de ICl dans l'acide acétique ^[6] conduisant au 4-bromo-4'-iodophényl'éther **8** (73%) (Figure 13).

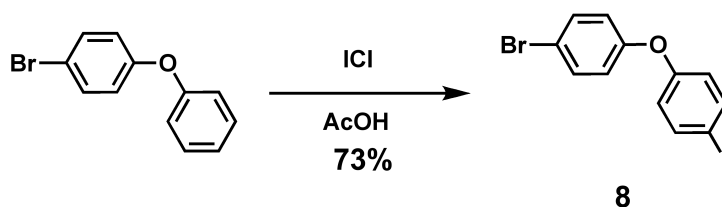


Figure 13. Fonctionnalisation du 4-bromophényl'éther en position *para* de l'oxygène.

La réaction de couplage de Sonogashira est extrêmement sélective en faveur de l'iode par rapport à d'autres dérivés bromés ou chlorés. Cette sélectivité nous permet de réaliser cette réaction avec un équivalent de 4-éthynylpyridine (produit commercial) et d'obtenir le composé **9** avec un rendement acceptable de 64% (Figure 14).

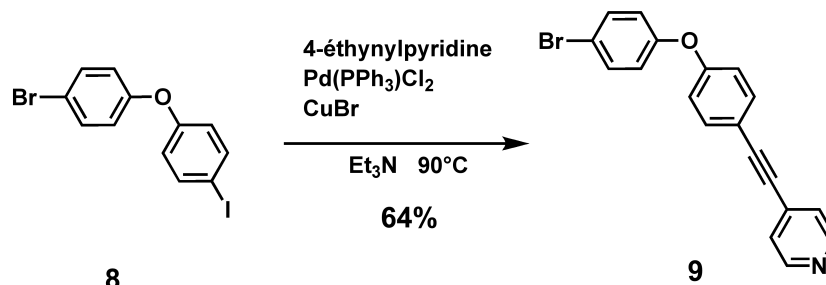


Figure 14. Couplage de Sonogashira et ajout de la liaison éthyne.

L'étape suivante consiste à coupler le dérivé **9** précédemment synthétisé à la biisoquinoline **7**. Plusieurs essais visant à substituer le brome du composé **9** par des fonctions ester ou acide boronique se sont révélés décevants. La solution fut de substituer les fonctions triflate de **7** par des fonctions esters boroniques à l'aide de bis(pinacolato)diborane (Figure 15). L'ester boronique **10** est obtenu mais ne peut être purifié en raison de sa trop faible stabilité sur support chromatographique.

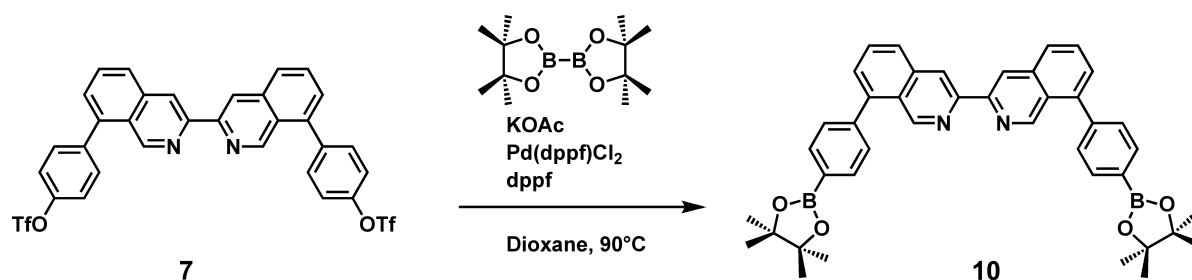


Figure 15. Formation des esters boroniques à partir de fonctions triflate.

Avec le diester boronique de la biisoquinoline **10** nous avons effectué une réaction de couplage de Suzuki dans des conditions classiques pour obtenir le ligand cible **11** avec un rendement de 42% sur les deux dernières étapes. Le rendement global est de 18% sur les 6 étapes à partir de la dabiq.

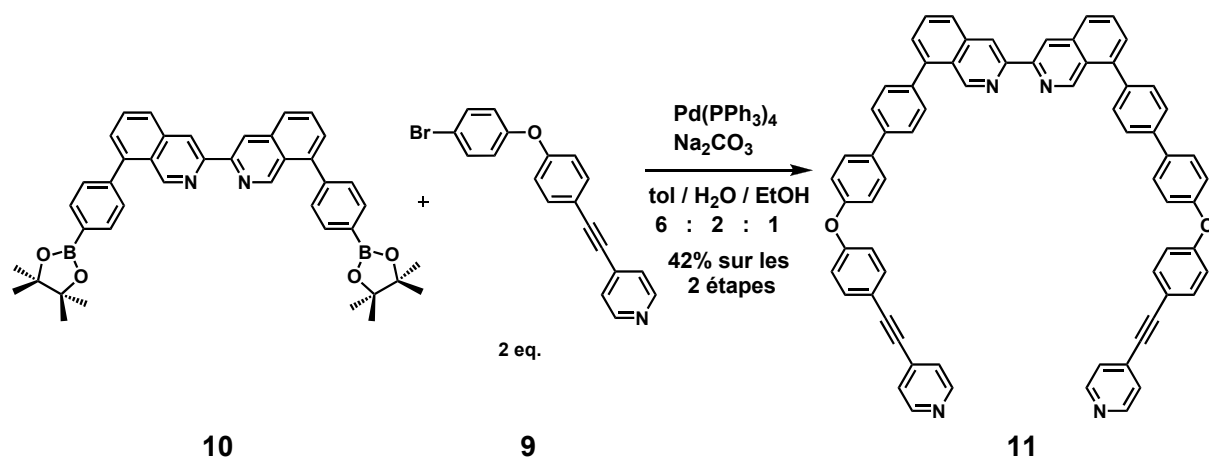


Figure 16. Double couplage de Suzuki conduisant à la formation du ligand cible **11**.

3-Chimie de coordination du ligand

3.1-Préparation de complexes homoleptiques

La chimie de coordination du ligand **11** a été étudiée avec plusieurs métaux de transition à géométrie octaédrique. Les premiers tests ont été réalisés avec des complexes de ruthénium(II) tels que $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ et $\text{Ru}(\text{dmsO})_6$ mais malheureusement le produit obtenu est un solide rouge sombre insoluble. Ce solide est probablement un produit de polymérisation entre le ruthénium et les différents noyaux pyridiniques présents dans le ligand. Nous avons alors utilisé un métal plus labile afin de complexer uniquement la partie biisoquinoline (biiq) et non les pyridines terminales afin d'obtenir un produit thermodynamique et non pas cinétique comme nous supposons être le cas avec le ruthénium(II).

Un complexe à base de fer(II) a été préparé avec $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Plusieurs essais ont été nécessaires pour complexer le ligand, car celui-ci est insoluble dans la plupart des solvants. Finalement, le chloroforme a été utilisé pour dissoudre à chaud le ligand, et une fois celui-ci totalement dissout, une solution du sel de fer(II) dans l'acétonitrile a été ajoutée entraînant la coloration de la solution en rouge orangé, caractéristique des complexes de fer à base de biiq. ^[5] Après purification sur colonne et échange de contre-anion (BF_4^- à PF_6^-), le produit $[\mathbf{12}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$ est obtenu avec un très bon rendement de

97%. Le spectre de masse ES-MS et les spectres RMN ^1H 1D et 2D sont compatibles avec la structure proposée du complexe de Fe(II) (Figure 17).

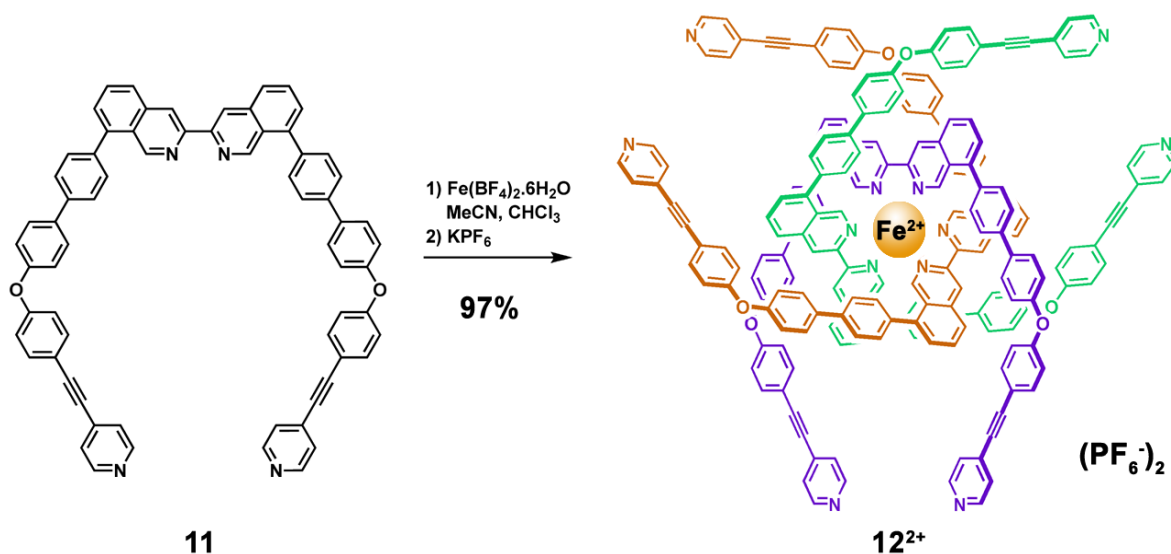


Figure 17. Formation du complexe de Fe(II) $[\mathbf{12}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$.

Le fer(II) étant un cation labile, il semblait intéressant de synthétiser un tel complexe avec un métal de labilité intermédiaire, les essais avec le ruthénium(II) ayant échoué. Le cobalt nous a semblé être un bon compromis, car sous la forme de cobalt(II) ce cation est labile et permet de former le complexe homoleptique. Il est possible alors d'oxyder le cobalt(II) en cobalt(III) pour obtenir un cation relativement inerte.

La marche à suivre est similaire à la réaction de complexation au fer(II). Tout d'abord le ligand **11** est dissout dans le chloroforme à chaud, puis une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile est ajoutée. Il en résulte une coloration jaune de la solution correspondant au complexe de cobalt(II) homoleptique. L'étape d'oxydation est réalisée par l'ajout d'une solution de $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot (\text{NH}_4)_2$ dans l'acétonitrile. La formation d'un précipité orange, correspondant au complexe homoleptique de cobalt(III) $[\mathbf{13}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$ est obtenu avec un rendement de 82% après échange de contre anion et purification sur colonne (Figure 18). Là aussi la formation du complexe est confirmée par spectrométrie de masse ES-MS.

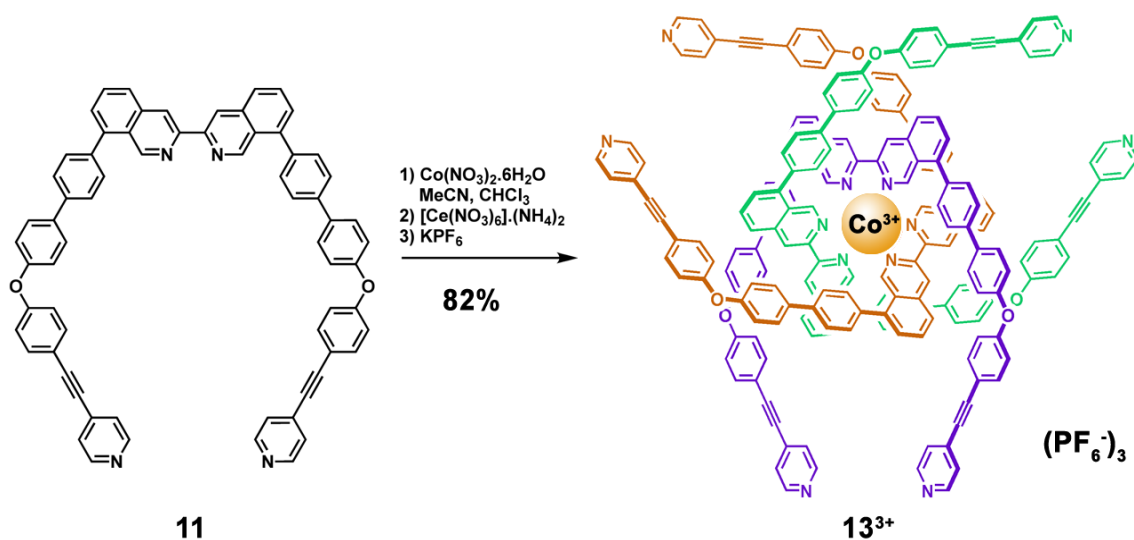


Figure 18. Formation du complexe de Co(III) $[\mathbf{13}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$.

Les spectres RMN ^1H 1D et 2D (COSY et ROESY) des complexes homoleptiques de Fe(II) et Co(III) sont compatibles avec les structures de $[\mathbf{12}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$ et $[\mathbf{13}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$ postulées. Les impuretés présentes sur le spectre du complexe de cobalt (III) seraient dues à la présence d'une faible quantité de cobalt (II) non oxydé.

3.2-Caractérisation par spectroscopie RMN du ligand et des complexes

Les spectres RMN ^1H du ligand libre **11** et des deux complexes $[\mathbf{12}^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$ et $[\mathbf{13}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$ est particulièrement démonstrative (Figure 18). En effet, certains protons ont approximativement le même déplacement chimique dans le ligand libre et dans la molécule complexée alors que d'autres sont fortement blindés. Il s'agit des protons qui se situent dans les cônes de blindage créés par les courants de cycles des groupements phényles du complexe.

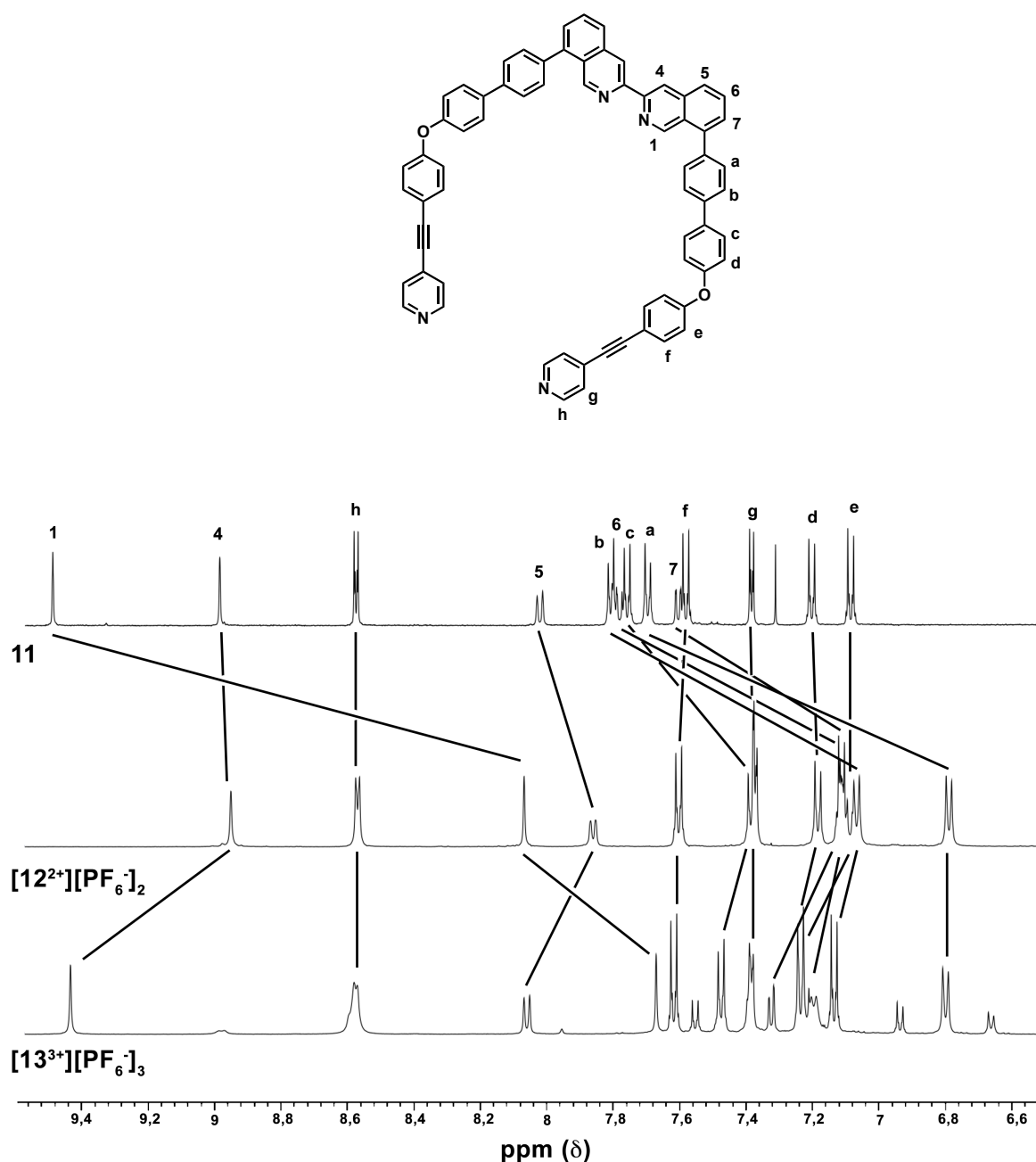


Figure 19. Agrandissements des spectres RMN de **11**, [12²⁺][PF₆⁻]₂ et [13³⁺][PF₆⁻]₃.

Nous constatons que tous les protons situés à proximité du métal, au centre de l'entrelacs, sont les plus blindés et donc les plus affectés par les courants de cycle. Par ailleurs, plus la distance entre le proton et le centre de l'entrelacs augmente, plus le blindage diminue. Par exemple le proton H1 en position α de l'atome d'azote de la bisquinoline subit un déplacement chimique d'environ 1.5 ppm, alors qu'il est respectivement de 0.9, 0.8 et 0.35 ppm pour les protons Ha, Hb et Hc et qu'il disparaît pour les protons les plus éloignés du centre Hd, He, Hf et Hg.

3.3-Chimie de coordination utilisant le palladium(II)

en collaboration avec le groupe du Prof. M. Fujita et travail réalisé à Tokyo

Les complexes homoleptiques de Fe(II) et Co(III) étant obtenus, la cyclisation de chacun des ligands par coordination au Pd(II) a été entreprise afin d'obtenir le [3]caténane de symétrie d'ordre 3. Expérimentalement, les complexes ont été mis en solution dans le DMSO-d₆, puis un complexe de Pd(II) dont deux positions *cis* sont protégées (palladium bis-(éthylène diamine) bis-nitrate) est ajouté. Le produit brut de la réaction a été analysé par RMN ¹H et il est apparu que plusieurs espèces étaient formées. Ces espèces peuvent correspondre à différentes possibilités de complexer le palladium avec les pyridines terminales des différents ligands.

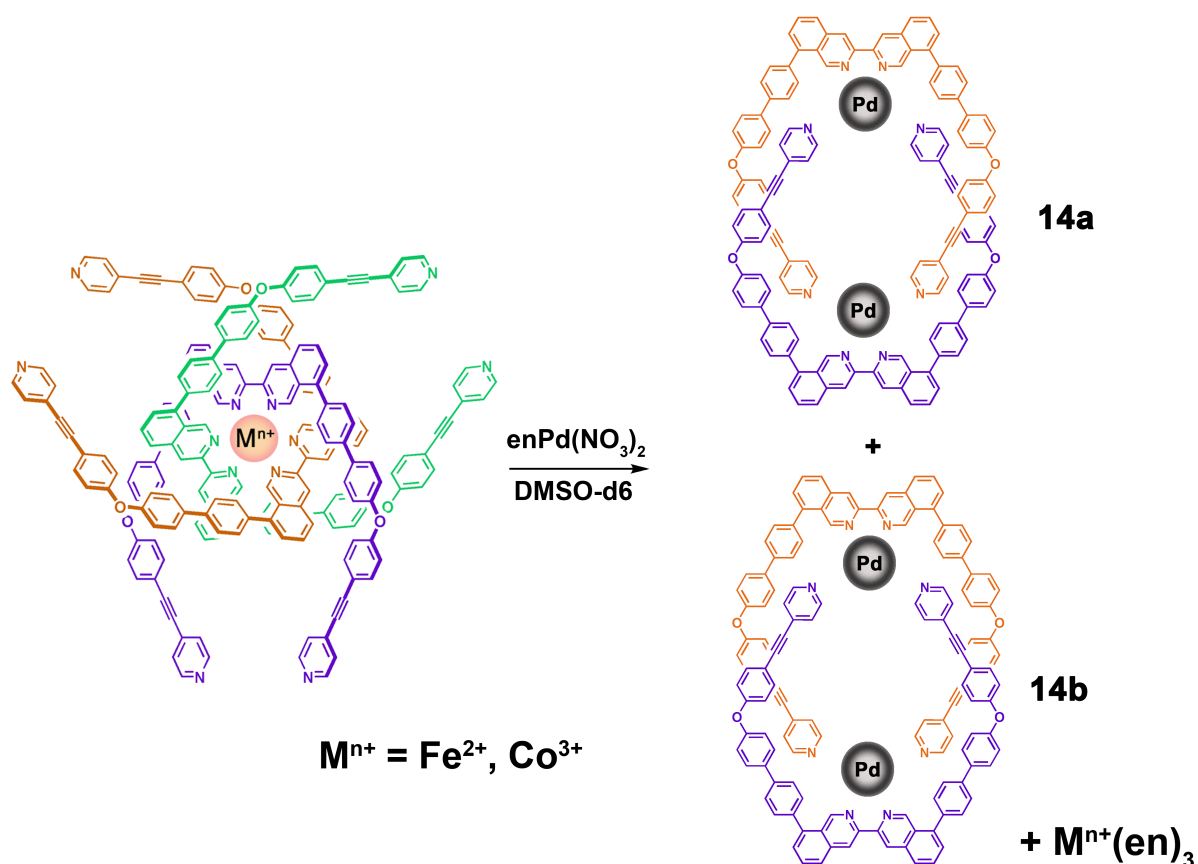


Figure 20. Obtention des dimères 14a et 14b.

Le mélange réactionnel a alors été chauffé à 80 °C afin de favoriser la formation de l'espèce thermodynamiquement la plus stable que l'on pensait être le [3]caténane de symétrie d'ordre 3. Il s'est avéré malheureusement que les espèces formées ont été les complexes **14a** et **14b** dimères de stœchiométrie métal/ligand 2:2 ainsi que le complexe $M(\text{tris}(\text{éthylènediamine}))^{n+}$ (avec $M=\text{Fe(II)}$ ou Co(III)) (Figure 19). Cette dernière espèce, extrêmement stable, est sans doute le puits thermodynamique de la réaction et entraîne la décomplexation du Fe(II) ou du Co(III) trop labiles.

3.4-Conclusion

Contrairement à nos attentes, la complexation au palladium(II) n'a pas formé quantitativement l'espèce souhaitée. La formation à température ambiante de plusieurs espèces secondaires a nécessité de chauffer le mélange afin de faciliter la formation du produit thermodynamique de la réaction. La nature réversible des liaisons Pd-N à température élevée avec un métal central relativement labile démontre que l'effet *template* utilisé dans notre stratégie de synthèse disparaît totalement au profit d'un phénomène d'"auto-assemblage" [7] conduisant aux molécules thermodynamiquement les plus stables. Le [3]caténane de symétrie d'ordre 3 n'en fait malheureusement pas partie. De plus, tous les tests de complexation avec le ruthénium(II) ayant échoué, ce projet a été abandonné au profit de la synthèse d'autres molécules topologiquement attrayantes.

References

- [1] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Nature* **2004**, *304*, 1308-1312.
- [2] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045.
- [3] F. Durola, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Chem. Commun.* **2006**, 171-173.
- [4] F. Durola, L. Russo, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8749-8753.
- [5] F. Durola, D. Hanss, P. Roesel, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 125-135.
- [6] C. O. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, Neri Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5717-5725.
- [7] M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53-61.

Synthèses de complexes fondés sur des dérivés d'isoquinoline

1-Synthèse d'un pseudo-[3]rotaxane

1.1-Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'étape de fermeture des cycles par coordination sur les complexes homoleptiques $[12^{2+}][PF_6^-]_2$ et $[12^{3+}][PF_6^-]_3$ ne donnait pas les résultats espérés. Il a paru intéressant d'essayer de remplacer un des trois ligands acycliques par un macrocycle, afin de réduire le nombre de produits possibles. Le fer(II), s'étant avéré trop labile, le cobalt(II) a été choisi pour préparer ce nouvel entrelacs. Celui-ci pourra alors être oxydé en cobalt(III) après formation de cet entrelacs afin d'obtenir un complexe plus stable (métal central moins labile).

Le principe de cette synthèse est l'enfilage de deux ligands à travers un macrocycle coordonné à un atome de Co(II). La première étape consiste à choisir un macrocycle à base de dpbiiq dont la circonférence interne est suffisamment grande pour permettre d'y enfiler deux ligands **11**. Des macrocycles à base de dpbiiq et comportant respectivement 39 et 41 atomes dans leurs circonférence interne ont déjà été synthétisés. ^[1] Des études récentes réalisées au LCOM ont montré que le macrocycle à 41 atomes était assez large pour que deux ligands à base de dpbiiq soient enfilés, ^[2] c'est donc ce macrocycle qui a été retenu.

La stratégie à adopter pour ce double enfilage est identique à celle utilisée de manière classique pour les enfilages simples au laboratoire, ^[3] par contre dans ce cas précis, un composant supplémentaire est mis en jeu (Figure 1(a)). Ainsi, pour un enfilage classique au cuivre(I), un double entrelacs est obtenu, alors qu'un triple entrelacs est obtenu *via* un double enfilage au cobalt(II) ou avec un autre centre métallique octaédrique (Figure 1(b)).

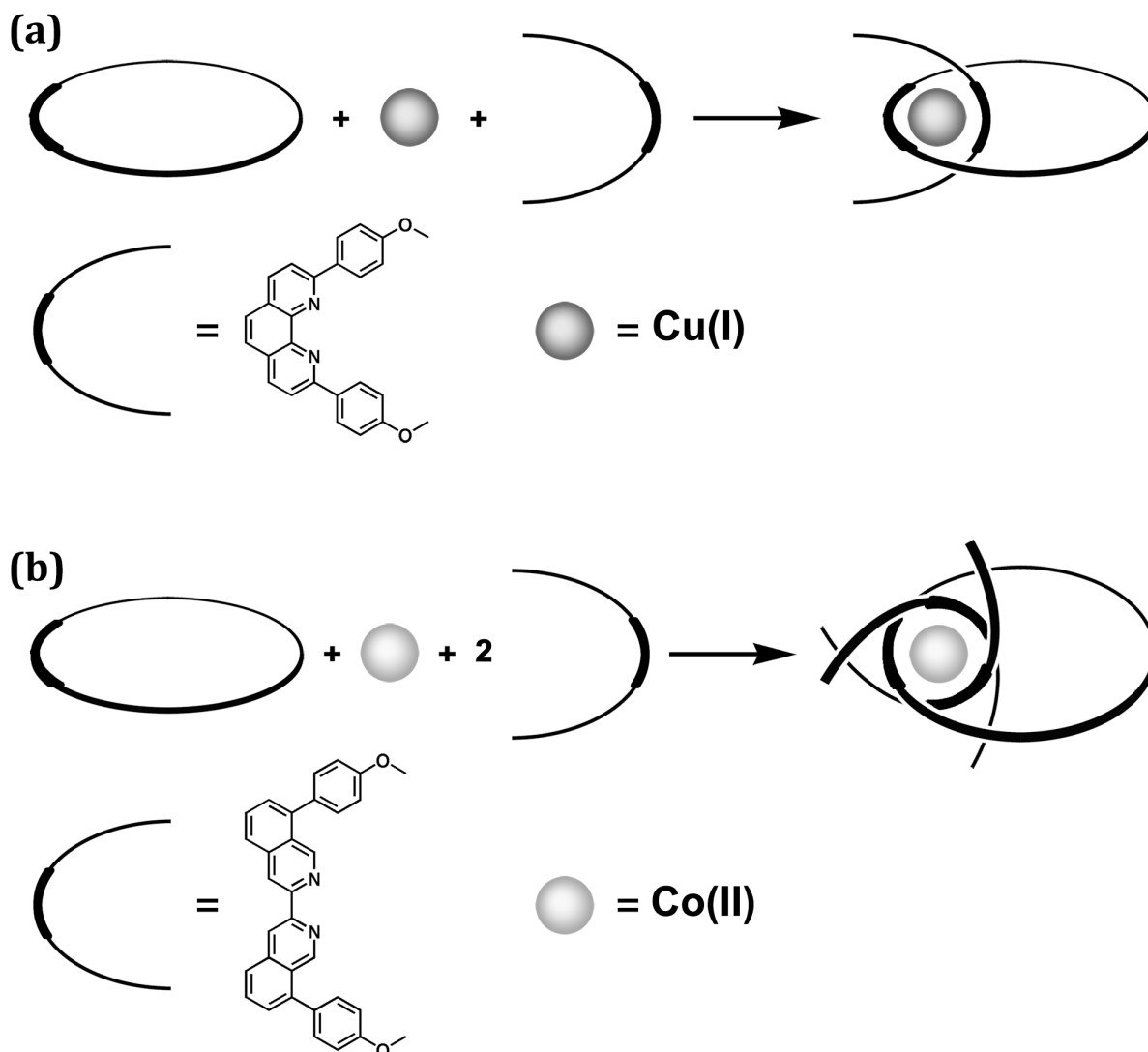


Figure 1. Schéma représentant le principe des réactions d'enfilage : (a) réaction de simple enfilage au cuivre(I) menant à un pseudo-[2]rotaxane et (b) réaction de double enfilage au cobalt(II) menant à un pseudo-[3]rotaxane.

1.2-Synthèse du macrocycle

La synthèse du macrocycle a été décrite dans la littérature. ^[1] Elle compte 3 étapes à partir du bisphénol-A commercial et du dérivé diphénol de la biisoquinoline **6** (Figure 2). La première étape est une double substitution nucléophile sur le bisphénol-A avec le 2-(2-chloroéthoxy)éthanol afin de le prolonger par 2 chaînes éthylène glycol. Le produit **15** est obtenu avec un rendement très moyen de 40%. Ensuite la substitution

des deux fonctions alcools par des bromes se fait en deux étapes. La première est une activation des alcools par des fonctions mésylates par ajout de chlorure de mésyle à 0 °C. Après une extraction en phase aqueuse afin de se débarrasser des ions chlorures, le produit brut est dissout dans l'acétone, un excès de bromure de lithium est ajouté et la réaction est portée à ébullition pendant 16 heures. Le dérivé dibromé **16** est obtenu après chromatographie avec un bon rendement (82%). La dernière étape est une double réaction de Williamson dans des conditions de haute dilution entre le produit dibromé **16** et le dérivé diphenol de la biisoquinoline **6** en présence de carbonate de césium à 65 °C dans le DMF anhydre. Après plusieurs chromatographies sur colonnes, le macrocycle **17** est obtenu avec un rendement de 62%.

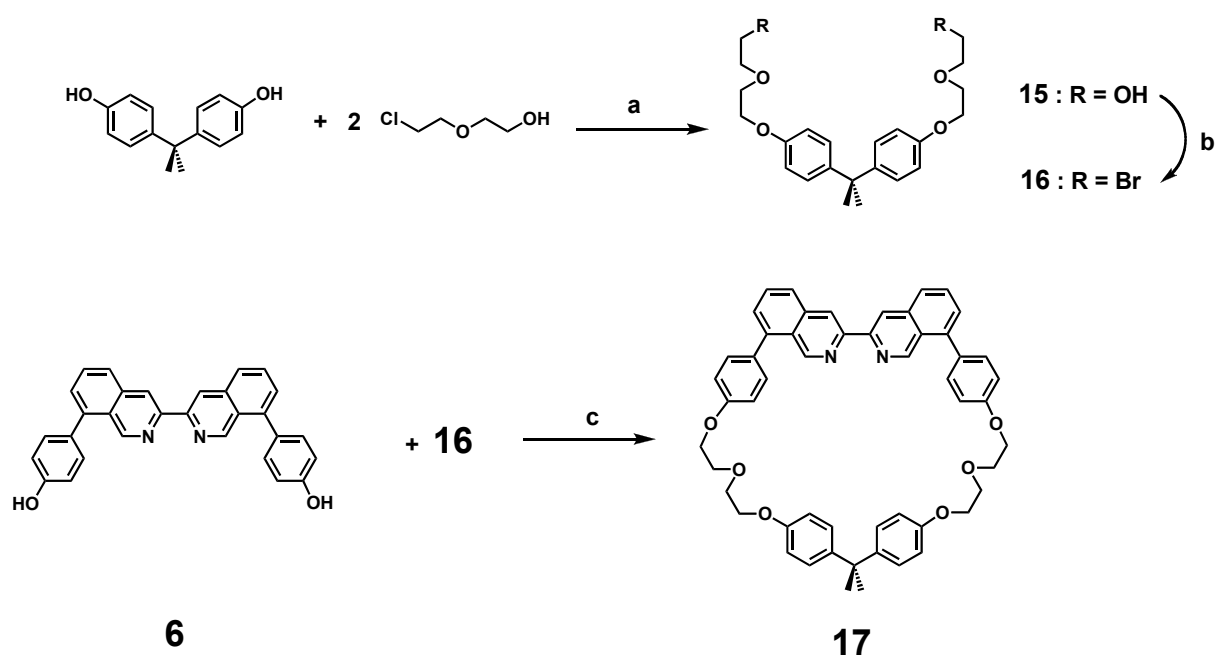


Figure 2. Synthèse du macrocycle **17**. a) Cs_2CO_3 dans DMF, 60 °C, 16 h, 40%. b) MsCl , Et_3N dans CH_2Cl_2 , 0 °C, 4 h puis LiBr dans acétone, reflux, 16 h, 82%. c) Cs_2CO_3 dans DMF (haute dilution), 65 °C, 80 h, 62%.

1.3-Synthèse du pseudo-[3]rotaxane

La réaction de double enfilage avec le ligand **11** précédemment synthétisé a été effectuée (Figure 3).

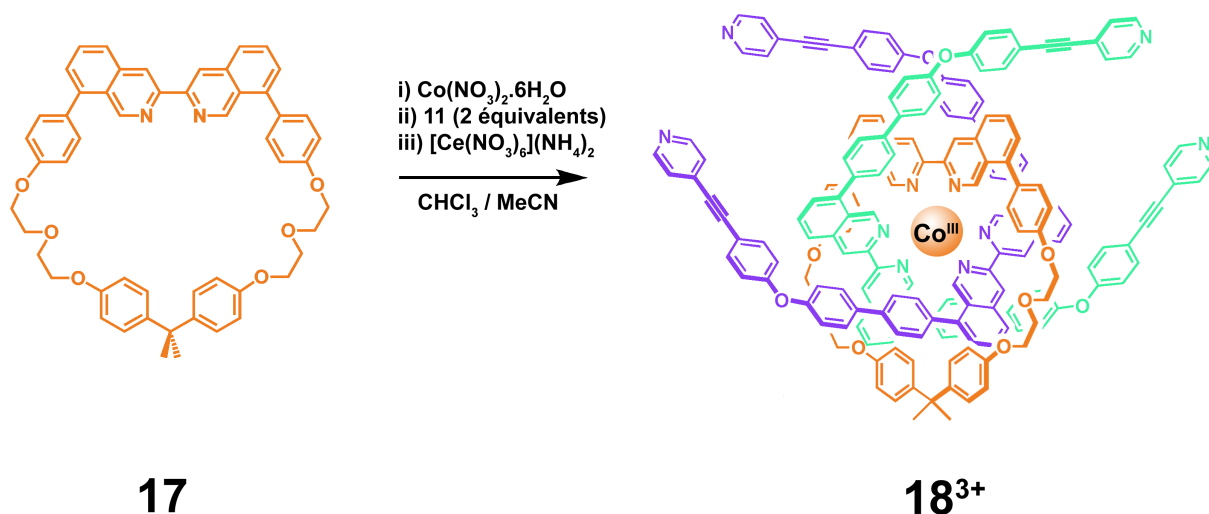


Figure 3. Réaction de double enfilage au cobalt menant à la formation de $[\mathbf{18}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$

Cette réaction de complexation se fait en trois étapes. La première est la complexation du macrocycle **17** avec le cobalt(II). Le macrocycle est tout d'abord solubilisé dans le chloroforme, puis une solution de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile est ajoutée. On obtient ainsi une solution jaune clair correspondant au complexe comportant une molécule de macrocycle, un atome de $\text{Co}(\text{II})$, et des molécules d'eau ou d'acétonitrile. Après 30 minutes d'agitation, une solution du ligand **11** dans le chloroforme est ajoutée provoquant l'apparition d'une couleur jaune-orange. La dernière étape est l'oxydation du $\text{Co}(\text{II})$ en $\text{Co}(\text{III})$ en utilisant $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot (\text{NH}_4)_2$ (appelé CAN de manière abrégée pour Cerium Ammonium Nitrate) comme oxydant. Une fois ce dernier ajouté, un précipité orange est formé. Les solvants sont ensuite évaporés et le produit est solubilisé dans un mélange $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ 5:2 et une solution saturée de KPF_6 est ajoutée afin de réaliser l'échange du contre-anion. Après une purification par chromatographie sur colonne de silice, avec comme éluant, un mélange de solvants adapté au complexe de cobalt trivalent obtenu (acétone/eau/solution saturée de KNO_3 70:5:0.3), puis un nouvel échange de contre-anion, le produit pur $[\mathbf{18}^{3+}][\text{PF}_6^-]_3$ est obtenu avec un rendement de 75%.

1.4- Caractérisation par spectroscopie RMN ^1H

L'identité du produit a pu être confirmée par spectrométrie de masse et par spectroscopie RMN ^1H de façon à attribuer les signaux dus aux différents protons du complexe (Figure 4).

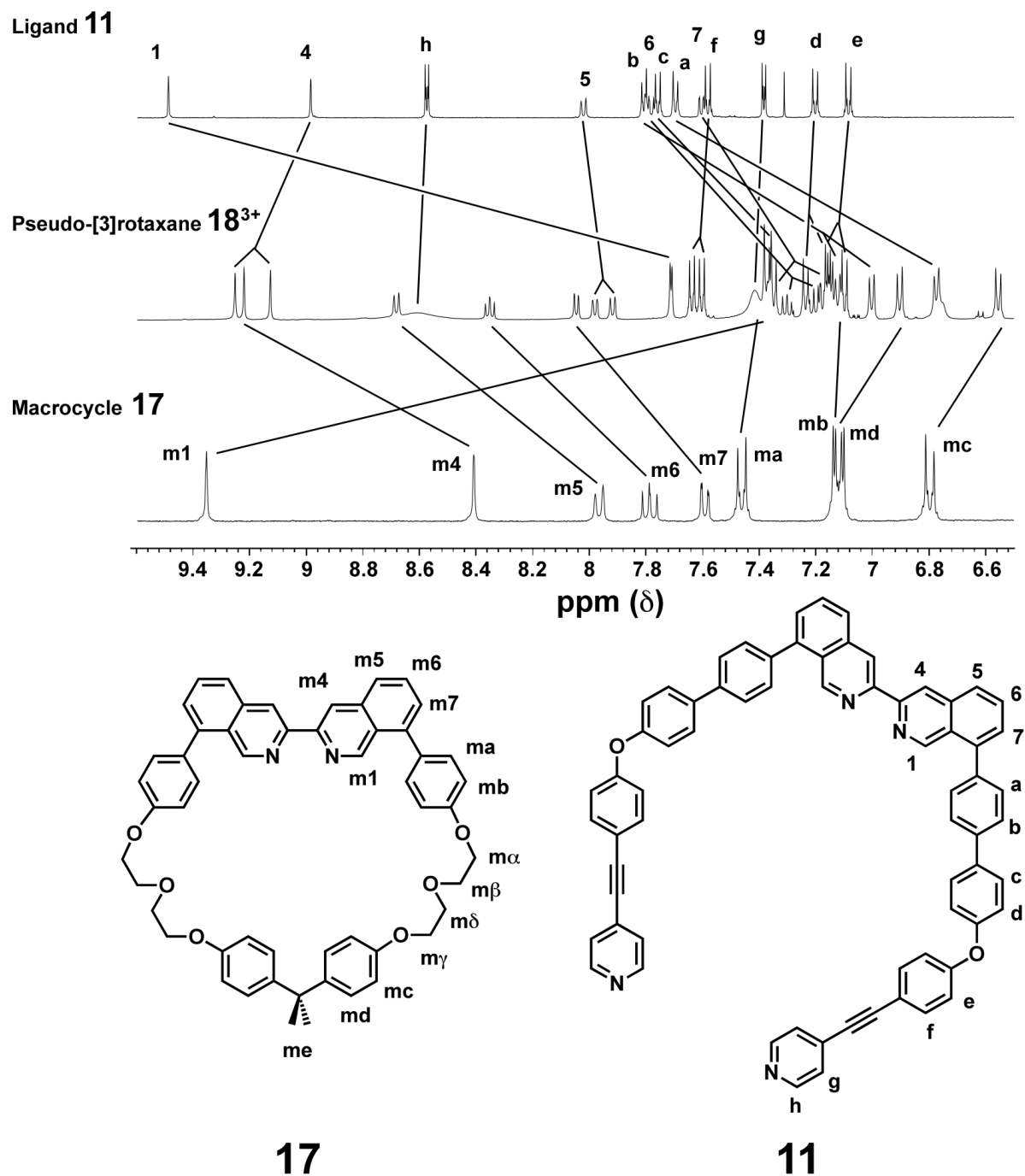


Figure 4. Spectres RMN ^1H et indexation des protons du pseudo-[3]rotaxane 18^{3+} et de ses précurseurs organiques, le ligand acyclique **11** et le macrocycle **17**.

Notons que chacun des signaux est dédoublé, cela étant du au fait que les ligands perdent leur symétrie une fois enfilés à travers le macrocycle. En effet, une fois le complexe formé, une moitié de la molécule se retrouve à proximité de l'unité biisoquinoline du macrocycle alors que l'autre fait face au fragment issu du bisphénol-A et subit ainsi moins d'effets liés aux cônes de blindages.

Remarquons également, comme dans le cas des complexes homoleptiques de Fe(II) et de Co(III) réalisés précédemment avec le même ligand, que des blindages importants interviennent une fois le complexe formé. En ce qui concerne les ligands acycliques de l'entrelacs, les protons 1, 6, 7, a, b et c sont très fortement blindés, ce qui signifie qu'ils se trouvent dans les cônes de blindages des noyaux aromatiques des autres molécules composant l'entrelacs. Ceci est bien en accord avec la structure postulée.

Les protons 4 et 5, situés dans le "dos" de l'unité biisoquinoline ne sont pas affectés par les courants de cycles, et leurs signaux ne subissent donc pas de variation importante de déplacement chimique. En outre, les signaux des protons d, e, f, g et h ne sont pas déplacés car ils sont assez éloignés du centre métallique pour ne pas se trouver dans les différents cônes de blindages. Notons également un élargissement du signal du proton h et dans une moindre mesure celui du proton g. Cet élargissement pourrait provenir de traces de cobalt(II) libre (Co^{2+} : centre paramagnétique) dans la solution même après oxydation au CAN. En effet ce métal labile peut alors se coordiner et se décoordiner aux pyridines terminales du ligand provoquant ainsi une réaction d'échange lent pendant l'acquisition du spectre et un élargissement important des signaux.

Concernant le macrocycle, les protons les plus blindés sont m1, mc et md. Les protons ma et mb ne subissent pas de blindage important. Enfin, les protons m4, m5, m6 et m7 sont très fortement déblindés, ceci étant lié d'une part à leur éloignement des différents cônes de blindage et d'autre part à la proximité du centre métallique Co(III) électro-attracteur.

1.5-Conclusions et perspectives

La synthèse d'un complexe de cobalt(III) consistant en un double enfilage de deux ligands à travers un macrocycle ayant été réalisée avec succès, plusieurs possibilités s'offraient à nous.

A partir de ce nouveau complexe, nous pourrions, en ajoutant des bouchons à l'extrémité de chacun des ligands, former un [3]rotaxane. L'utilisation de porphyrines comme bouchons semble être une bonne alternative étant donné la présence des pyridines terminales sur les ligands (Figure 5). [4]

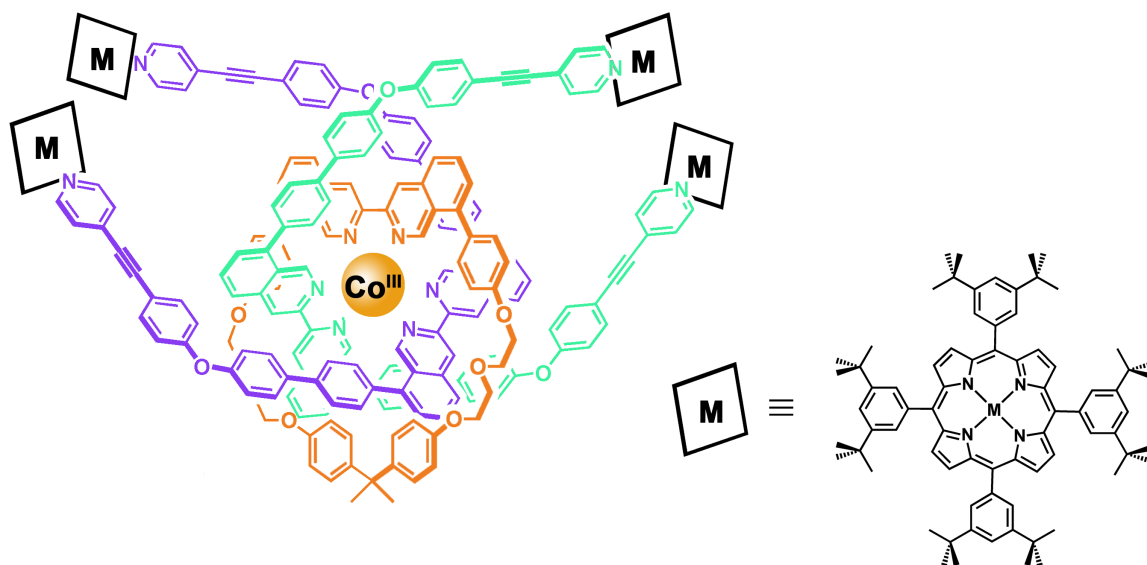


Figure 5. Représentation d'un [3]rotaxane qui serait obtenu à partir de $[18^{3+}][PF_6]_3$ après l'ajout de bouchons porphyriniques ($M = Ru, Zn, \dots$).

L'autre possibilité était la formation d'un [3]caténane par coordination d'un complexe de palladium(II) judicieusement choisi (Figure 6). [5]

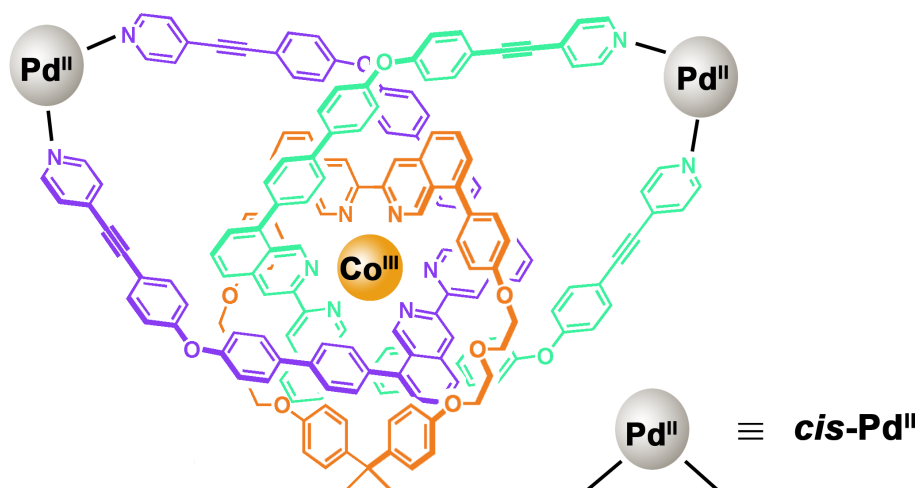


Figure 6. Représentation d'un [3]caténane qui serait obtenu par coordination d'un complexe de palladium(II) adéquat au complexe $[18^{3+}][PF_6^-]_3$.

Bien que les premiers résultats avec des porphyrines de ruthénium dans le premier cas et le complexe $(en)Pd(NO_3)_2$ dans le second cas n'ont pas donné de résultats satisfaisants, d'autres porphyrines ou complexes de palladium restent encore à tester. Par exemple, une porphyrine avec un métal moins inerte que le Ru^{II} , comme le zinc pourrait être utilisée. L'utilisation d'une porphyrine, dont les substituants aux positions *meso* seraient moins encombrés, est également à considérer. Nous pourrions également envisager l'utilisation de complexes de Pd^{II} contenant des phosphines et non des amines, celles-ci pouvant former des complexes thermodynamiquement stables avec le métal central.

2-Complexes de Pd(II) à base de dabi iq

2.1-Synthèse d'un complexe de Pd(II) à base de dabi iq

L'obtention inattendue des complexes dimères de palladium comprenant deux ligands et deux atomes de palladium(II) **14a** et **14b** dans le chapitre précédent a conduit à nous interroger sur la géométrie des complexes de Pd(II). Des études ont été menées sur la 3,3'-biisoquinoline non substituée en positions 8 et 8' avec des complexes de

platine et ont démontré que la géométrie de coordination pouvait se déformer. [4] Serait-il dès lors possible d'obtenir des entrelacs avec un complexe de palladium(II) comportant deux ligands dérivés de la dpbiq (Figure 7). L'utilisation de tels complexes pourrait en effet conduire à la formation de nouveau caténanes.

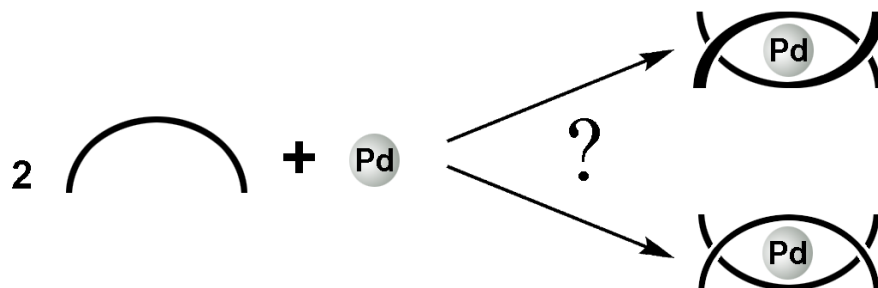


Figure 7. Représentation des deux complexes pouvant être obtenus par complexation du palladium(II) à deux ligands dérivés de la dpbiq.

La synthèse d'un tel complexe se fait très simplement à partir de la 8,8'-dianisyle-3,3'-biisoquinoline **5** précédemment synthétisée à l'échelle de plusieurs grammes (Figure 8).

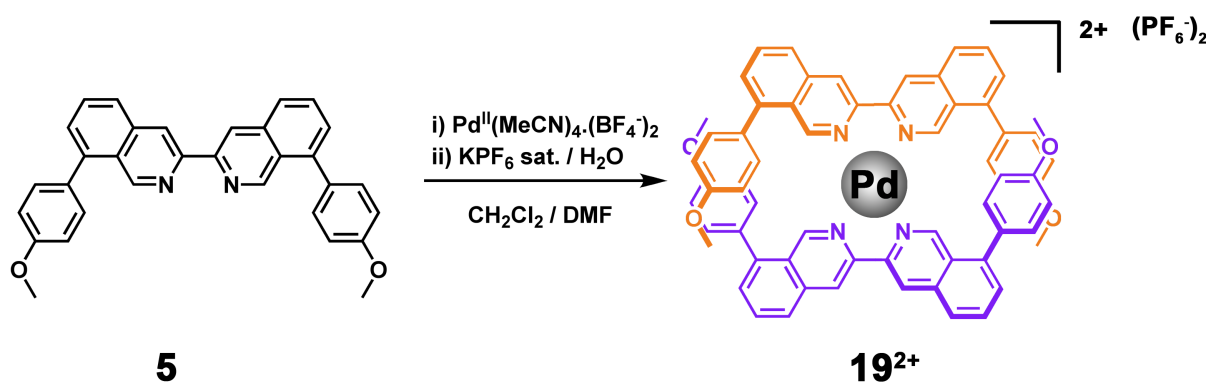


Figure 8. Synthèse du complexe de Pd(II) $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$ à partir de dabiq.

Le ligand dabiq **5** est d'abord solubilisée dans le dichlorométhane, puis une solution de $Pd(MeCN)_4.(BF_4^-)_2$ dans le DMF est ajoutée sous argon, provoquant immédiatement une coloration jaune de la solution. Après deux heures d'agitation à température ambiante, un précipité jaune correspondant au complexe attendu s'est

formé. On obtient après purification par lavages successifs au dichlorométhane, puis après un échange de contre-anion le complexe $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$ avec un rendement de 56%. Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther diisopropylique dans l'acétonitrile. La structure RX de $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$ est représentée sur la Figure 9.

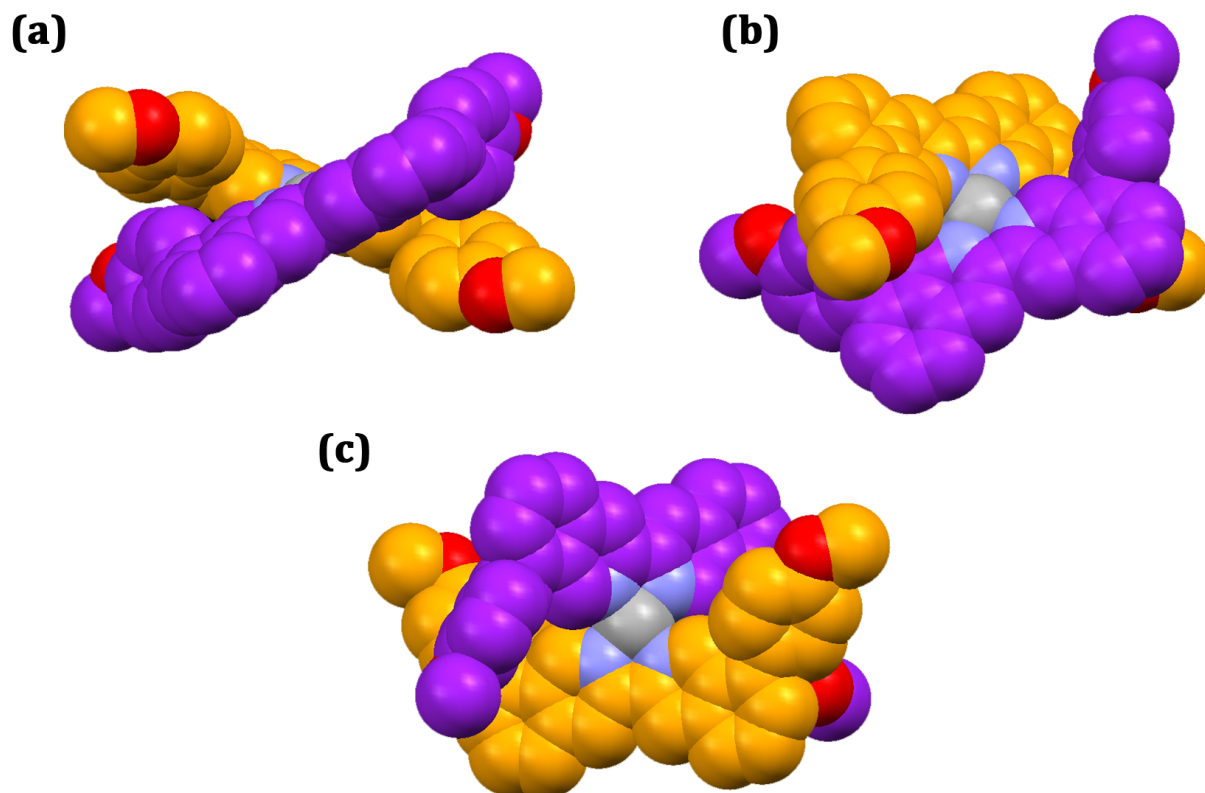


Figure 9. Différentes vues de la structure du complexe $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$.

Grâce à la structure cristallographique $[19^{2+}].[PF_6^-]_2$ (Figure 9(b),(c)), nous constatons que la coordination des deux molécules de dabiïq se fait de telle sorte qu'un entrelacs se forme. On peut remarquer sur la vue (a) que les plans moyens des biisoquinolines forment un angle dièdre d'environ 48° , confirmant ainsi la déformation de la géométrie de coordination normalement plan carré du palladium.

Nous pouvons également supputer (Figure 9(a)) que des interactions en T existent entre les groupements anisyles des deux molécules. Cela signifie qu'un proton (δ^+) d'un groupement anisyle est en interaction avec le centre du noyau aromatique (δ^-) du groupement anisyle lui faisant face. En effet, les protons sont relativement proches des atomes de carbone de ces noyaux aromatiques ($3,078 \text{ \AA}$ et $3,098 \text{ \AA}$) et forment avec

ceux-ci un angle de 85 °. L'angle dièdre entre le plan moyen de la biisoquinoline et le groupement anisyle mesure ainsi jusqu'à 61 ° afin d'avoir la conformation énergétiquement la plus stable.

Il a semblé judicieux d'étudier la coordination du platine avec le même ligand dabiïq. La réaction se fait en deux étapes successives comme décrites dans la littérature. [6] Nous coordinions d'abord un ligand pour obtenir le complexe 20^{2+} (Figure 10). L'obtention de ce dernier a été confirmée par RMN ^1H . La deuxième étape consiste à coordiner un deuxième ligand sur le platine, mais la réaction n'a pas eu lieu dans nos conditions opératoires. Ceci est sans doute dû au fait que contrairement au palladium plus labile, le platine crée des interactions trop fortes avec les ligands pour permettre une déformation de la géométrie de coordination plan carrée. Une autre possibilité est que les liaisons Pt-Cl sont trop fortes pour les conditions expérimentales utilisées

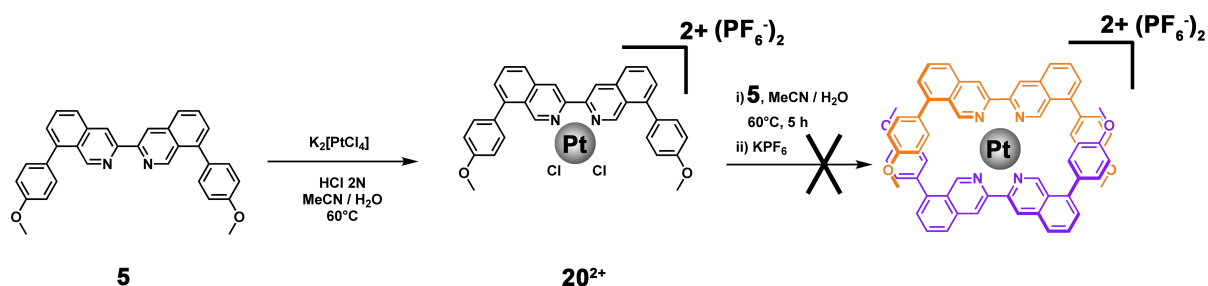


Figure 10. Synthèse du complexe $Pt(dabiïq)Cl_2$ [20^{2+}][PF_6^-] $_2$ et échec de la formation de $Pt(dabiïq)_2$.

2.2-Conclusions et perspectives

En obtenant une structure cristallographique du complexe homoleptique de Pd(II) contenant deux dabiïq, nous avons acquis la certitude que la géométrie de coordination du palladium pouvait se déformer suffisamment pour permettre l'entrelacs des deux ligands coordonnés à celui-ci. Cela ouvre la voie à des projets pouvant mettre en jeu le palladium comme métal central lors de la formation de caténanes ou de rotaxanes et mettant à profit le caractère relativement labile du palladium(II).

3- Une nouvelle famille de chélates tridentés

3.1- Synthèse du ligand

Lors de la synthèse de la dabiig, il nous a semblé intéressant de tirer partie de la géométrie particulière de la 8-*p*-anisyleisoquinoline substituée en position 3. Pour ce faire, nous construis à partir de cette isoquinoline un ligand tridenté non encombrant et dont l'orientation des substituants faciliterait une éventuelle cyclisation *a posteriori*. L'objectif semblait simple et ne nécessitait que peu d'étapes de synthèse. La stratégie adoptée consistait à partir du dérivé d'isoquinoline **4** d'une part et d'une pyridine di-substituée en positions 2 et 6 d'autre part afin d'obtenir la 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine souhaitée (Figure 11).

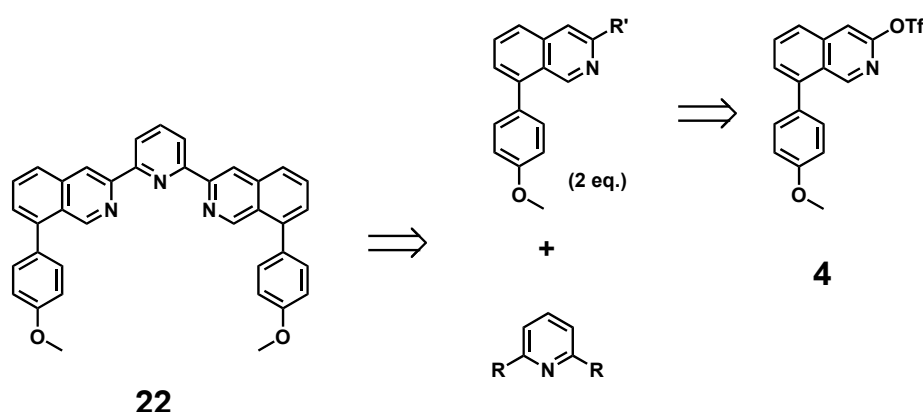


Figure 11. Stratégie de synthèse de la 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl) pyridine **22**

Nous avons choisi les substituants **R** et **R'** adéquats pour coupler les isoquinolines à la pyridine disubstituée. Plusieurs conditions de réactions de couplages furent testées, mais aucun résultat probant ne fut obtenu, le projet fut donc mis de côté provisoirement. C'est finalement un an plus tard que les bonnes conditions furent trouvées en s'inspirant de résultats de la littérature.^[7] La bis-isoquinolinepyridine **22** a été obtenue en deux étapes à partir de l'isoquinoline **4**. La première étape consiste à substituer le groupement triflate par un groupement triméthyleétain. La réaction se déroule sous argon dans le diméthoxyéthane (DME) à reflux en présence d'hexaméthyle diétain, d'iodure de potassium et de Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur. En l'absence de KI, le catalyseur se dégrade et le produit de réduction (H en position 3) est obtenu. Le rôle de

KI est de permettre un échange de ligand entre l'iode et le triflate, peu labile, après l'addition oxydante. [8] Ainsi la réaction se poursuit avec une transmétallation suivie d'une élimination réductrice pour conduire au (8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)étain **21** souhaité avec 80% de rendement (Figure 12).

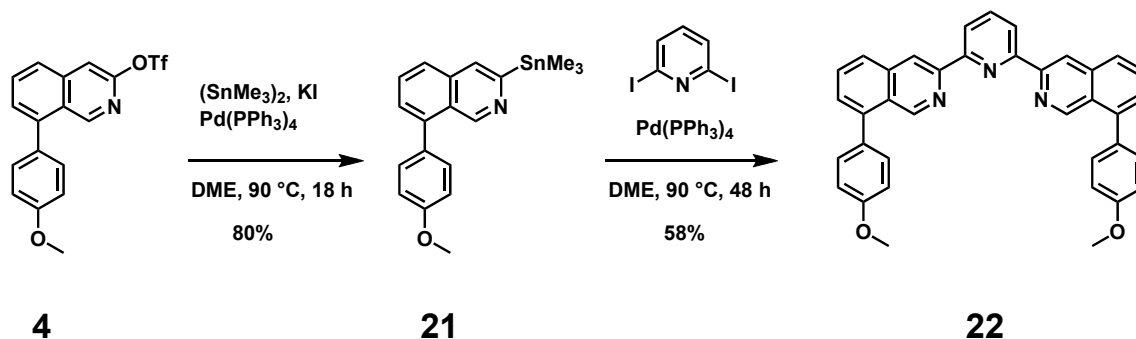


Figure 12. Synthèse de la 2,6-di(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine **22** à partir du produit **4** précédemment synthétisé.

La deuxième étape consiste à effectuer une double réaction de couplage selon Stille. La réaction entre la 2,6-diiodopyridine et le dérivé stannylé **21** dans le DME à reflux en présence de $\text{Pd(PPh}_3)_4$ comme catalyseur est complète après 48 h. Le produit **22** souhaité est obtenu après purification avec un rendement de 58%.

3.2-Chimie de coordination du ligand

Le comportement de ce nouveau ligand vis à vis de la chimie de coordination a été étudiée avec différents métaux de transition. En particulier, des complexes de Fe(II) (Figure 13) et de Ru(II) (Figure 14) ont été synthétisés.

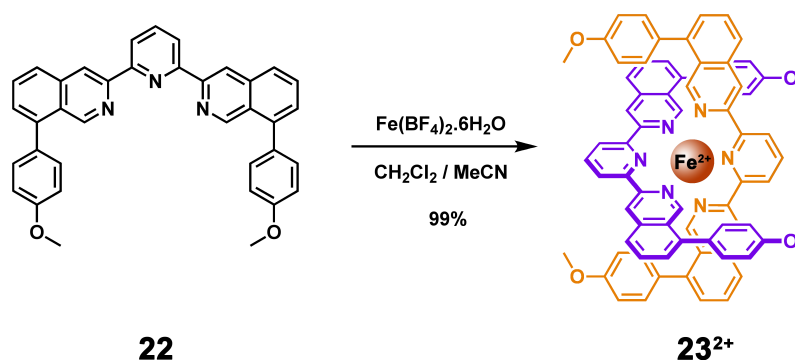


Figure 13. Synthèse du complexe de Fe^{II} [23^{2+}][PF_6^-]₂.

Le premier complexe réalisé est un complexe homoleptique de Fe^{II}. La réaction est immédiate entre une solution de Fe(BF₄)₂.6H₂O dans l'acétonitrile et une solution du ligand **22** dans le dichlorométhane. Le mélange a été agité deux heures à température ambiante et après traitement et une purification rapide par chromatographie suivie d'un échange de contre-anion, le complexe de fer [**23**²⁺][PF₆⁻]₂ est obtenu quantitativement (99%).

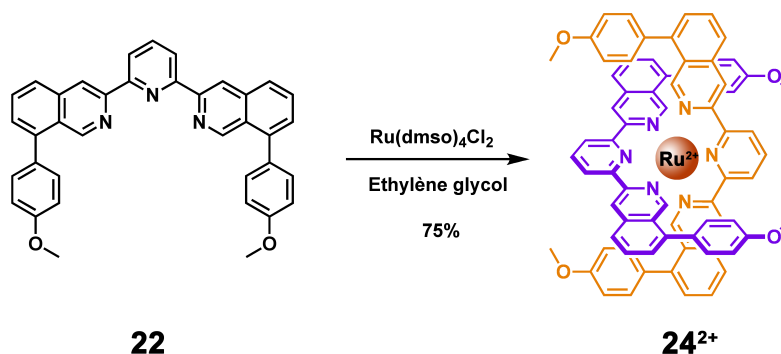


Figure 14. Synthèse du complexe de Ru^{II} [**24**²⁺][PF₆⁻]₂.

La synthèse d'un complexe analogue à base de Ru(II) a également été tentée. La réaction a cette fois été réalisée dans l'éthylène glycol au four à micro-ondes, à puissance maximale (500 W) pendant trois courtes périodes de 5 minutes chacune. Après un traitement et une purification par chromatographie suivie d'un échange de contre-anion, le complexe [**24**²⁺][PF₆⁻]₂ souhaité est obtenu avec un rendement de 75%.

La cristallisation de ces deux complexes s'est avérée relativement aisée à réaliser, ceci étant peut-être dû au caractère relativement rigide du ligand composant le complexe. La structure RX déterminée (Figure 15) montre que la distance séparant les atomes de carbone des fonctions anisyles de chaque ligand est égale à seulement 6.94 Å. Les différentes vues présentées ci-dessous indiquent que la disposition des ligands est telle que la caténation de la molécule semble alors très probable si les fonctions terminales de celle-ci sont judicieusement modifiées.

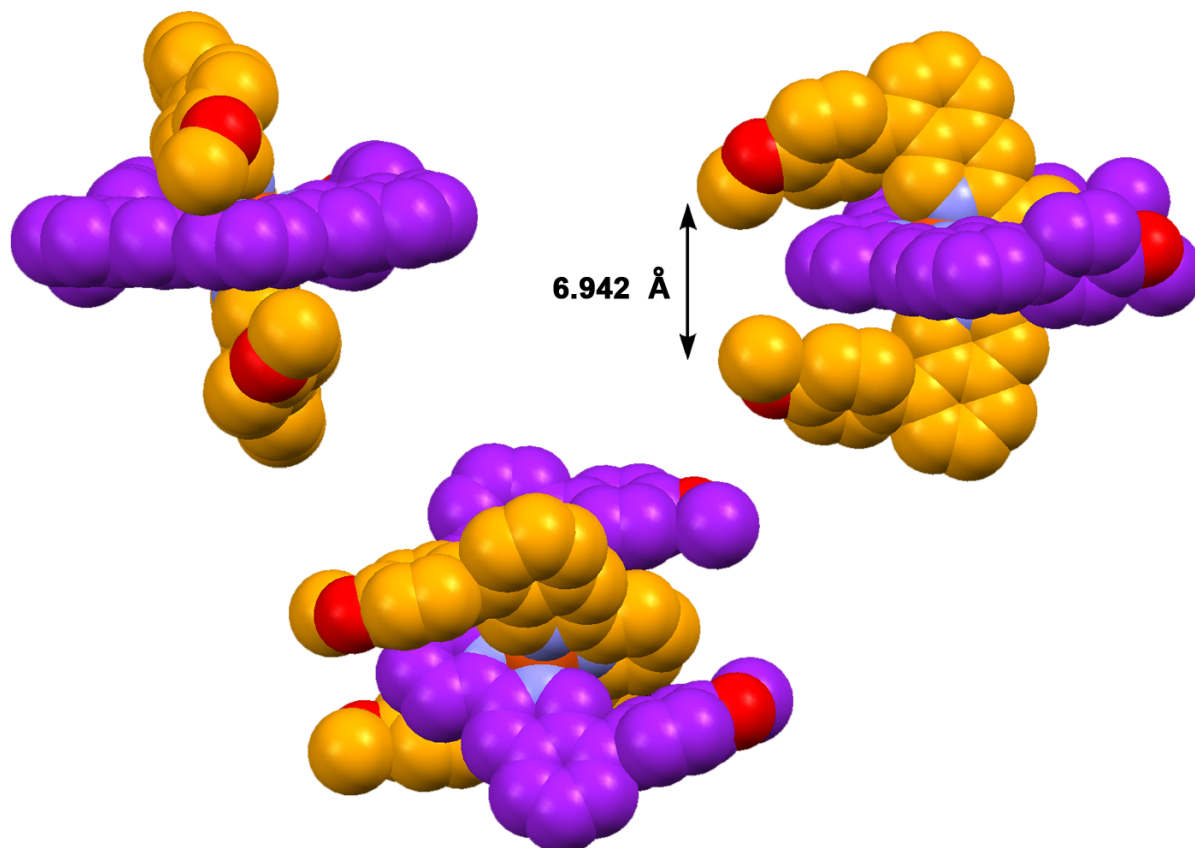


Figure 15. Différentes vue de la structure cristallographique de $[23^{2+}][PF_6^-]_2$.

3.3-Conclusion et perspectives

Aucun projet n'a pour le moment été entrepris avec ce nouveau ligand, mais les structures cristallographiques récemment obtenues nous laissent imaginer plusieurs utilisations possibles de part sa géométrie particulière. Une possibilité serait de complexer ce ligand avec un macrocycle contenant deux chélates : une 1,10-phénanthroline et une 2,2':6',2''-terpyridine. Ainsi, une fois le ligand incorporé dans un macrocycle, un caténane pirouettant faisant intervenir deux formes différentes, penta- et hexacoordiné serait obtenu. Une autre idée, plus ambitieuse mais peut-être moins réaliste serait la synthèse d'un poly-[2]caténane par fonctionnalisation adéquate des bras du ligands. Enfin il serait très intéressant pour commencer de former un [2]caténane composés de deux macrocycles incorporant ce ligand cyclisé par RCM. ^[9]

References

- [1] F. Durola, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Hel. Chim. Acta* **2007**, *90*, 1439-1446.
- [2] A. I. Prikhod'ko, F. Durola, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 448-449.
- [3] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tet. Lett.* **1983**, *46*, 5095-5098.
- [4] F. Fabrizi de Biani, E. Grigiotti, F. Laschi, P. Zanello, A. Juris, L. Prodi, K. S. Chichak, N. R. Branda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5425-5440.
- [5] M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53-61 ; C. O. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, Neri Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5717-5725.
- [6] M. Kato, K. Sasano, C. Kosuge, M. Yamazaki, S. Yano, M. Kimura, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 116-123.
- [7] A. Puglisi, M. Benaglia, G. Roncan, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1552-1558.
- [8] A. Jutand, A. Mosleh, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 261-274.
- [9] M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463-5471.

Navettes moléculaires rapides

1-Présentation du projet

1.1-Description du principe du mouvement

L'objectif de ce projet est la synthèse et l'analyse des propriétés dynamiques de plusieurs navettes moléculaires rapides. Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, les méthodes de synthèse les plus performantes pour former des rotaxanes sont fondées sur les effets *templates*. La première synthèse décrite utilisait le cuivre(I) ^[1] et dans les années qui ont suivi, plusieurs machines moléculaires utilisant Cu(I) ont été mises au point au laboratoire. La force motrice nécessaire à la mise en mouvement de ces systèmes moléculaires est la coordination préférentielle du cuivre selon son degré d'oxydation, Cu(I) étant généralement au centre d'un polyèdre de coordination tétraédrique et Cu(II) dans un environnement penta- ou hexacoordiné.

Dans les navettes moléculaires, ^[2-8] un anneau peut glisser de manière contrôlée le long de l'axe sur lequel il a été enfilé. Ce mouvement peut être de plus ou moins grande amplitude selon la taille des fragments organiques qui sont utilisés pour constituer l'axe. Les navettes moléculaires synthétisées au LCOM sont constituées de 4 parties principale : un macrocycle comportant une unité chélatante, deux groupements volumineux qui jouent le rôle de bouchons et empêchent le désenfilage de l'anneau, et un axe comportant plusieurs ligands. Dans le cas d'un navette à deux stations, cet axe comporte deux chélates : un ligand bidentate et un ligand tridentate.

Le principe du mouvement de ces navettes est fondé sur l'état d'oxydation du cuivre. Ainsi, Cu(I) qui est préférentiellement tétracoordiné est complexé au ligand bidentate de l'axe d'une part et à celui du macrocycle d'autre part. La mise en mouvement est alors induite par l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II) qui devient préférentiellement pentacoordiné. Le macrocycle va se déplacer jusqu'à la deuxième

station pour former le nouvel état stable de la molécule, où le Cu(II) est complexé à la station bidentate du macrocycle d'une part et à la station tridentate de l'axe d'autre part (Figure 1). Le mouvement est rendu réversible en réduisant Cu(II) en Cu(I). La force motrice de ce mouvement est la différence d'énergie entre l'état instable engendré par le changement d'état d'oxydation du cuivre et l'état stable vers lequel le système va se déplacer.

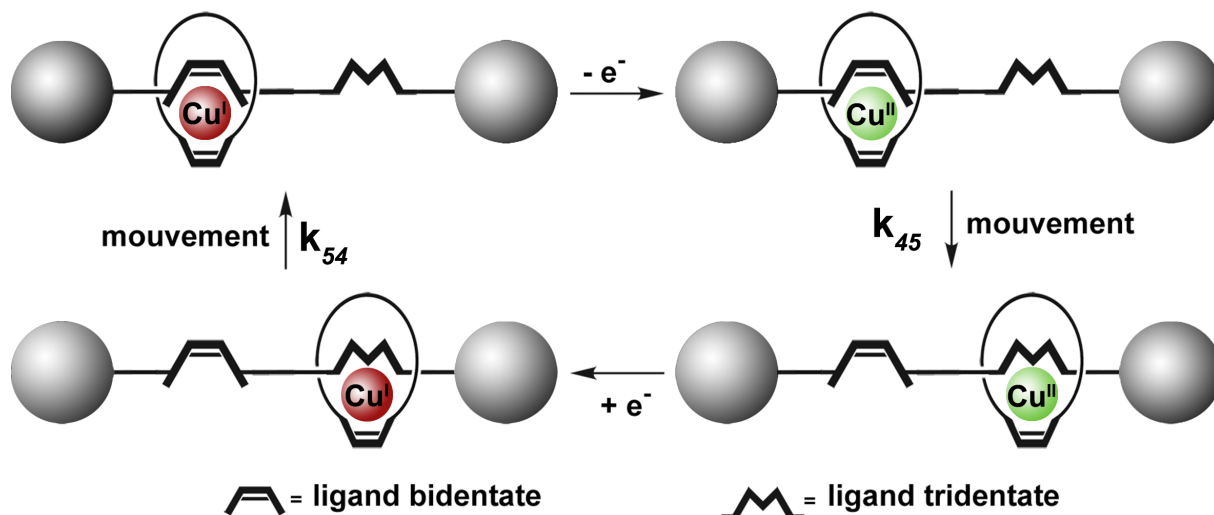


Figure 1. Principe du déplacement du macrocycle dans une navette à deux stations suivant le degré d'oxydation du cuivre. Les indices 45 et 54 correspondent respectivement au passage de la forme tétra- vers la forme penta coordonnée et inversement.

1.2-Première navette moléculaire à base de cuivre

La première navette moléculaire fondée sur la chimie de coordination du cuivre a été synthétisée au LCOM en 1997 par P. Gaviña et al. (Figure 2).^[9] Il s'agit d'un [2]rotaxane constitué d'une part d'un macrocycle (**m-30**) possédant 30 atomes dans sa circonférence intérieure et comportant une unité coordinante à base de 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp)^[10] et d'autre part d'un axe composé d'un ligand bidentate à base de 1,10-phénanthroline (phen) et d'un fragment tridentate à base de 2,2':6',2''-terpyridine (terpy).

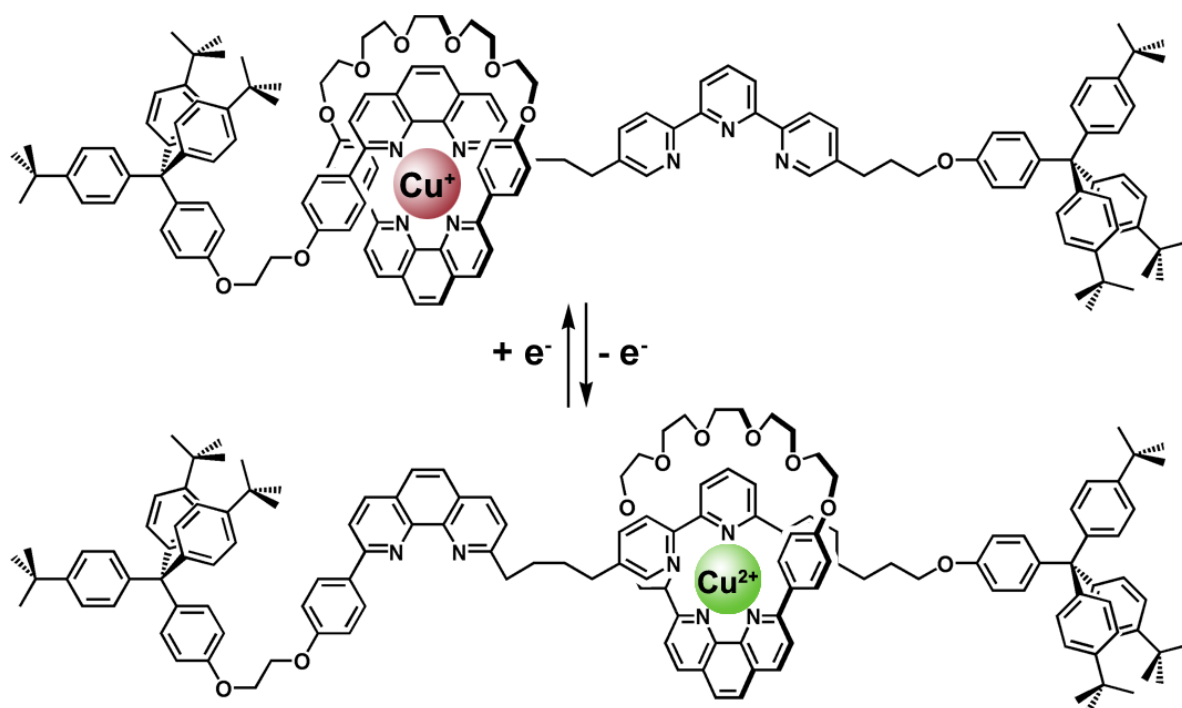


Figure 2. Représentation des deux états stables de la navette moléculaire.

Afin de "visualiser" la mise en mouvement de la navette, une technique d'électrochimie est utilisée, la voltampérométrie cyclique. Un montage à trois électrodes est utilisé à cet effet. Le principe est d'appliquer un courant entre une électrode de travail (typiquement un disque de platine) et une électrode de référence (fil d'argent par exemple) et ainsi de réaliser des oxydations et des réductions des espèces à l'interface électrode-solution. L'intensité est alors mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode (fil de platine par exemple). Cela permet de tracer des courbes correspondant à l'intensité en fonction du potentiel appliqué dans un système électrochimique soumis à un balayage en potentiel. On observe ainsi la réponse électrochimique de la navette moléculaire après oxydation et réduction successives.

Il est possible d'évaluer la quantité de complexes ayant eu le temps de se réarranger après oxydation et réduction car les potentiels des couples redox Cu(II)/Cu(I) tétra- et pentacoordinés sont très différents. On peut ainsi mesurer la vitesse de déplacement du macrocycle **m-30** d'une station à l'autre, ou au moins en obtenir une estimation en faisant varier la vitesse de balayage de potentiels.

En effet lors de la première partie du balayage, le complexe de cuivre(I) tétracoordiné $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ sera oxydé ce qui entrainera la formation du complexe de cuivre(II) tétracoordiné $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ instable. Suivant la vitesse de balayage choisie on laisse alors plus ou moins de temps au complexe oxydé pour se réarranger sous sa forme stable pentacoordinée $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$.

Lors du balayage vers les potentiels négatifs les vagues de réductions observées correspondent soit à la réduction de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ si le complexe n'a pas eu le temps de se réarranger soit à celle de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$ s'il a été assez rapide. On peut donc en déduire en faisant varier la vitesse de balayage le temps nécessaire au complexe pour se réarranger et donc la constante de vitesse du mouvement du macrocycle le long de l'axe.

Dans le cas de la navette moléculaire synthétisée par P. Gaviña et al., le mouvement est malheureusement trop lent pour pouvoir être observé par un balayage classique à 100mV/s (Figure 3(a)). On observe uniquement la vague correspondant à l'oxydation de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ et la vague de réduction de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$.

Afin de pouvoir donner une estimation de la vitesse de déplacement de la navette la solution contenant le complexe est oxydée par électrolyse, puis des voltammétries cycliques sont effectuées après une heure (Figure 3(b)), deux heures (Figure 3(c)) et quatre heures (Figure 3(d)). On observe alors qu'environ la moitié des complexes se sont réarrangés en deux heures, les vagues de réduction de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$ étant alors presque identiques, et qu'au bout de quatre heures, la majorité des complexes ont eu le temps de se réarranger.

La solution subit ensuite une réduction électrolytique, et un voltammogramme est effectué à la suite (Figure 3(e)). Il n'y a plus de complexe pentacoordiné, ce qui signifie que le mouvement de la terpy à la phen s'est fait beaucoup plus rapidement que le mouvement aller allant de la phen à la terpy.

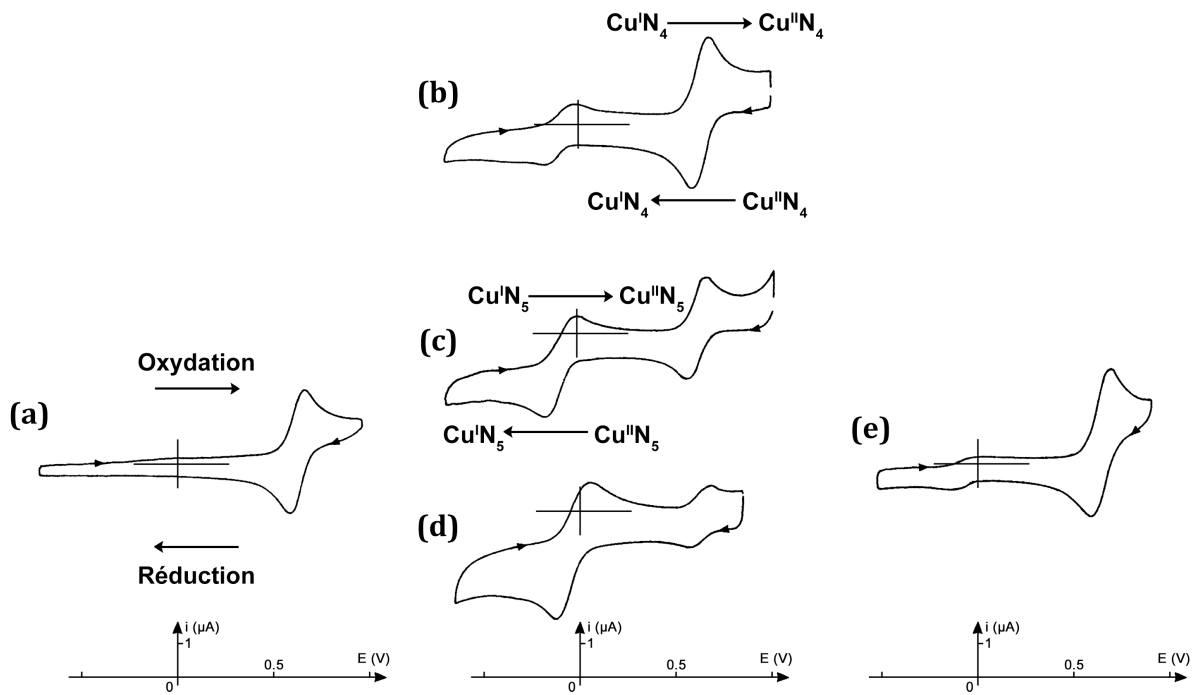


Figure 3. Voltammogrammes de la première navette à deux stations (a) sur le complexe de cuivre(I), puis (b) sur le complexe de cuivre(II) après oxydation par électrolyse pendant une heure à 1 V, (c) 2 h après électrolyse, (d) 4 h après électrolyse et (e) après réduction électrolytique du complexe de cuivre(II) pendant 1 h à -0,3 V ($v = 100 \text{ mV/s}$).

D'après ces voltammogrammes, on peut déduire les temps de demi-réaction $t_{(1/2)}$ et les constantes de vitesses k pour les mouvements de translation se déroulent au sein de la navette.

- Pour le mouvement de translation de phen à terpy, après oxydation on a :

$$t_{45(1/2)} \approx 2 \text{ h et } k_{45} \approx 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

- Pour le mouvement de translation de terpy à phen, après réduction on a :

$$t_{54(1/2)} \approx 100 \text{ s et } k_{54} \approx 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Nous remarquons que le temps nécessaire au système instable $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ pour se réorganiser, est bien plus long que pour le système instable $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$. Il apparaît qu'un système à base de cuivre(II) a besoin de plus de temps pour se réarranger qu'un complexe de cuivre(I). De plus le grand encombrement de la phen par rapport à la terpy a également une influence sur la vitesse très lente de translation de phen à terpy. Ces

observations corroborent celles réalisées en 1994 au laboratoire lors de l'étude électrochimique du caténane "à bascule". [11]

1.3-Objectif du projet

Le but du projet présenté dans ce chapitre est de réaliser une navette moléculaire fondée sur le même principe, c'est-à-dire les modes de coordination préférentiels du cuivre, en essayant d'améliorer les caractéristiques cinétiques de l'ancienne navette : la lenteur des mouvements de translation. Des études récentes ont prouvé que les réarrangements provoqués par les réactions d'échanges de ligands dans les machines moléculaires sont souvent liés à l'encombrement stérique des ligands utilisés. [12-14] Il a semblé nécessaire de développer une nouvelle série de machines moléculaires dont le macrocycle verrait son unité chélatante modifiée afin de la rendre la moins encombrante possible. Comme on l'a vu dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, la biisoquinoline présente toutes les qualités requises pour remplacer la dpp au sein d'un macrocycle afin de diminuer l'encombrement stérique autour du centre métallique de la navette. Des tests réalisés sur des pseudorotaxanes pirouettants ont permis de vérifier que le remplacement d'un macrocycle à base dpp (appelé **m-30**) par un macrocycle avec dpbiiq comme unité chélatante apportait un changement significatif en terme de rapidité de réarrangement.

2-Une nouvelle navette moléculaire à deux stations

2.1-Conception de la navette moléculaire

Le choix d'un nouveau macrocycle utilisé pour synthétiser la nouvelle navette moléculaire a été dicté par plusieurs considérations. La première condition implique qu'il inclue l'unité chélatante dpbiiq. L'espacement entre les substituants positionnés en 8 et 8' étant relativement grand, la circonférence se devait d'être assez grande pour refermer le macrocycle en lui donnant une géométrie circulaire et ainsi permettre

l'enfilage de l'axe. Par ailleurs, la taille du macrocycle ne devait pas excéder la taille des bouchons afin d'assurer l'intégrité du rotaxane.

Le macrocycle sélectionné comporte 39 atomes dans sa circonférence interne et comporte le fragment coordinant dpbiiq (Figure 4(a)). Ce macrocycle abrégé **mb-39**.

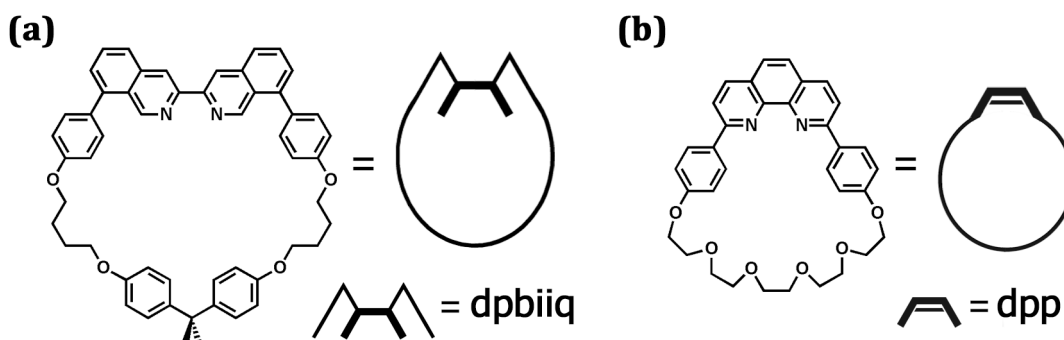


Figure 4. Structure et représentation schématique (a) du nouveau macrocycle **mb-39** à base de dpbiiq et (b) du macrocycle **m-30** plus encombrant à base de dpp.

L'axe du [2]rotaxane se rapproche de celui utilisé pour la première navette avec le même type de bouchons, mais la partie centrale est modifiée afin de le rendre plus rigide. Ceci afin d'obtenir une vitesse des mouvements de translation de l'anneau le long de l'axe malgré tout observables à l'aide des méthodes classiques de l'électrochimie. De plus, avec un groupement espaceur rigide entre les deux stations, la distance réellement parcourue par l'anneau est mieux contrôlée, il était donc intéressant de synthétiser un nouvel axe plus rigide.

La préparation et l'étude de deux navettes utilisant le même axe mais comportant chacune un macrocycle différent permettra en outre de démontrer les différences de comportement cinétique que peut induire le remplacement du fragment dpp par le fragment dpbiiq au sein de l'anneau. L'axe de la navette se compose de deux bouchons reliés à une partie centrale comportant deux groupes chélatants, une dpp d'une part et une terpy d'autre part (Figure 5).

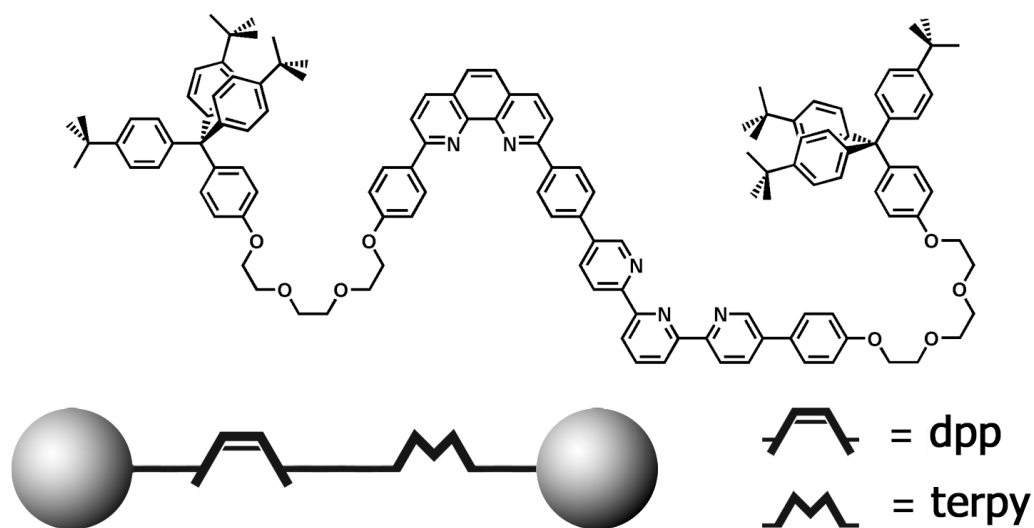


Figure 5. Formule et représentation de l'axe utilisé pour les deux navettes.

Les deux premières molécules cibles de ce projet sont les [2]rotaxanes composés du même axe représenté sur la figure 5 enfilé respectivement dans un macrocycle à base de dpbiq (Figure 6(a)) pour le premier et à base de dpp pour le second (Figure 6(b)).

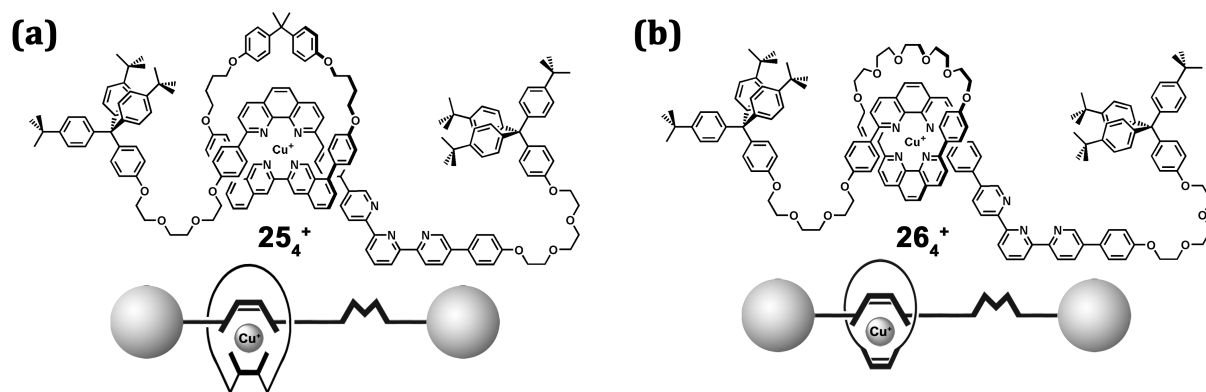


Figure 6. Formules et représentations schématiques des deux rotaxanes cibles. Afin de différencier les différentes formes tétra- et penta-coordinées des navettes, on utilise respectivement les indices 4 et 5 dans les numérotations de celles-ci.

2.2-Synthèse des deux navettes moléculaires

en collaboration avec Fabien Durola

2.2.1-Synthèse du macrocycle à base de dpbiiq mb-39

La synthèse du macrocycle **28** (Figure 7) a déjà été décrite dans la littérature. ^[15] La stratégie utilisée fait intervenir le dérivé diphenol **6** de la biisoquinoline d'une part et un dérivé dihalogéné **27** d'autre part. Ce composé dihalogéné **27** est préparé à partir du bisphénol-A et du 1,4-dibromobutane par une réaction de double substitution nucléophile de type Williamson. L'étape de cyclisation se déroule dans des conditions de haute dilution entre les composés **6** et **27** pour donner le macrocycle **28** avec un rendement honorable de 34%.

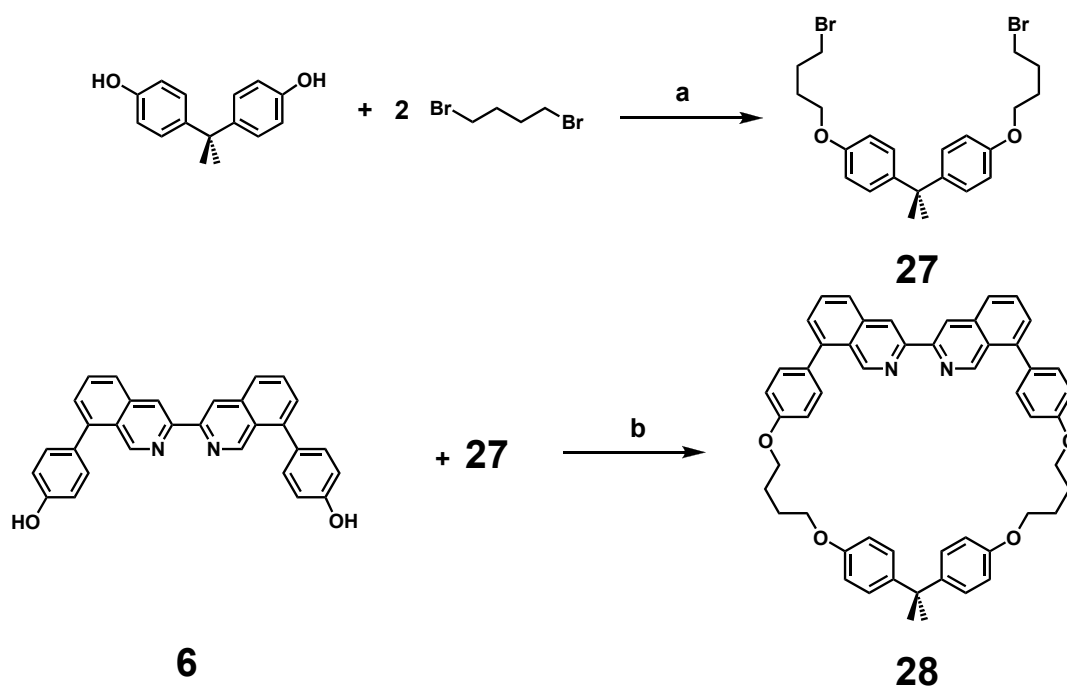


Figure 7. Synthèse du macrocycle **28**. a) Cs₂CO₃ dans DMF, 60 °C, 16 h, 48%. b) Cs₂CO₃ dans DMF (haute dilution), 65 °C, 96 h, 34%.

2.2.2-Synthèse de l'axe rigide à deux stations

La stratégie utilisée pour la synthèse de l'axe est une synthèse convergente, car un bon nombre d'étapes indépendantes sont nécessaires pour aboutir à la molécule finale. Cette voie de synthèse a été élaborée par F. Durola lors de sa thèse au laboratoire. Les différents fragments sont synthétisés chacun de leur côté avant d'être assemblés entre eux par des réactions de couplages carbone-carbone de type Stille ou Suzuki. La molécule cible est d'abord un axe comportant les deux stations et un seul bouchon afin de permettre l'enfilage des macrocycles mb-39 et m-30 avant le deuxième bouchonnage.

La première étape est la formation du bouchon relié à la phénanthroline puis à l'unité terpyridine une fois l'enfilage effectué (Figure 8).

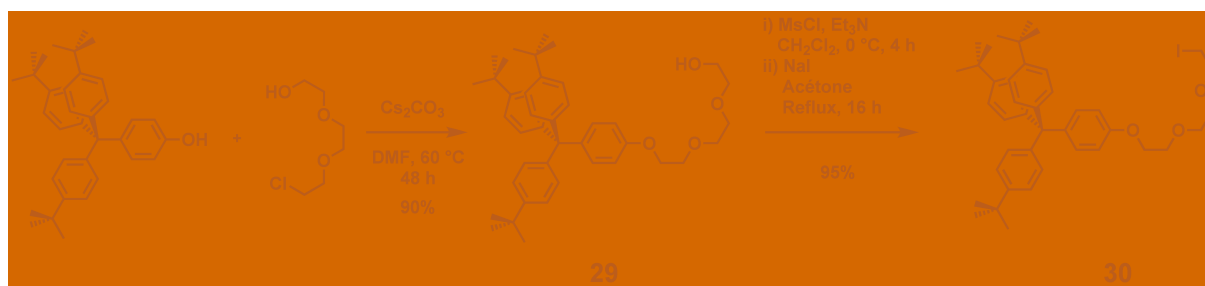


Figure 8. Synthèse du bouchon à chaîne iodée **30**.

Le 4-(tris(4-tert-butylphényle)méthyle)phénol n'est pas commercial, mais sa synthèse se fait facilement à partir de produits disponibles et en grandes quantités. [16] Des stocks importants de ce bouchon ont été synthétisés au laboratoire, nous permettant le cas échéant, d'en utiliser en large excès. La première étape est une substitution nucléophile entre le bouchon et le 2-(2-(2-chloroéthoxy)éthoxy)éthanol). Pour cette étape, la base utilisée est le carbonate de césium, car elle est assez forte pour déprotoner la fonction phénol mais pas assez pour déprotoner l'alcool aliphatique. Le produit **29** est ainsi obtenu avec un très bon rendement de 90%.

La deuxième étape consiste à substituer la fonction alcool de la chaîne éthylène glycol du bouchon par un iode ; ceci afin de réaliser ensuite une substitution nucléophile avec la fonction alcool de la phénanthroline asymétrique. La substitution de l'alcool du composé **29** par un iode se fait dans un premier temps par une activation de la fonction

alcool en fonctions mésylate par l'action du chlorure de mésyle en présence de triéthyleamine. Les différentes sources d'ions chlorures sont éliminées par plusieurs lavages à l'eau successifs, puis le produit brut est dissout dans l'acétone et le mélange réactionnel est porté à reflux en présence de iodure de sodium. Le produit iodé **30** est alors obtenu après purification avec un rendement de 95%.

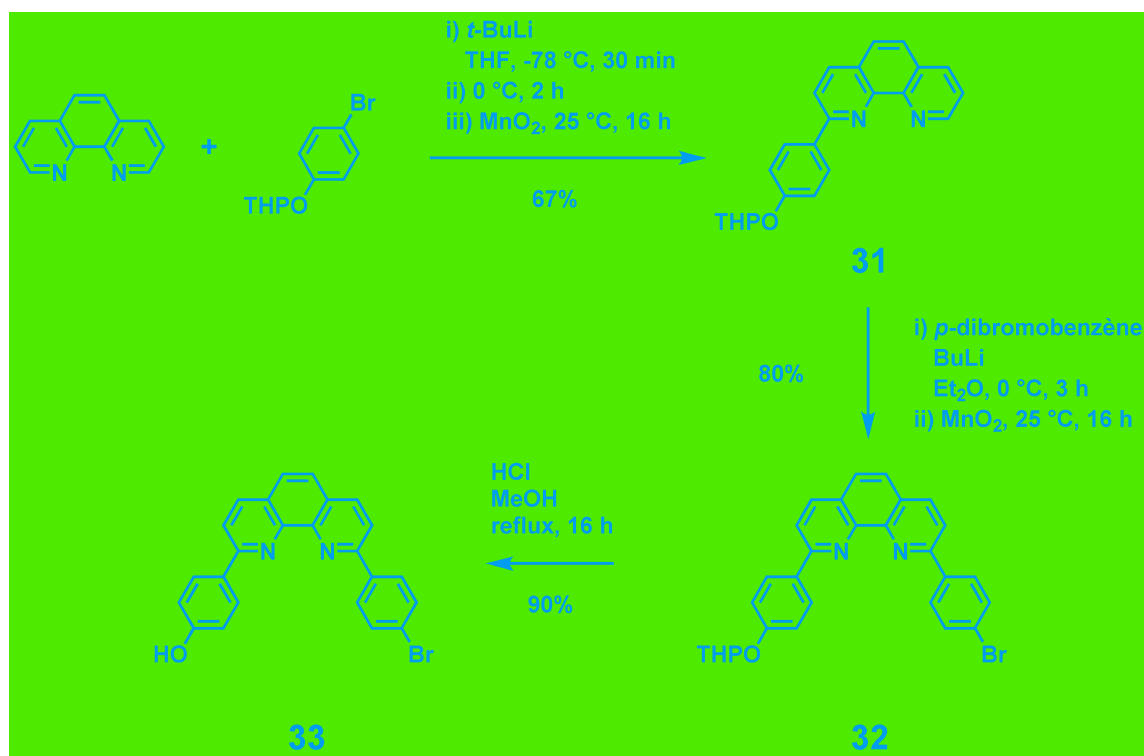


Figure 9. Synthèse du fragment phénanthroline **33**.

La synthèse du fragment phénanthroline est effectuée parallèlement à celle du bouchon. L'étape clé de la synthèse est une réaction mise au point par C. O. Dietrich-Buchecker ^[17] fondée sur la formation *in situ* d'un organolithien aromatique. Celui-ci attaque la phénanthroline en α de l'azote afin de conduire à un cycle azoté non aromatique et donc moins réactif que la phénanthroline de départ. Ainsi, en faisant réagir un équivalent d'organolithien, seul un côté de la phénanthroline est fonctionnalisé ce qui permet d'accéder à une phénanthroline asymétrique. Pour préparer le composé **31**, l'organolithien est formé par réaction de *tert*-butylelithium sur le *p*-bromophénol protégé, dans le THF à -78 °C. Une fois cet organolithien formé il est ajouté à 0 °C à la 1,10-phénanthroline afin de la substituer d'un seul côté. Le produit obtenu est un cycle azoté non aromatique substitué en α de l'azote. La réaromatisation

se fait par ajout de MnO_2 au brut réactionnel pendant le traitement de la réaction pour conduire au composé asymétrique **31** avec un rendement très correct de 67%.

La même réaction est utilisée pour substituer différemment l'autre côté de la phénanthroline **31**, avec cette fois un organolithien formé par action du BuLi sur le *p*-dibromophénol dans du diéthyle éther. Le principe de la réaction est identique mais un cycle aromatique portant un brome est ajouté à la phénanthroline pour donner le composé **32** avec un bon rendement (80%).

L'étape suivante consiste à déprotéger le composé **32** à l'aide d'acide chlorhydrique en quantité catalytique dans le méthanol pour obtenir la phénanthroline asymétrique difonctionnalisées **33** avec un rendement de 90% (Figure 9).

Pour l'assemblage du bouchon **30** et de la station phénanthroline **33**, une réaction de substitution nucléophile de type Williamson dans des conditions classiques est réalisée. Le demi-axe contenant le fragment phénanthroline **34** est obtenu avec un rendement moyen de 46%. Le brome est ensuite substitué par un ester boronique par une réaction de Miyaura en présence de diborane, d'acétate de sodium et de $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ en quantité catalytique dans le dioxane à 80 °C. L'ester boronique **35** obtenu se dégrade rapidement aussi bien sur silice que sur alumine. Sa purification n'est donc pas envisageable, cependant le spectre RMN ^1H du brut réactionnel ne présentant que très peu d'impuretés, il a été utilisé aussitôt que possible sans purification préalable (Figure 10).

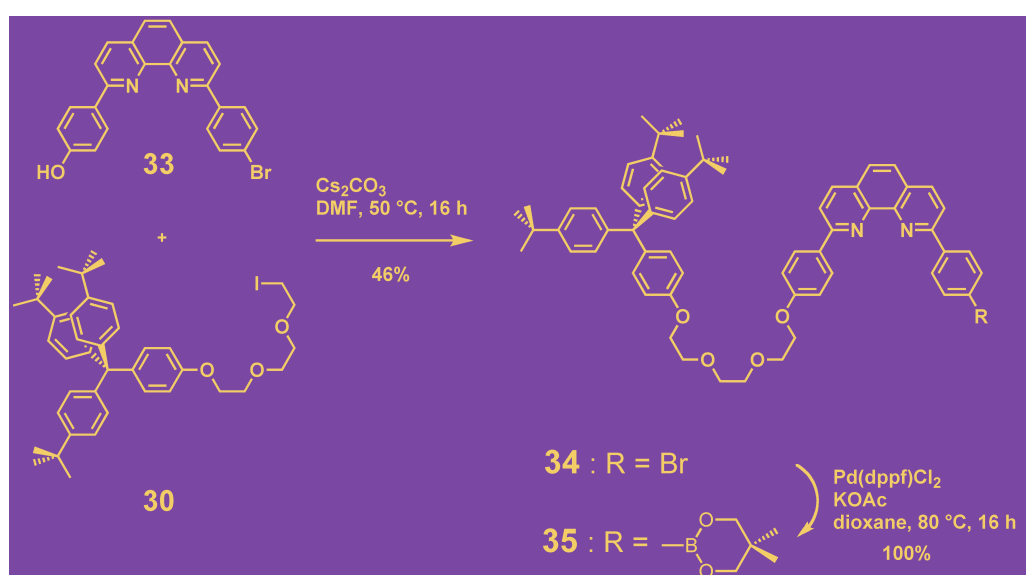


Figure 10. Synthèse du demi-axe **35** contenant la station dpp.

Pour former le fragment terpyridine de l'axe la molécule de départ utilisée est la 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine. Sa synthèse a été décrite et développée par B. Colasson et al. lors de sa thèse au laboratoire (Figure 11).^[17] La molécule est obtenue en trois étapes. La première étape consiste à transformer l'iode de la 5-bromo-2-iodopyridine en organoétain en formant tout d'abord un organolithien par action du BuLi en excès. Celui-ci attaque sélectivement l'iode situé en position α de l'azote, et laisse le brome moins réactif inchangé. Le chlorure de triméthyleétain est ensuite ajouté pour donner après transmétallation et purification rapide sur colonne l'organoétain **36** souhaité. D'un autre côté, afin d'échanger les deux bromes de la 2,6-dibromopyridine par des iodures, cette dernière est mise en solution dans de l'acide iodhydrique aqueux à 57% avec un large excès d'iodure de sodium et chauffée à reflux. La 2,6-diiodopyridine **37** est obtenue avec un rendement de 70% après une purification succincte par extraction au dichlorométhane et lavage à l'éther diéthylique.

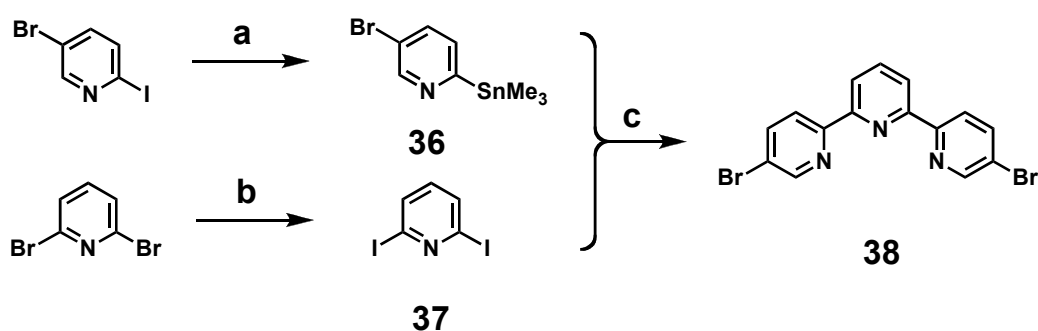


Figure 11. Synthèse de la 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine **38**. a) BuLi dans le toluène, -78 °C, 2 h, puis Me₃SnCl, 1 h, 97%. b) NaI dans HI_{aq} 57%, reflux 7 h, 70%. c) Pd(PPh₃)₄ dans le toluène, reflux, 16 h, 90%.

Les précurseurs organoétain **36** (2 eq.) et la 2,6-diiodopyridine **37** (1 eq.) sont mis à réagir selon une réaction de couplage de Stille catalysée par Pd(PPh₃)₄ dans le toluène à reflux. La terpyridine **38** souhaitée est obtenue avec un très bon rendement de 90%. En effet, le couplage de l'organoétain est sélectif en faveur de l'iode par rapport au brome et la terpyridine **38** est donc très majoritairement formée.

Afin de construire l'autre moitié de l'axe contenant la terpyridine, il nous faut rajouter à la terpyridine **38** un groupement phénol protégé par un groupe THP (Figure 12). L'acide boronique correspondant pour la réaction de couplage n'existant pas, nous avons utilisé un produit commercial, le *p*-bromophénol protégé avec un groupement THP, afin de synthétiser ce composé organoboré. La procédure est classique [18] et repose sur l'utilisation de BuLi pour former en premier lieu un organolithien à -78°C, qui réagit ensuite avec B(OiPr)₃ pour former l'ester boronique correspondant. Ce dernier est alors hydrolysé en milieu acide pour former avec un rendement correct de 81% l'acide boronique **39** souhaité.

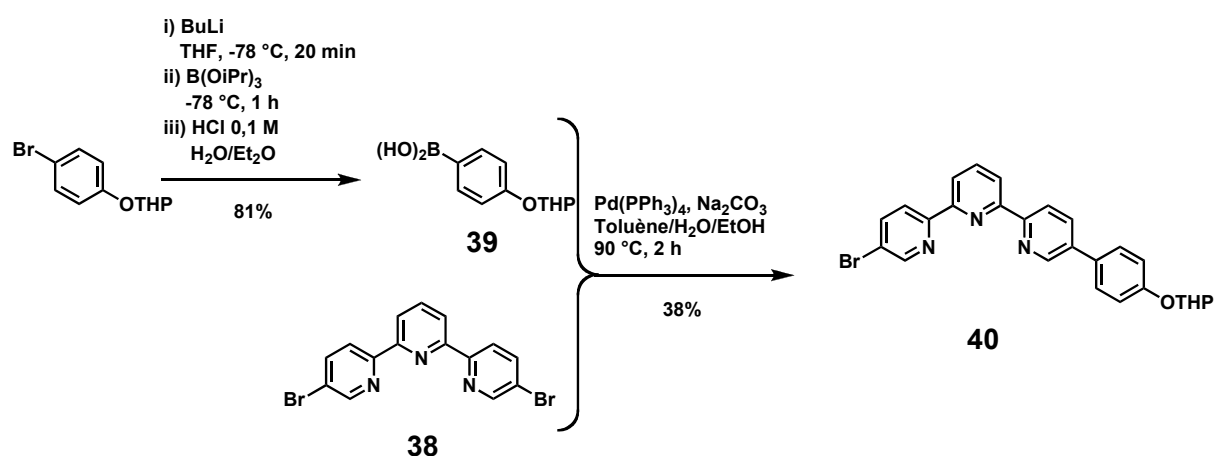


Figure 12. Synthèse de la terpyridine asymétrique **40**.

Il reste encore à substituer un des bromes de la terpyridine symétrique **38** *via* une réaction de couplage de type Suzuki pour obtenir le demi axe recherché. Une seule des positions bromées devant être substituée, la réaction sera statistique. Nous avons utilisé un équivalent d'acide boronique **39** pour un équivalent de terpyridine symétrique **38**. La réaction est catalysée par Pd(PPh₃)₄ en présence de Na₂CO₃ dans un mélange toluène/eau/éthanol. La terpyridine asymétrique **40** est obtenue avec un rendement de 38%, ce qui est acceptable car la réaction étant statistique le rendement théorique maximal de la réaction ne peut excéder 50%.

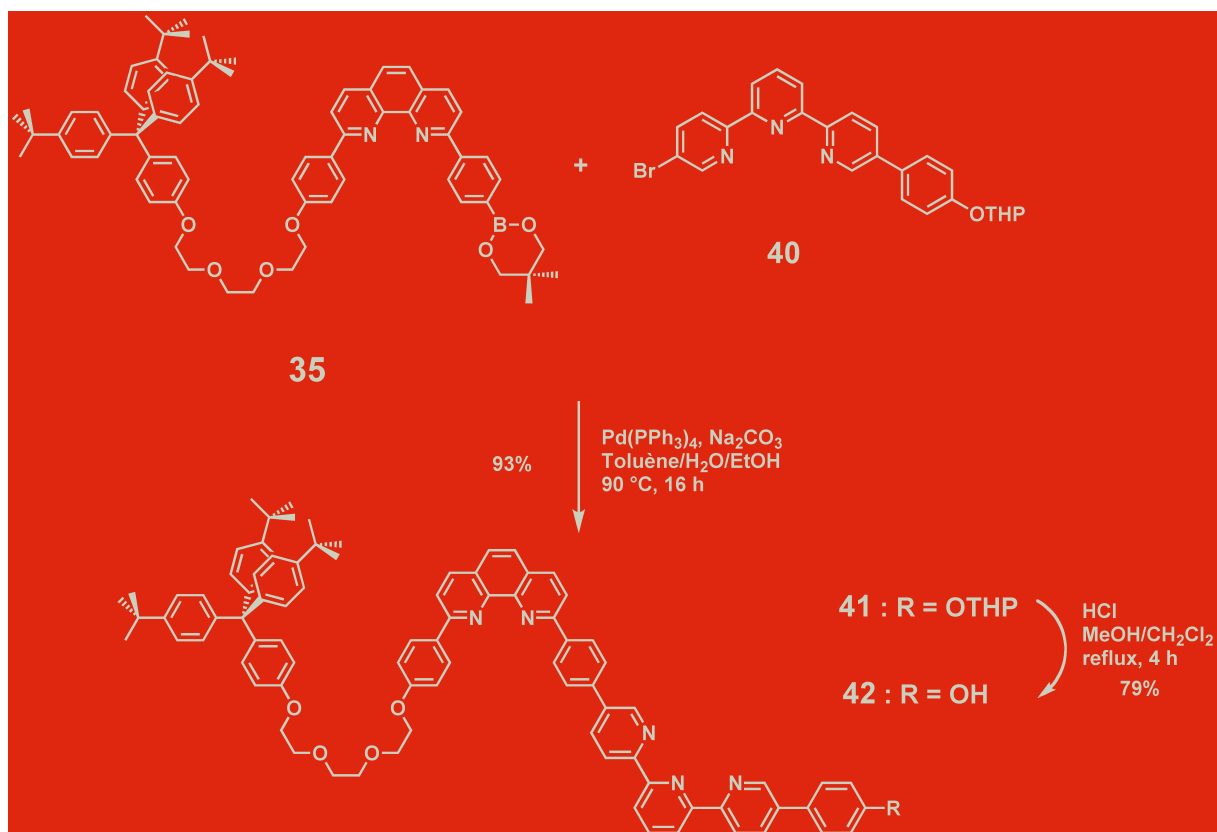


Figure 13. Synthèse de l'axe 42.

L'assemblage des deux moitiés de l'axes 35 et 40 est réalisé par une réaction de couplage de Suzuki dans des conditions classiques avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur et Na_2CO_3 dans un mélange toluène/eau/éthanol. Le produit brut est purifié par chromatographie et on obtient l'axe rigide protégé 41. L'étape suivante consiste à déprotéger le groupement THP de manière classique en milieu acide avec une quantité catalytique d'acide chlorhydrique en milieu méthanolique. Le produit ayant une très faible solubilité, une fraction a pu être perdue pendant la purification sur colonne, expliquant un rendement moyen pour ce type de réaction de 79%.

2.2.3-Synthèse des deux navettes moléculaire 25₄⁺ et 26₄⁺

La stratégie de synthèse des deux [2]rotaxanes suit deux voies identiques. La première est une réaction de complexation au cuivre(I) provoquant l'enfilage de l'axe dans le macrocycle (Figure 14.(a)). La deuxième étape consiste à ajouter un deuxième bouchon sur l'axe après le premier enfilage effectué, empêchant ainsi tout désenfilage de l'anneau (Figure 14(b)).

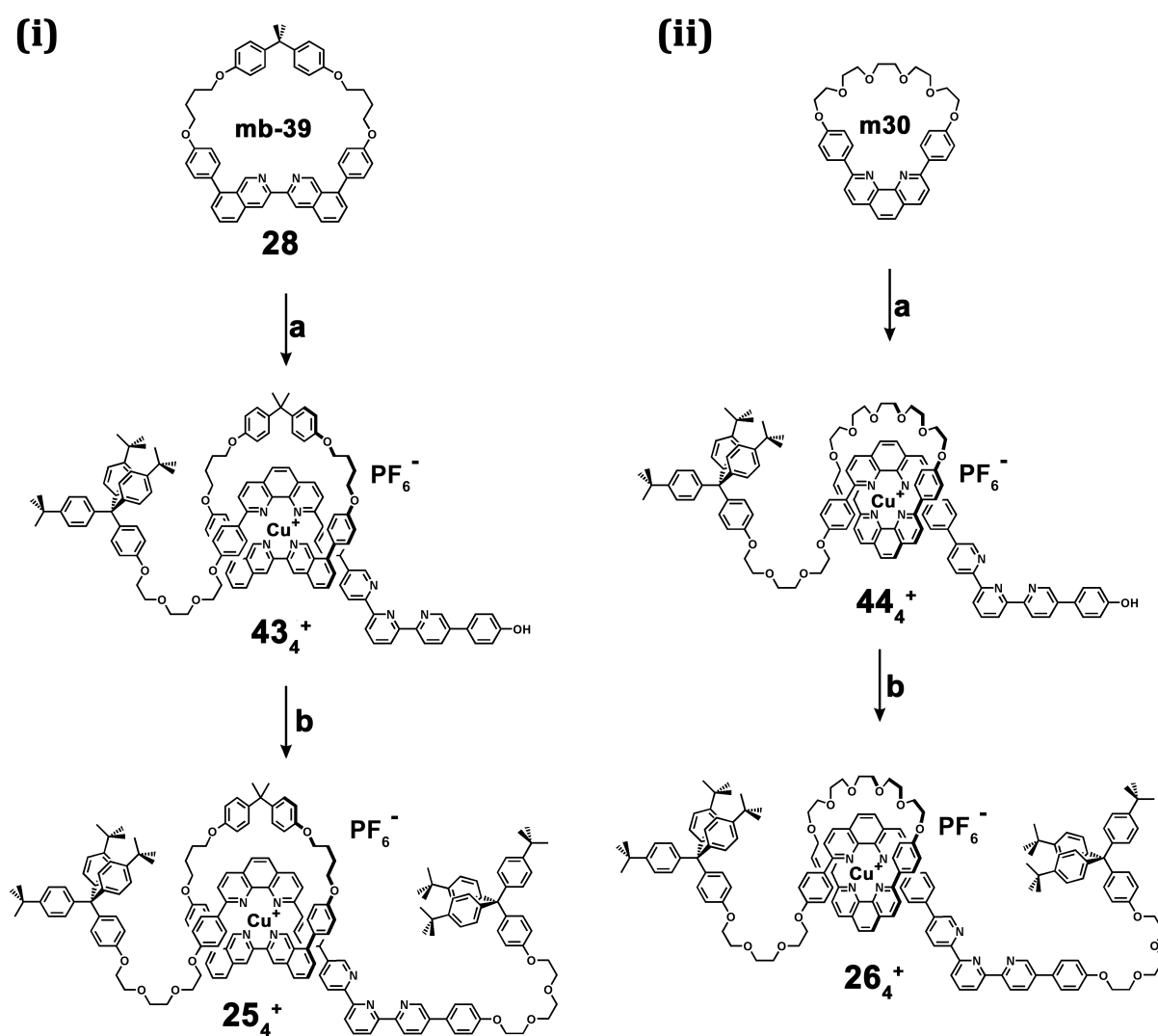


Figure 14. Synthèse des [2]rotaxanes rigides à deux stations suivant la même procédure. a) étape d'enfilage : $[Cu(MeCN)_4]^+.(PF_6)^-$ dans $CH_2Cl_2/MeCN$, TA, 30 min, puis ajout de **42** dans CH_2Cl_2 . b) étape de bouchonnage : **30**, Cs_2CO_3 , ascorbate de sodium dans DMF, 50 °C, 20 h, (i) 31 et (ii) 32%.

Les pseudo-rotaxanes **43₄⁺** et **44₄⁺** sont formés à partir de l'axe **42** d'une part et du macrocycle correspondant d'autre part (respectivement **28** et le **m-30**). La source de cuivre(I) utilisée est le complexe de cuivre(I) tétrakis-acétonitrile hexafluorophosphate. Afin de favoriser la création du complexe souhaité et non un complexe mettant en jeu deux axes, un protocole adapté aux réactions d'enfilage a été suivi. La démarche à suivre est de complexer tout d'abord le cuivre(I) avec le macrocycle. Pour cela, le macrocycle est solubilisé dans du dichlorométhane, puis une solution de cuivre(I) dans l'acétonitrile est ajoutée. La solution obtenue a une couleur orange clair, caractéristique d'un composé comportant un macrocycle, un cuivre(I) et deux molécules d'acétonitrile coordonnées. La solution est agitée 30 minutes, puis est ajoutée une solution de l'axe **42** dans le dichlorométhane. Il en résulte une coloration brun rouge de la solution caractéristique des complexes de cuivre(I) tétracoordinés et correspondant à la formation des pseudo-rotaxanes **43₄⁺** et **44₄⁺**. Ces deux composés étant sensibles à l'air, aucune purification ne peut être envisagée. Cependant on peut vérifier que la réaction de complexation a été quantitative par ccm, le produit final n'étant pas luminescent sous lumière UV au contraire de ses précurseurs organiques.

La deuxième étape de bouchonnage, est effectuée directement sans traitement préalable des précurseurs obtenus précédemment. Le protocole est le même que pour le premier bouchonnage. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile de type Williamson en présence de carbonate de césium et le bouchon fonctionalisé par une chaîne triéthylèneglycole iodée **30**. La réaction s'opère dans le DMF à chaud (50 °C) pendant 20 h. Une faible quantité d'ascorbate de sodium est ajoutée pour éviter l'oxydation de Cu(I) en Cu(II). De plus, la réaction doit absolument se faire en milieu anhydre car le cuivre(I) est extrêmement sensible aux conditions basiques, et la présence d'eau entraînerait la formation d'un excès d'ions OH⁻ et celle d'hydroxyde de cuivre. Il en résulterait le désenfilage de l'anneau. Les rotaxanes ont pu être purifiés par chromatographie et ont été obtenus respectivement avec des rendements de 32% et 31% pour **25₄⁺** et **26₄⁺**.

2.2.4- Caractérisation par spectroscopie RMN ^1H

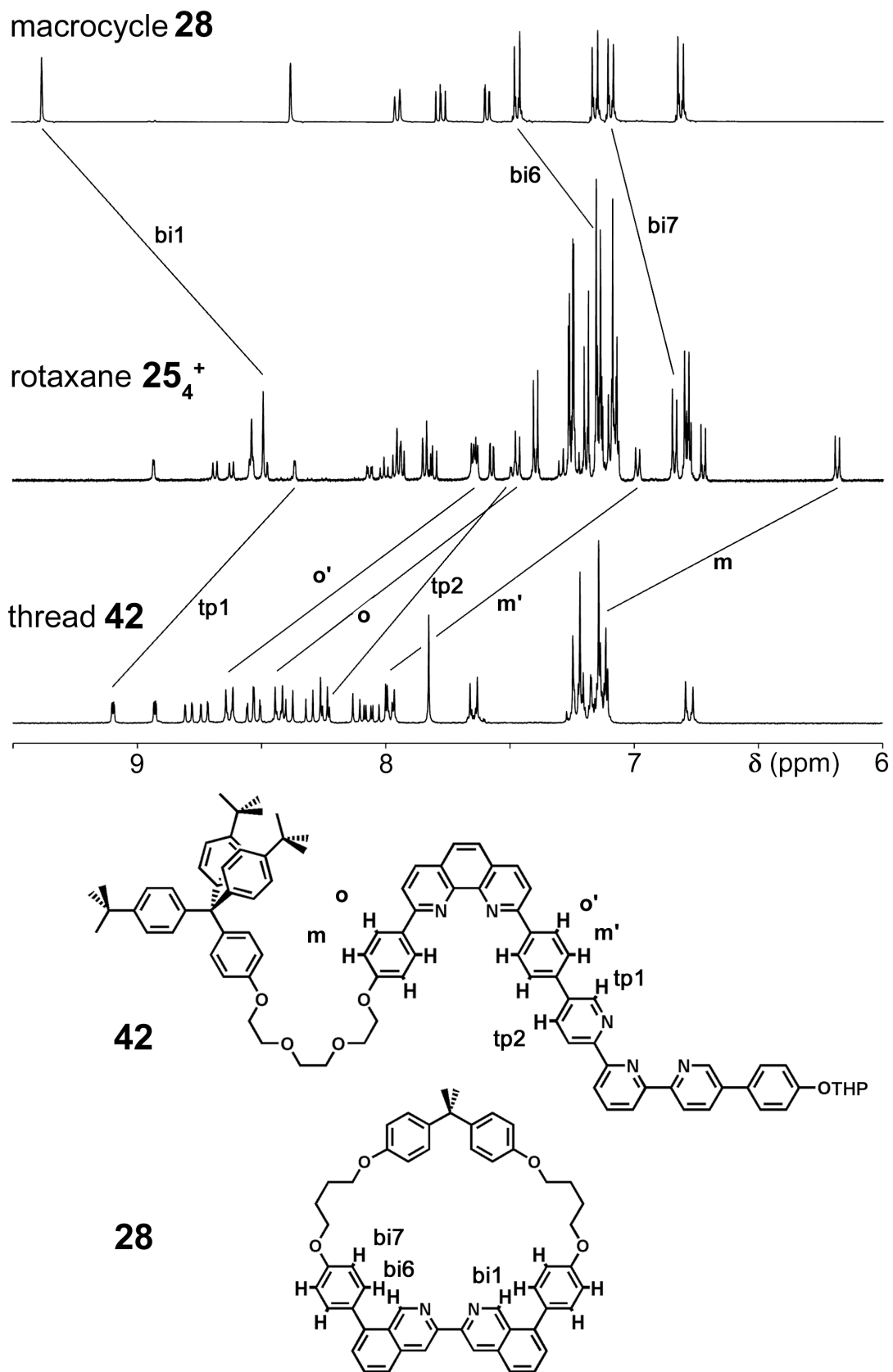


Figure 15. Spectres RMN ^1H et formules du [2]rotaxane **25₄⁺** et de ses précurseurs organiques **28** et **42**.

La couleur des complexes de cuivre(I) indiquait que ceux-ci étaient tétracoordinés (notés avec l'indice **4**), et la spectroscopie RMN ^1H (1D et 2D) nous permet de confirmer l'obtention des [2]rotaxanes ainsi que la coordination du cuivre au niveau des dpp de l'axe (Figure 15). En effet si on compare les spectres RMN du macrocycle **28**, de l'axe non bouchonné **42** et du rotaxane **25₄⁺** obtenu à partir de ces deux précurseurs, nous observons que les protons qui subissent les déplacements chimiques les plus importants lors de la complexation sont ceux situés au niveau de la phénanthroline de l'axe.

Les protons des groupements espaceurs phénylènes sont les plus blindés. Cela s'explique par la localisation de l'anneau au niveau de la station dpp, qui a pour conséquence de positionner les protons o, m, o' et m' dans les cônes de blindage des noyaux aromatiques de la dpbiiq du macrocycle. De la même façon, les protons bi1, bi6 et bi7 subiront l'effet de courant de cycle de la dpp de l'axe et seront également fortement blindés. Les protons tp1 et tp2 de la terpyridine subissent également un fort blindage mais moins significatif du fait de leur éloignement plus grand par rapport aux cônes de blindages du macrocycle. *A contrario*, les protons de la terpyridine proches de l'extrémité de l'axe ainsi que ceux situés à l'arrière de la biisoquinoline ne subissent pas ou très peu de blindage.

2.3-Etudes des propriétés dynamiques des deux navettes

en collaboration avec Jean-Paul Collin et Fabien Durola

De la même façon que pour la navette moléculaire synthétisée par P. Gaviña et al., les vitesses des déplacements mises en jeu au sein des navettes vont pouvoir être observées par électrochimie, et plus précisément par voltampérométrie cyclique. On peut, en faisant varier le potentiel, provoquer l'oxydation de Cu(I) en Cu(II) ou la réduction de ce dernier. L'état stable d'un complexe de cuivre(I) étant tétracoordiné et celui d'un complexe de cuivre(II) étant penta- ou hexacoordiné, le macrocycle va être mis en mouvement et se positionnera au niveau de la dpp dans le complexe de cuivre(I) (Figure 16(a)) et au niveau de la terpy une fois celui-ci oxydé (Figure 16(b)).

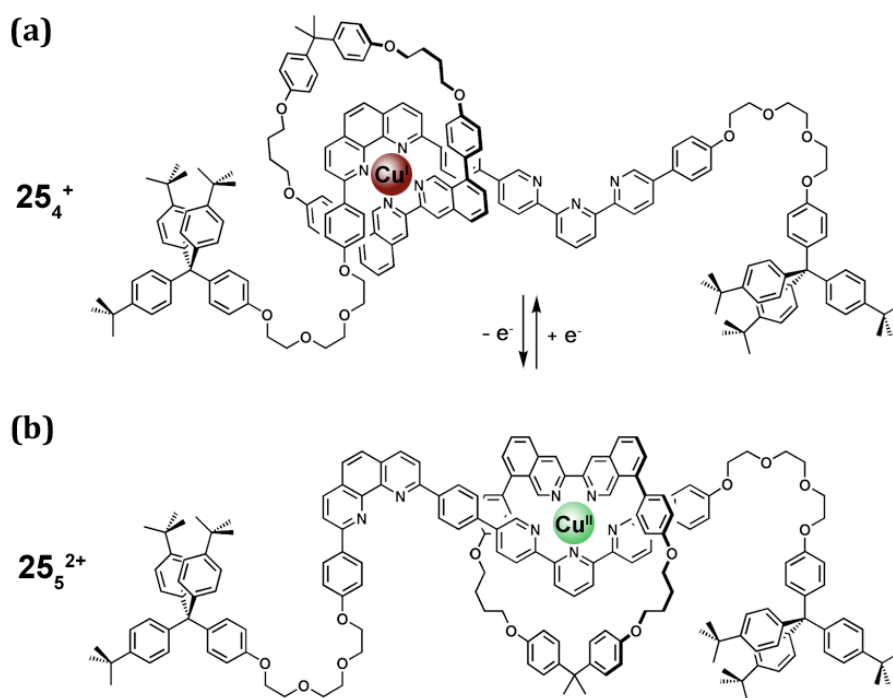


Figure 16. Formules des deux états stables de la nouvelle navette à base de dpbiq.

La mise en mouvement de la navette suit le même schéma que précédemment, c'est-à-dire un schéma carré à 4 étapes. La première est l'oxydation électrochimique du complexe tétracoordiné 25_4^+ en 25_4^{2+} , ce qui entraîne le déplacement du macrocycle de la station dpp à la station terpy pour former l'état stable 25_5^{2+} . La troisième étape est la réduction du complexe pentacoordiné 25_5^{2+} en 25_5^+ , ce qui finalement reconduit le macrocycle à sa position de départ. Ce mécanisme est schématisé ci-dessous (Figure 17).

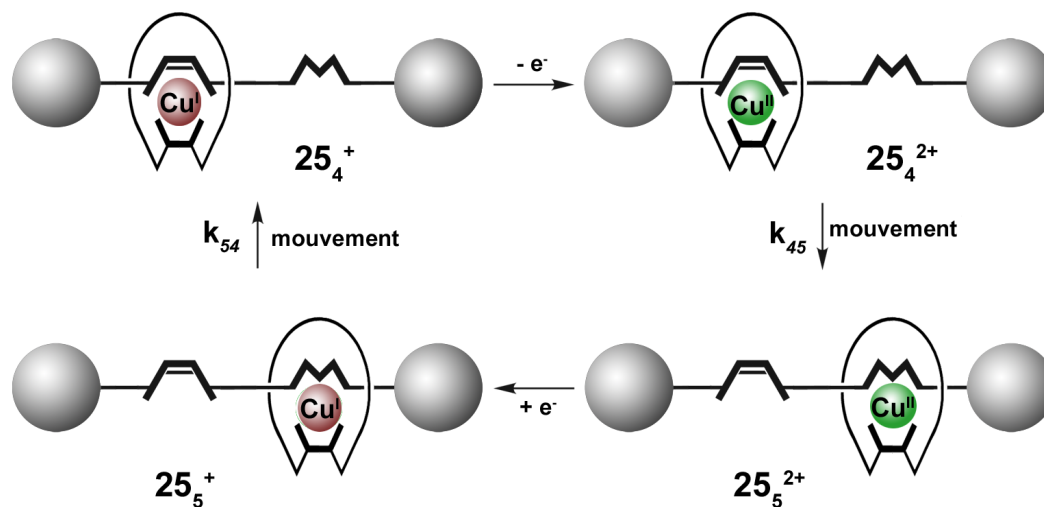


Figure 17. Principe du mouvement de la navette moléculaire 25^+ .

Pour effectuer les mesures de voltammétrie cyclique, le rotaxane est dissout dans un solution de sel de fond (NBu_4BF_4) à une concentration de 0.1 M dans un mélange $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9 :1). Le dichlorométhane est nécessaire car le complexe a un environnement organique trop important pour être soluble dans l'acétonitrile seul. Nous avons réalisé une série de voltammogrammes cycliques (CV) en faisant varier les vitesses de balayage de 50 mV/s à 1600 mV/s. [19-20]

Le premier balayage à 50 mV/s (Figure 18(a)) permet d'observer en premier lieu une vague d'oxydation à 0.36 V correspondant à l'oxydation de $\mathbf{25_4^+}$ en $\mathbf{25_4^{2+}}$. Une très petite vague de réduction est observée vers 0.31 V correspondant à la réduction de l'espèce tétracoordinée. Le signal principal de réduction se trouve à -0.03 V et correspond à la réduction de $\mathbf{25_5^{2+}}$. Cela signifie que la quasi-totalité des complexes oxydés ont eu le temps de se réarranger et donc d'effectuer un mouvement de translation du centre métallique et du macrocycle de la station dpp jusqu'à la station terpy.

Avec une vitesse de balayage deux fois plus élevée (100 mV/s) (Figure 18(b)), une augmentation de la taille du pic de réduction à 0.31 V signifie que peu de complexes $\mathbf{25_4^{2+}}$ ont eu le temps de se réarranger.

En passant à une vitesse de balayage encore supérieure (400 mV/s) (Figure 18(c)), deux vagues de réduction bien distinctes et de tailles identiques sont observées. Cela signifie qu'à cette vitesse de balayage, il y a autant de complexes oxydés qui ont eu le temps de se réarranger que de complexes qui n'ont pas eu le temps d'effectuer l'échange de ligand. Cette donnée nous permet d'estimer un temps de demi-réaction du réarrangement des complexes de cuivre(II) après oxydation de 4 secondes, correspondant à une constante de vitesse k_{45} de environ 0.25 s^{-1} . [21,22] Des mesures sur plusieurs cycles successifs ont été effectuées afin de déterminer la constante de vitesse du réarrangement des complexes une fois réduits. Cependant, même à très grande vitesse, la vague d'oxydation correspondant au complexe non réarrangé $\mathbf{25_5^+}$ n'est pas visible et ne peut nous indiquer qu'une limite inférieure de la constante de vitesse correspondante.

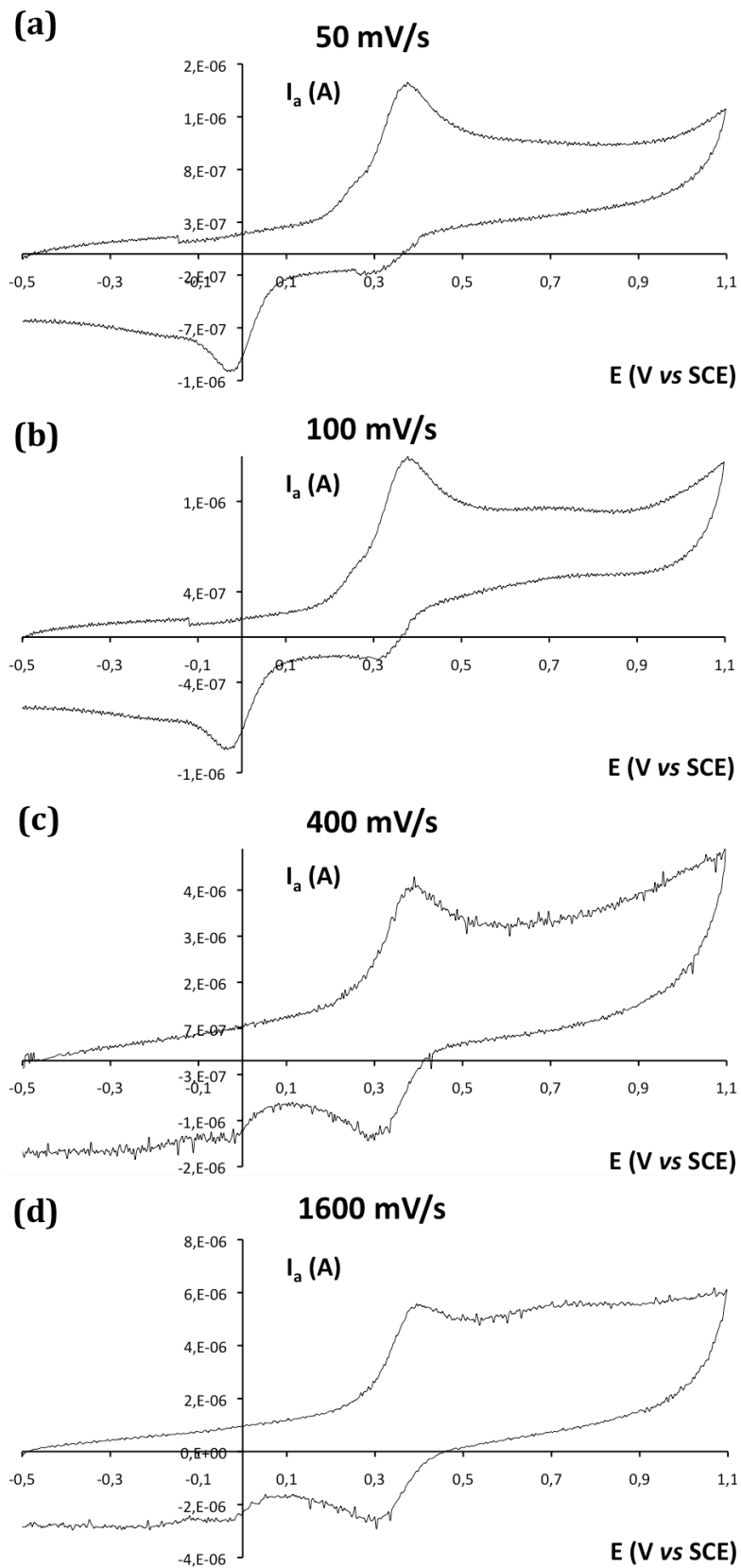


Figure 18. Voltammogrammes cyclique obtenus avec des vitesses de balayages de (a) 50, (b) 100, (c) 400 et (d) 1600 mV/s entre -0.5 V et 1.1 V.

La dernière vitesse de balayage utilisée est de 1600 mV/s et on observe sur le CV (Figure 18(d)) que la vague de réduction des complexes non réarrangés est devenue plus importante que celle des complexes ayant subi le réarrangement. Nous distinguons néanmoins toujours la vague de réduction de 25_5^{2+} . Ainsi, même avec une vitesse de balayage très élevée et donc dans un laps de temps très court une partie des complexes ont eu le temps de se réarranger.

Des mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur le complexe 25_5^{2+} obtenu par électrolyse exhaustive (coulométrie à potentiel contrôlé de 1.0 V vs SCE), mais même de cette façon aucune vague d'oxydation correspondant au complexe non réarrangé 25_5^+ n'a pu être observé. Il en résulte que le déplacement du macrocycle de la terpyridine à la phénanthroline, correspondant à la réorganisation d'un complexe de Cu(I) pentacoordiné, est beaucoup trop rapide pour pouvoir être observable avec les vitesses permises avec notre appareillage. Une estimation de la constante de vitesse k_{54} minimale du réarrangement du complexe de Cu(I) pentacoordiné vers le complexe de Cu(I) tétracoordiné est de 50 s^{-1} .

Dans ce projet nous voulions également mesurer l'impact du macrocycle à base de dpbiiq sur la cinétique du mouvement de la navette moléculaire par rapport à celle à base de **m-30**. Afin de faire une comparaison rigoureuse, les mêmes études électrochimiques ont été menées sur le [2]rotaxane $[26^+][PF_6^-]$. Nous avons constaté qu'avec les mêmes vitesses de balayage élevées, aucun réarrangement du complexe de Cu(I) pentacoordiné vers le complexe de Cu(I) tétracoordiné n'est visible. C'est seulement après électrolyse exhaustive et un temps de réarrangement de 7 h que les proportions d'espèce réarrangée et d'espèce non réarrangée semblent être identiques. Ceci nous permet de donner une estimation de la constante de vitesse de $k_{45} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

2.4-Conclusions et perspectives

Un nouveau type de navette rapide a été conçue en se basant sur l'utilisation d'un ligand chélatant non encombrant incorporé dans le macrocycle. Ceci facilite les réactions d'échange de ligands, ce qui entraîne une vitesse de déplacement du macrocycle le long de l'axe beaucoup plus rapide. Le problème de la lenteur du système

lié à la première navette moléculaire à été résolu, ce qui permet d'imaginer la création d'une navette rapide sur une plus longue distance. Or pour augmenter cette distance il faudrait remplacer l'unité *p*-phénylène entre les deux stations de la navette par un groupement espaceur plus long. Incidemment, des exemples dans la littérature ont montré que l'utilisation de tels groupements inertes impliquait une élévation de la barrière énergétique d'activation et donc un ralentissement du déplacement de l'anneau entre les stations. [23,24]

L'idée retenue pour éviter l'apparition de ce ralentissement est d'introduire au lieu d'un espaceur inerte, une station intermédiaire fondée sur des hétérocycles azotés et qui permettrait quelque soit le degré d'oxydation du cuivre la formation d'un complexe intermédiaire.

La stabilité de ce dernier devrait être plus faible que celle des complexes mettant en jeu les deux stations terminales, c'est-à-dire la station dpp pour le complexe de Cu(I) et la station terpy pour le complexe de Cu(II). L'utilisation d'un ligand à base de 2,2'-bipyridine (bipy) semble être une solution envisageable.

3-Une nouvelle navette moléculaire comportant deux stations bidentates

3.1-Synthèse d'une navette moléculaire dpp-bipy

en collaboration avec Fabien Durola

3.1.1-Conception de la navette moléculaire rapide

La synthèse de cette nouvelle navette va suivre la même stratégie que celle de la navette **25ⁿ⁺**, en remplaçant l'unité terpyridine par un fragment bipyridine. D'un point de vue purement pratique nous allons réutiliser le demi-axe contenant le fragment dpp, et le prolonger par une réaction de couplage de type Suzuki par un fragment 5,5'-bipyridine asymétrique (Figure 19).

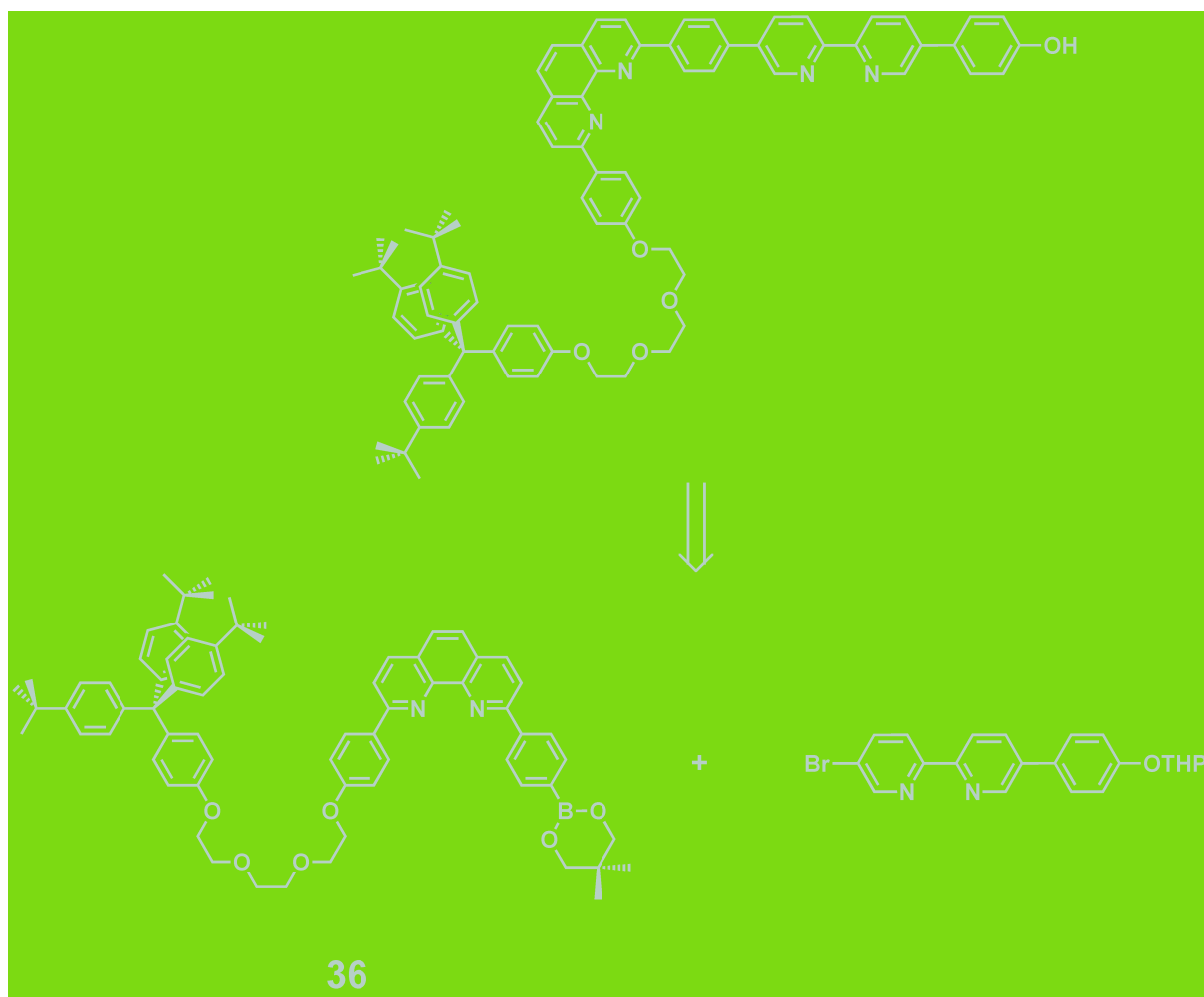


Figure 19. Stratégie de synthèse de l'axe de la nouvelle navette

3.1.2-Synthèse de l'axe rigide à deux stations : dpp et bipy

Les nouvelles étapes à réaliser sont celles menant à la formation de la bipyridine asymétrique. La synthèse peut se faire de façon analogue à celle de la terpyridine asymétrique **40**, et les mêmes précurseurs sont utilisés.

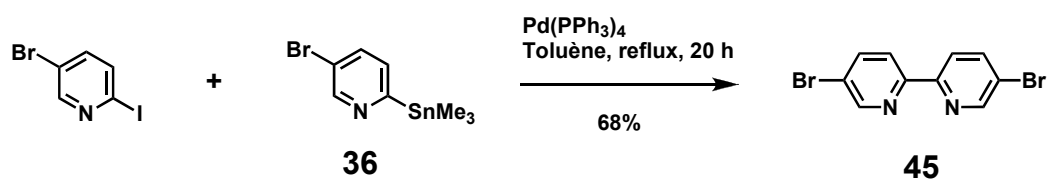


Figure 20. Synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine **45**.

La première étape nécessite à nouveau l'utilisation de l'organoétain **36** ainsi que son précurseur, la 5-bromo-2-iodopyridine. Il s'agit d'une réaction de couplage de type Stille dans des conditions habituelles avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur dans le toluène à reflux pendant 20 h. La 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine **45** est obtenue après purification avec 68% de rendement (Figure 20).

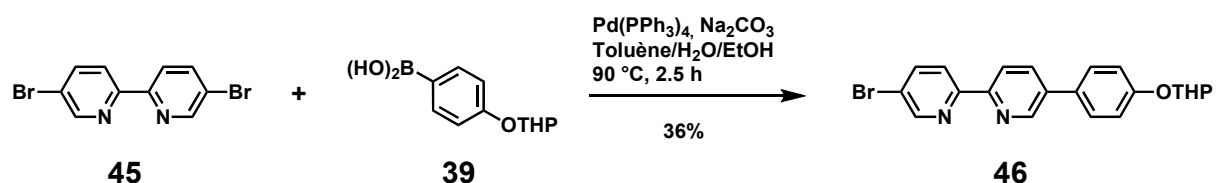


Figure 21. Synthèse de la bipyridine asymétrique **46**.

L'étape suivante consiste à former une bipyridine asymétrique par ajout de l'acide boronique **39** préalablement formé (Figure 21). Cette réaction étant statistique, un seul équivalent d'acide boronique est utilisé et le rendement maximum attendu ne peut excéder 50%. Cette réaction est une réaction de couplage de type Suzuki réalisée dans les mêmes conditions que lors de la formation de la terpyridine asymétrique **40**. La bipyridine asymétrique **46** est obtenue avec un rendement satisfaisant de 36%.

La synthèse de ce nouvel axe rigide suit la même stratégie que celle utilisée pour préparer l'axe **42** comportant les stations dpp et terpy. La première étape est une réaction de couplage de type Suzuki pour assembler le fragment dpp et la bipyridine asymétrique **46**. Les conditions sont les mêmes que précédemment, et l'axe **47** comportant les deux stations terminé par une fonction phénol protégée est obtenu après chromatographie avec un très bon rendement (90%). L'étape suivante est la déprotection du groupe THP par action catalytique de l'acide chlorhydrique dans le méthanol à reflux. L'axe déprotégé **48** est finalement obtenu avec un rendement quantitatif (Figure 22).

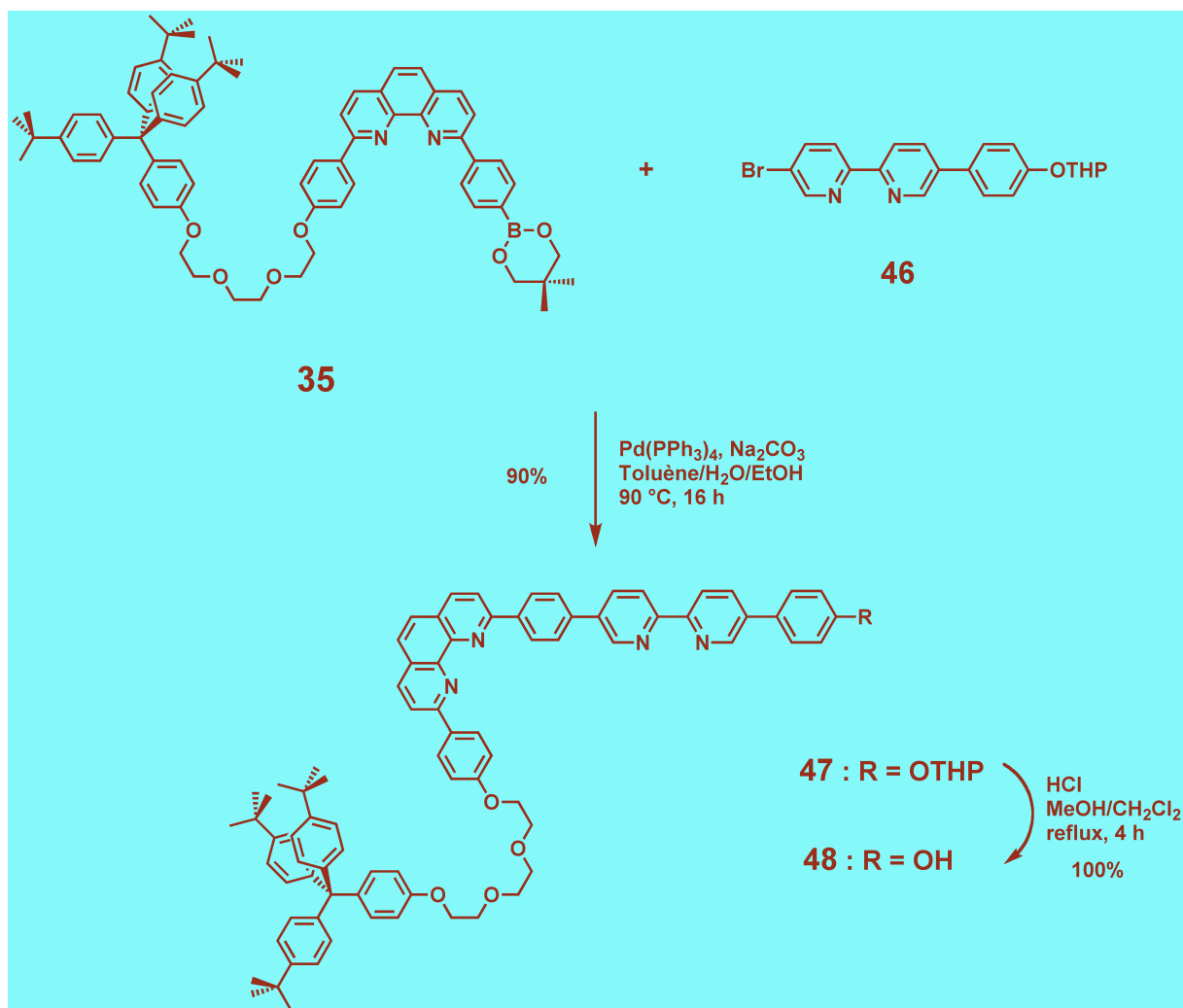


Figure 22. Synthèse de l'axe à deux stations bidentates **48**.

3.1.3-Synthèse du [2]rotaxane **50**⁺

Ce [2]rotaxane est synthétisé de façon analogue à celle de la navette précédemment présentée comportant l'axe dpp-terpy. En effet, dans un premier temps, le macrocycle **28** est mis en solution dans une faible quantité de chloroforme, puis une solution de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+(\text{PF}_6)^-$ dans l'acétonitrile est ajoutée afin d'obtenir un complexe orange clair correspondant à un macrocycle coordonné à un Cu(I) et à deux molécules d'acétonitrile. Après trente minutes d'agitation à température ambiante, une solution de l'axe rigide **48** dans le chloroforme est ajoutée, entraînant la formation d'un complexe brun-rouge correspondant au pseudo-rotaxane **49**⁺ souhaité (Figure 23(a)). Le chloroforme a été utilisé plutôt que le dichlorométhane car la solubilité de l'axe rigide

est moins grande dans ce dernier, et nécessite de trop grands volumes de solvants. Les solvants de réaction étant évaporés, le produit brut **38**⁺ est directement utilisé dans l'étape suivante, car ce produit n'est pas assez stable pour pouvoir subir une purification par chromatographie sur colonne, les risques de désenfilage étant trop grands.

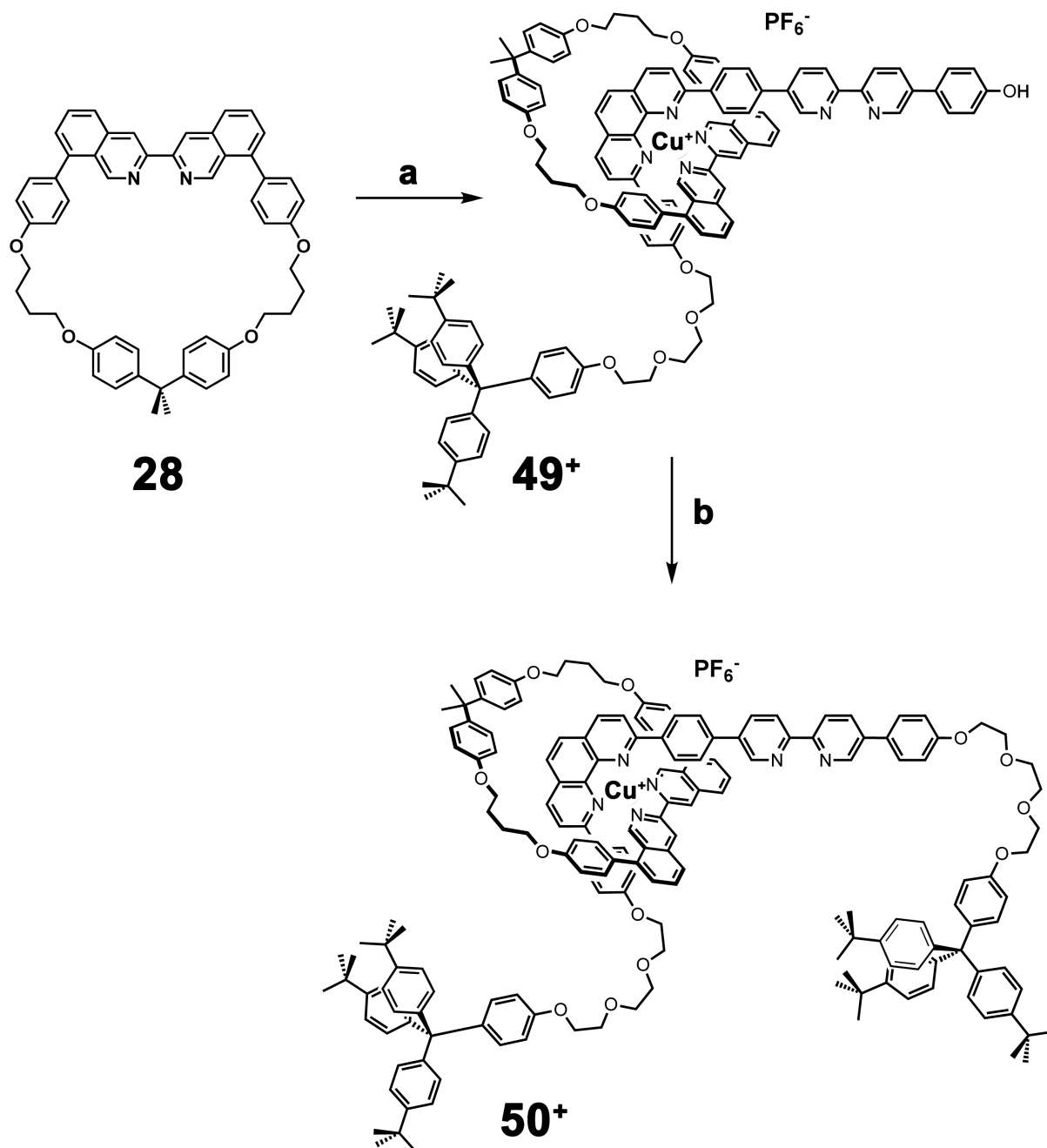


Figure 23. Synthèse du [2]rotaxane rigide à deux stations dpp bipy. a) étape d'enfilage : $[Cu(MeCN)_4]^+.(PF_6)^-$ dans $CHCl_3/MeCN$, TA, 30 min, puis ajout de **48** dans $CHCl_3$. b) étape de bouchonnage : **30**, Cs_2CO_3 , ascorbate de sodium dans DMF, 50 °C, 18 h, 15%

La réaction de bouchonnage (Figure 23(b)) est une réaction de substitution nucléophile de type Williamson. Le bouchon à chaîne iodée **30**, du carbonate de césium et une faible quantité d'ascorbate de sodium sont ajoutés au pseudo-rotaxane **49⁺** sous argon, puis un faible volume de DMF est ajouté et la réaction est agitée à 50 °C pendant 18 h. Après traitement et plusieurs purifications par colonnes successives, le [2]rotaxane souhaité **50⁺** est obtenu avec un faible rendement (15% sur les deux dernières étapes), mais en quantité suffisante pour être caractérisé et étudié par électrochimie (24 mg).

3.1.4-Caractérisation par spectroscopie RMN ¹H

Le composé **50⁺** obtenu a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H 1D et 2D, nous permettant d'attribuer tous les signaux des protons comme indiqué à la Figure 24. Ceci confirme de façon certaine quelle est la forme du complexe obtenu, et en particulier la localisation du macrocycle. Les premières observations montrent que les signaux correspondants aux protons bi1, bi6 et bi7 de la biisoquinoline du macrocycle ont subi des blindages importants. Ceci atteste de la proximité du macrocycle par rapport au rail. En effet, les protons situés vers l'intérieur de la cavité du macrocycle se trouvent dans les cônes de blindages des cycles aromatiques du rail.

Nous remarquons également que les signaux les plus fortement déblindés de l'axe sont ceux correspondant aux protons des groupements phénylènes à proximité de la station dpp du rail, c'est-à-dire les protons o, m, o' et m'. Ce blindage va aussi affecter les protons bp1 et bp2 les plus proches de la dpp et appartenant à la bipy. Ceci est dû au fait que le macrocycle est coordonné au niveau de la dpp. En effet, les protons o, m, o', m', bp1 et bp2 subissent tous des effets de courants de cycles provenant des noyaux aromatiques de la dpbbiq incorporée au macrocycle et inversement pour les protons bi1, bi6 et bi7 vis à vis des noyaux aromatiques de l'axe.

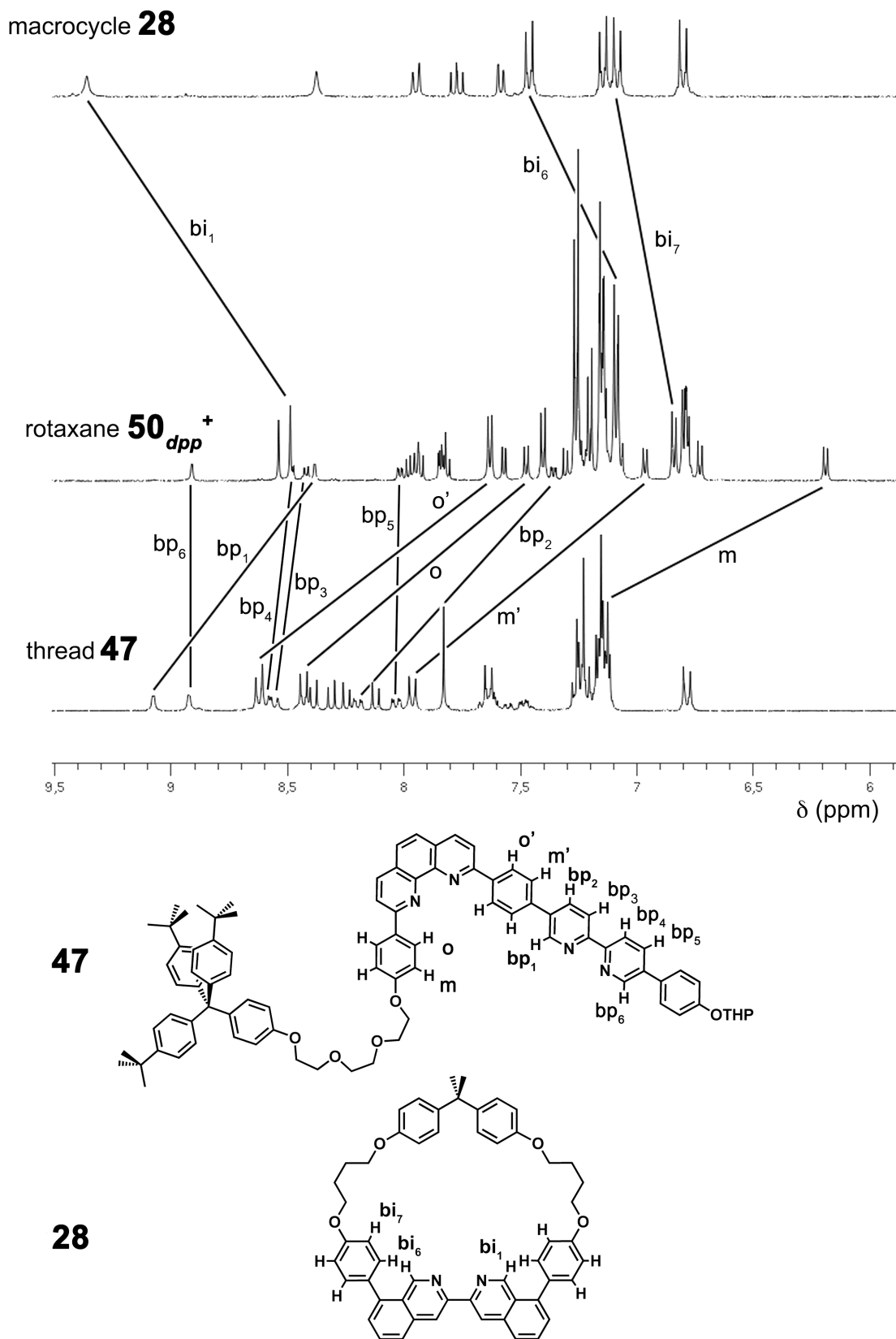


Figure 24. Spectres RMN et formules du [2]rotaxane 50_{dpp^+} et de ses précurseurs organiques **28** et **47**.

Nous notons enfin que plus les protons sont éloignés de la dpp, plus leurs signaux sont faiblement blindés, comme par exemple bp3 et bp4. Pour les protons encore plus éloignés du site de coordination du macrocycle, tels que bp5 et bp6, le déplacement chimique de leurs signaux reste identique. C'est un argument supplémentaire prouvant que le macrocycle est bien positionné au niveau de la dpp et non de la bipy dans le complexe de cuivre(I), que l'on pourra noter 50_{dpp}^+ .

3.2-Synthèse et étude de complexes modèles

3.2.1-Synthèse des complexes modèles

Avant d'étudier les propriétés dynamiques de la navette 50_{dpp}^+ nouvellement synthétisée, nous avons préparé des complexes modèles (Figure 25) dont les propriétés électrochimiques devraient se rapprocher de celles des deux différentes formes 50_{dpp}^+ et 50_{bipy}^+ du [2]rotaxane.

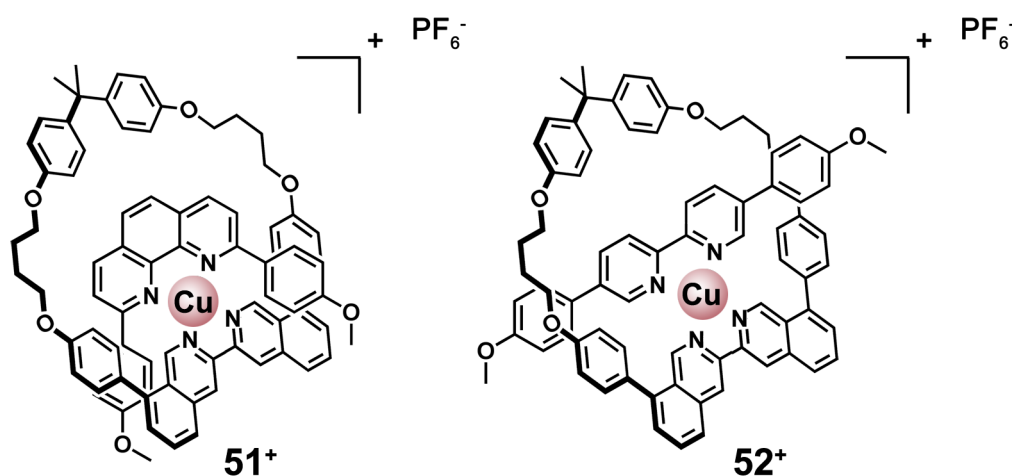


Figure 25. Formules des deux complexes modèles à synthétiser.

La procédure utilisée pour leur synthèse est identique pour les deux complexes. En premier lieu, le macrocycle **28** est solubilisé dans le dichlorométhane, puis une solution de $[Cu(MeCN)_4]^+.(PF_6)^-$ dans l'acétonitrile est ajoutée menant à la formation du complexe orange clair consistant en un macrocycle coordonné à un atome de Cu(I) et deux

molécules d'acétonitrile. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, il est ajouté une solution du ligand approprié : dap (2,9-dianisyle-1,10-phénanthroline) ou dabipy (5,5'-dianisyle-2,2'-bipyridine) pour fournir, après évaporation des solvants, respectivement **51**⁺ et **52**⁺ de façon quantitative.

Avant de synthétiser ces complexes modèles, nous avons préparé les précurseurs organiques. La synthèse du macrocycle **28** a été décrite précédemment et la molécule de dap a déjà été synthétisée en grandes quantités au laboratoire. Il nous restait à préparer la molécule de dabipy.

Pour synthétiser la molécule de dabipy, on part de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine **45** que l'on fait réagir avec l'acide *p*-anisyleboronique par une réaction de couplage de type Suzuki dans les conditions classiques décrites précédemment. Le produit obtenu est insoluble dans la plupart des solvants usuels, il a été purifié par précipitation et lavages successifs à l'eau distillée et au dichlorométhane. Nous avons considéré le produit comme étant utilisable quand un seul spot était visible sur ccm. Le produit a été caractérisé par RMN ¹H dans le dmsO-d₆ à chaud. Il a été finalement obtenu avec un rendement très moyen de 46% du fait de sa faible solubilité (Figure 26).

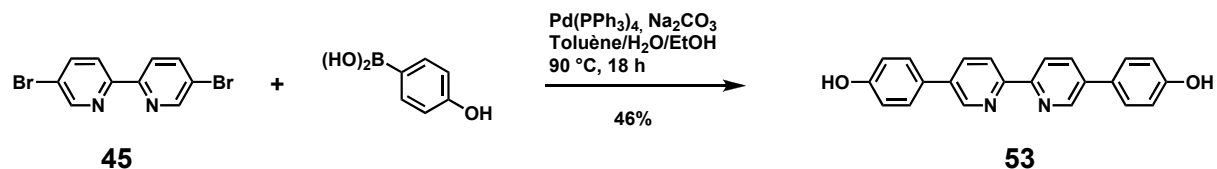


Figure 26. Synthèse de la 5,5'-dianisyle-2,2'-bipyridine **53**.

3.2.2-Étude électrochimique des complexes modèles

en collaboration avec Jean-Paul Collin

Les mesures électrochimiques effectuées ont permis d'obtenir précisément les potentiels de demi-vague des couples redox **51**²⁺/**51**⁺ et **52**²⁺/**52**⁺. Afin de s'affranchir du potentiel peu stable de la référence utilisée (fil d'argent), une référence interne est introduite dans le milieu : le complexe [Os(tterpy)₂][PF₆] (tterpy = 5,5''-bis(tolyle)-2,2' :6',2''-terpyridine) qui a un couple redox présentant le double avantage d'être à la

fois réversible (quelque soit les conditions de vitesse de balayage le potentiel redox ne varie pas) et d'avoir un potentiel redox éloigné de celui des couples à étudier. Ainsi nous évitons d'avoir une superposition possible de vague d'oxydoréduction entre différents couples redox. Le potentiel redox du couple $\text{Os}(\text{tterpy})_2^{3+/2+}$ de référence, dans nos conditions opératoires, est situé à 0.90 V vs SCE:

$$E_{1/2} (\text{Os}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{II}}) = 0.90 \text{ V vs SCE.}$$

Les mesures effectuées par voltampérométrie cyclique sur les deux complexes modèles ont conduit aux valeurs suivantes de leur potentiel redox :

$$E_{1/2} (51^{2+}/51^+) = 0.34 \text{ V vs SCE et } E_{1/2} (52^{2+}/52^+) = 0.18 \text{ V vs SCE}$$

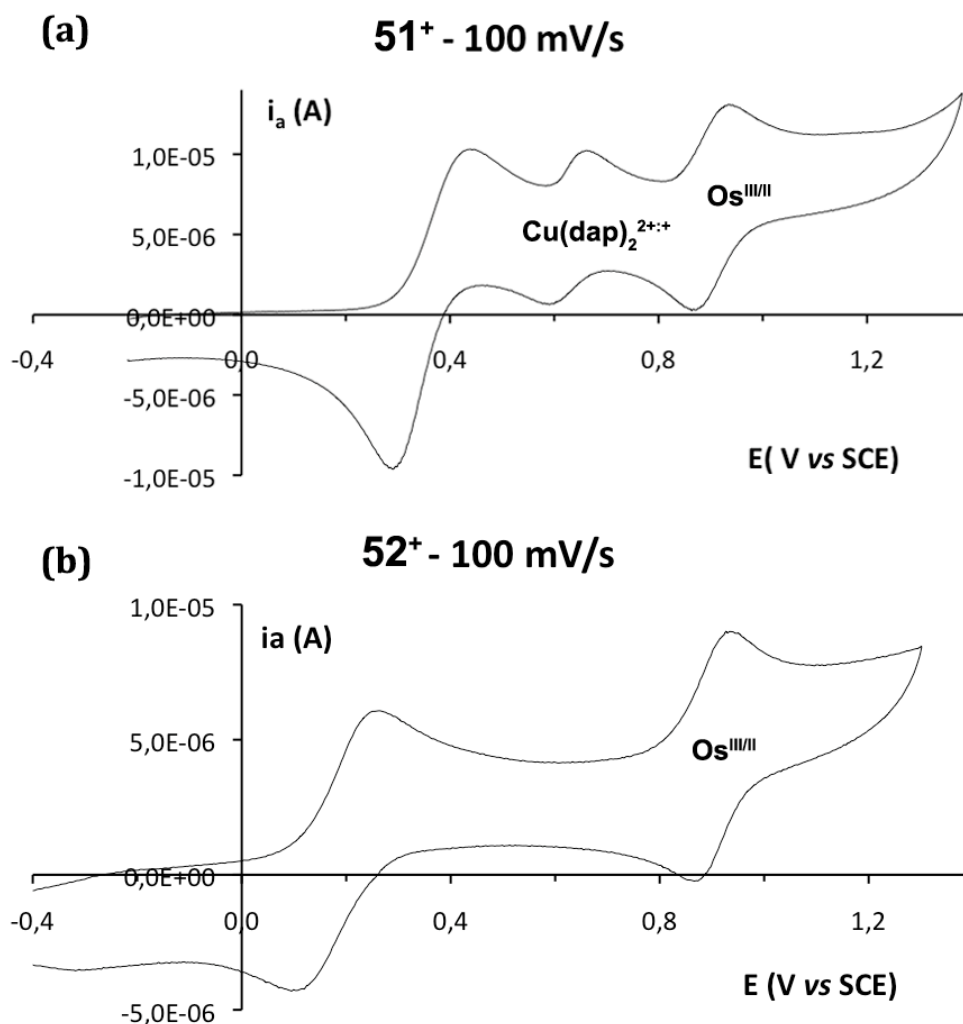


Figure 27. Voltampérogrammes des complexes (a) 51⁺ et (b) 52⁺ en présence du complexe de référence $\text{Os}(\text{tterpy})_2^{2+}$ et à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

L'espèce correspondant au potentiel redox de 0.63 V sur la CV (a) est le complexe de cuivre $\text{Cu}(\text{dap})_2^+$. La formation de ce complexe extrêmement stable thermodynamiquement semble difficile à empêcher lors de la synthèse de $\mathbf{51}^+$.

3.3-Étude électrochimique de la navette dpp-bipy

en collaboration avec Fabien Durola

Dans les machines moléculaires synthétisées précédemment dans notre laboratoire et fondées sur les modes de coordination du cuivre(I), les deux états stables des molécules font toujours intervenir un complexe de cuivre(I) tétracoordiné et un complexe de cuivre(II) pentacoordiné. Dans chacun des cas, au moins un ligand bidentate et un ligand tridentate ont été utilisés.

Avec cette nouvelle navette, seuls deux ligands bidentates sont utilisés : un fragment dpp et une unité bipy. Dans ce cas précis, les deux états stables de la navette seront donc tétracoordinés (Figure 28), du moins si on ne prend en compte que les atomes d'azote des chélates. La différence majeure entre les deux formes stables de la navette est d'ordre stérique. En effet, d'un côté l'unité dpp est extrêmement encombrante et masque l'atome de cuivre, l'empêchant ainsi d'interagir avec d'autres chélates, alors que le fragment bipy est non-encombrant et autorise la libre rotation de la liaison $\text{C}_2\text{-C}_2'$. Ceci permet au cuivre de se coordonner avec d'éventuelles molécules d'acétonitrile.

Cette différence majeure implique également une considération d'ordre thermodynamique. En effet, pour les navettes ayant deux états stables du type $[\text{Cu}(\text{dpbiiq})(\text{dpp})]^+$ pour Cu(I) et $[\text{Cu}(\text{dpbiiq})(\text{terpy})]^{2+}$ pour Cu(II), la différence de potentiels entre les deux couples redox correspondants est importante (0.34 V et -0.02 V vs SCE dans CH_3CN respectivement). Cela se traduit par une force motrice conséquente ($\Delta G^\circ \sim 0.36 \text{ eV}$) pour les mouvements de translation entre les deux états stables de la navette une fois le stimulus électrochimique introduit. Dans le cas de la nouvelle navette comportant uniquement deux stations bidentates, nous nous attendons à une force

motrice plus limitée. L'étude des propriétés dynamiques démontrera si la présence d'un ligand tridentate est nécessaire au mouvement du macrocycle de la station dpp à la station bipy.

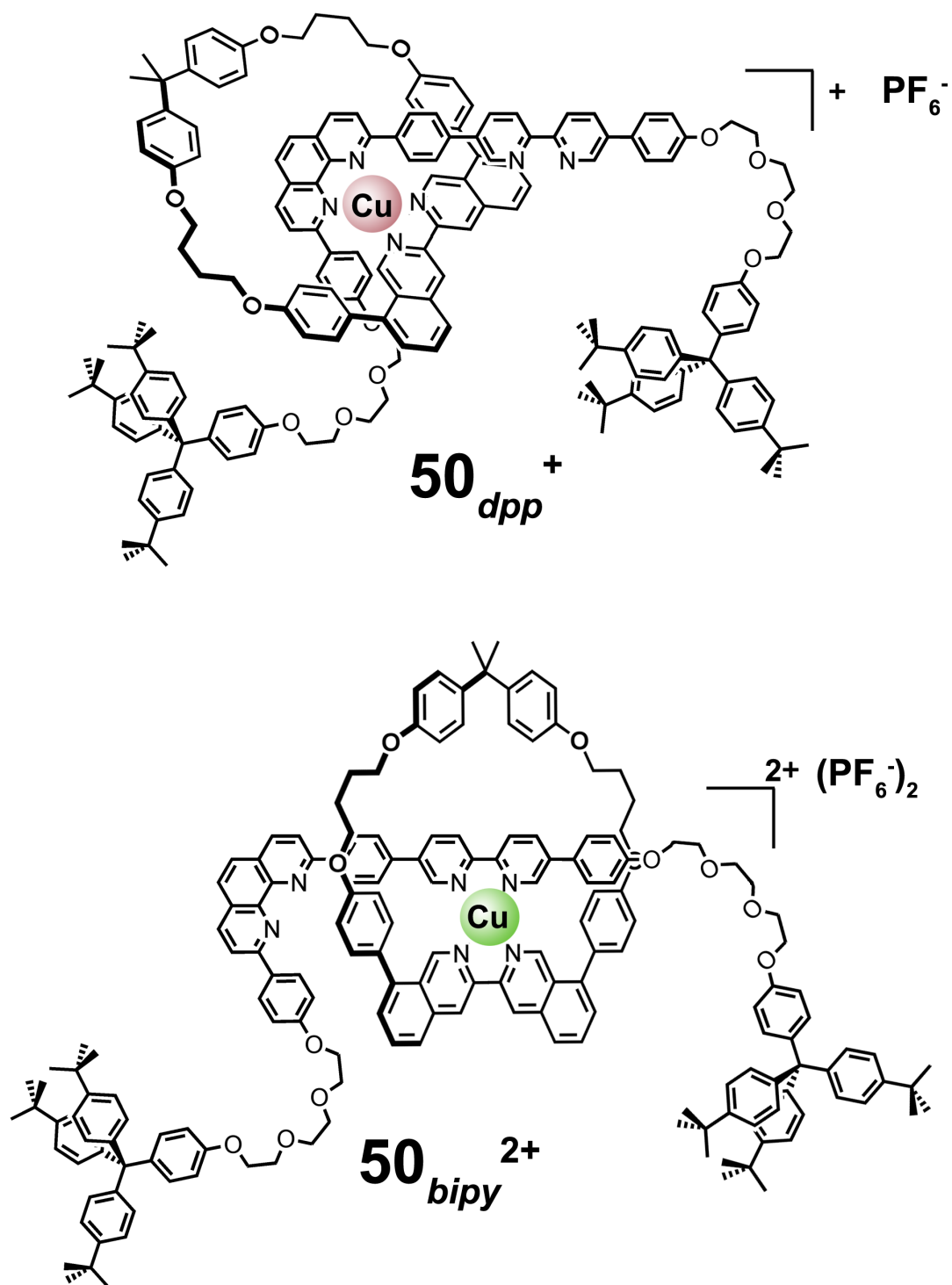


Figure 28. Formules des deux états stables de la nouvelle navette. Les indices **dpp** et **bipy** indiquent la position du macrocycle sur le rail de la navette.

Les études électrochimiques effectuées sur cette nouvelle navette ont été effectuées par voltampérométrie cyclique en effectuant des balayages de potentiels entre -0.4 V et 0.85 V et à différentes vitesses.

Avec la vitesse de balayage la plus faible, c'est-à-dire 100 mV/s (Figure 29(a)), la première vague observée est une vague d'oxydation située à 0.41 V et correspondant à l'oxydation de 50_{dpp}^+ . En effet, le potentiel d'oxydation mesuré pour le complexe test 51^+ est également 0.41 V, ce qui confirme bien la position du macrocycle dans le complexe de Cu(I).

La vague de réduction majoritaire est située à 0.13 V. Or cette valeur correspond exactement au potentiel de réduction du complexe test 52^{2+} , ce qui signifie que la vague de réduction la plus importante correspond au complexe réarrangé, c'est-à-dire avec le macrocycle situé au niveau de la bipy. Une vague de réduction plus faible est observée à 0.3 V correspondant au complexe qui ne s'est pas réarrangé et au retour du pic d'oxydation situé à 0.41 V. La CV obtenu à 200 mV/s (Figure 29(b)) est semblable et ne montre pas de nette évolution.

À une vitesse de balayage plus élevée, 800 mV/s (Figure 29(c)), la vague de réduction de 50_{dpp}^{2+} devient plus importante, s'élargit et commence à se superposer avec la vague de réduction de 50_{bipy}^{2+} . Les deux vagues de réduction semblent avoir la même importance, ce qui signifie que le temps de demi-réaction du mouvement de translation peut être estimé à partir de ce CV à environ 1.2 secondes. Il en est déduit une constante de vitesse $k_{45} \approx 0.8 \text{ s}^{-1}$.

À vitesse de balayage plus élevée, ici à 1600 mV/s (Figure 29(d)), la vague de réduction du complexe non réarrangé devient, de façon logique et attendue, plus importante que celle du complexe réarrangé.

Ainsi, il a été démontré que la présence d'une station tridentate dans les navettes moléculaires n'est pas une condition nécessaire, un mouvement rapide de l'anneau étant ici réalisé entre deux stations bidentates : une unité 2,9-diphényle-1,10-phénanthroline et un fragment 2,2'-bipyridine.

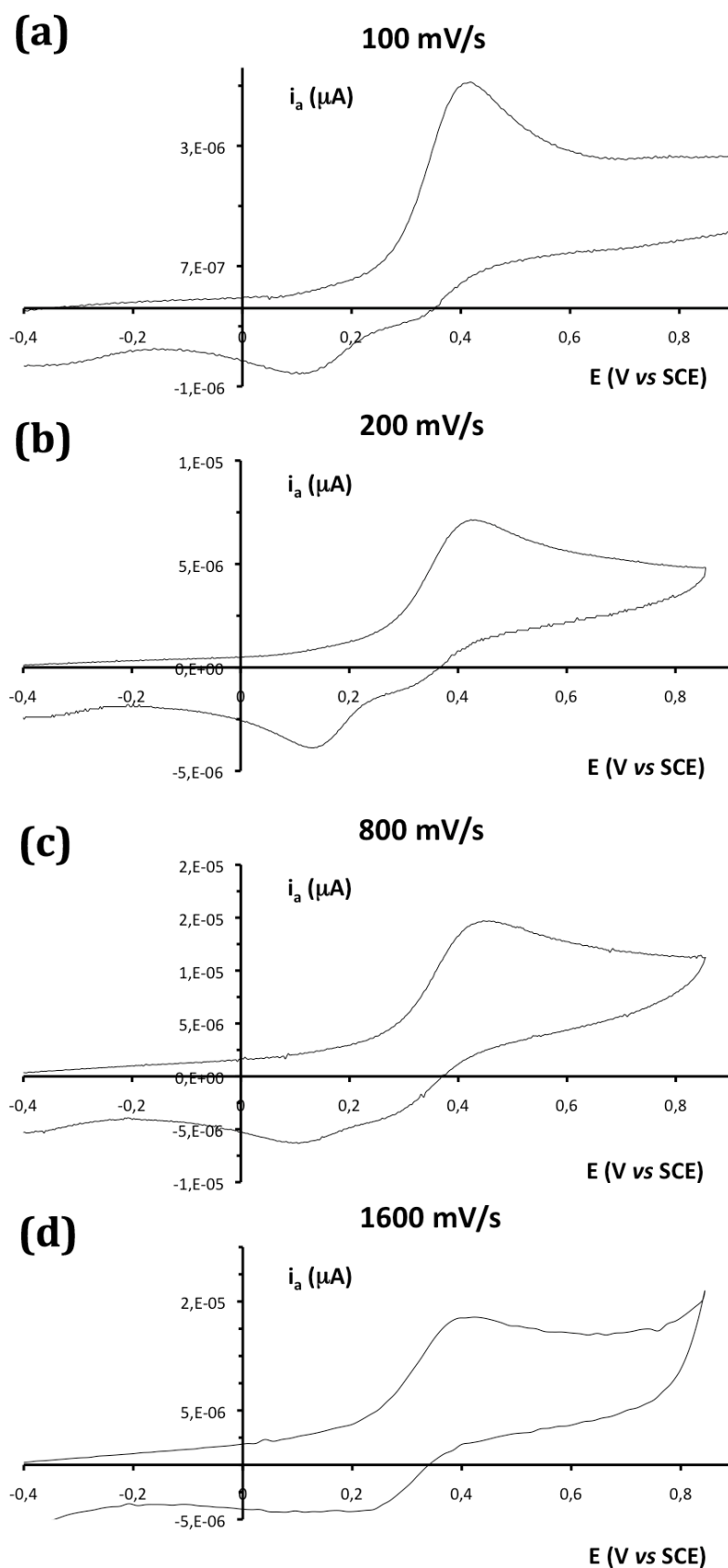


Figure 29. Voltammogrammes cyclique obtenus avec des vitesses de balayages de (a) 100, (b) 200, (c) 800 et (d) 1600 mV/s entre -0,4 V et 0,85 V.

3.4-Conclusions et perspectives

Avec ces deux nouvelles navettes moléculaires rapides, nous nous sommes affranchis de l'inertie de l'ancienne navette. Nous avons également prouvé qu'une station tridentate n'est pas indispensable pour induire un mouvement par modification du degré d'oxydation de l'atome de cuivre. Ainsi, en ajoutant une bipy comme station intermédiaire à la navette 25_4^+ , une nouvelle navette susceptible de présenter des déplacements rapides sur longue distance devient envisageable, et cela, sans ralentissement notable du fait de la présence de la station bipy intermédiaire.

References

- [1] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tet. Lett.* **1983**, *46*, 5095-5098; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3034-3035.
- [2] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- [3] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605-7606.
- [4] G. W. H. Wurpel, A. M. Brouwer, I. H. M. van Stokkum, A. Farran, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11327-11328.
- [5] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1769-1772.
- [6] C. M. Keaveney, D. A Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222-1222.
- [7] E. M. Pérez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210-12211.
- [8] V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *PNAS* **2006**, *103*, 1178 -1183.
- [9] J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 525-528.
- [10] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503-512.
- [11] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399-9400.
- [12] I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2004**, 474-476.
- [13] U. Létinois-Halbes, D. Hanss, J. M. Beierle, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5753-5756.
- [14] J.-P. Collin, F. Durola, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2420-2425.

- [15] F. Durola, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Hel. Chim. Acta* **2007**, *90*, 1439-1446.
- [16] H. W. Gibson, S.-H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748-3756.
- [17] B. X. Colasson, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Synlett*, **2002**, 0271-0272.
- [18] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 661-672.
- [19] F. Durola, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3607-3610 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3537-3540.
- [20] F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4124-4134.
- [21] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706-723.
- [22] L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3310-3317.
- [23] A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092-11093.
- [24] H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491-1495.

Une nouvelle navette moléculaire rapide à longue distance

1-Présentation du projet

1.1-Description du principe du mouvement

Dans ce projet, l'objectif est la synthèse d'une navette moléculaire rapide dont le macrocycle se déplacerait sur une longue distance. Le principe du mouvement effectué par le macrocycle mb-39 est fondé à nouveau sur les modes de coordination préférentiels du cuivre selon son degré d'oxydation comme décrit dans le chapitre précédent. Cette nouvelle navette conserve les stations terminales de la navette rapide à deux stations : dpp et terpy, entre lesquelles est inséré un espaceur jouant également le rôle de chélate, une unité bipyridine.

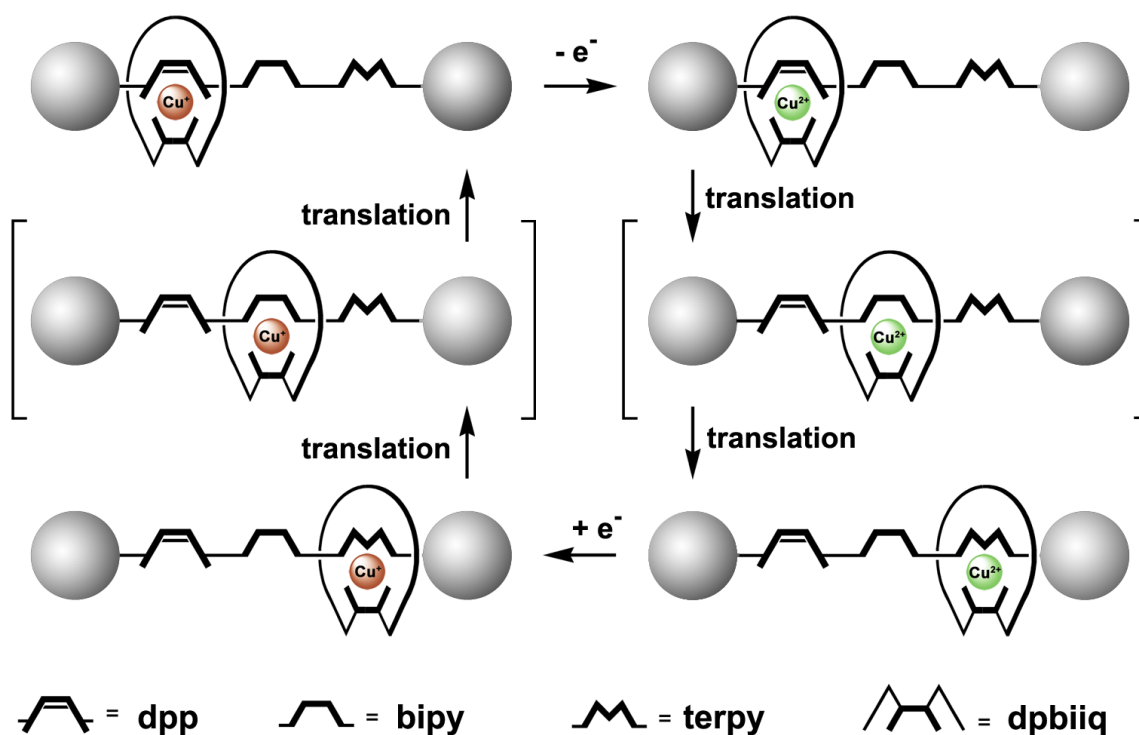


Figure 1. Principe du mouvement de la navette longue distance. Les formes intermédiaires postulées sont représentées entre crochets.

À l'état Cu(I), la forme stable de la navette est celle ayant le macrocycle positionné au niveau de la dpp. Lorsque ce complexe de cuivre(I) est oxydé, le macrocycle se déplace rapidement vers la bipyridine, moins encombrante et permettant au cuivre(II) des interactions avec d'éventuelles molécules de solvants. La stabilité de ce complexe étant plus faible que celle mettant en jeu un ligand bidentate d'une part et un ligand tridentate d'autre part, le macrocycle poursuit son mouvement jusqu'à la station terpy parcourant ainsi l'ensemble de la distance souhaitée (Figure 1). Ce mouvement est rendu réversible par réduction du cuivre(II) en cuivre(I).

1.2-Conception de la navette longue distance

La navette étant fondée en très grande partie sur la navette rapide à deux stations, sa structure en est très proche. En effet, le seul élément supplémentaire par rapport à cette dernière est l'ajout entre les deux stations terminales d'une 2,2'-bipyridine reliée à l'axe par les positions 5 et 5' (Figure 2). Les deux formes stables de la navette sont donc semblables à celles de l'ancienne navette, mais dès lors intervient une nouvelle forme intermédiaire mettant en jeu la bipyridine.

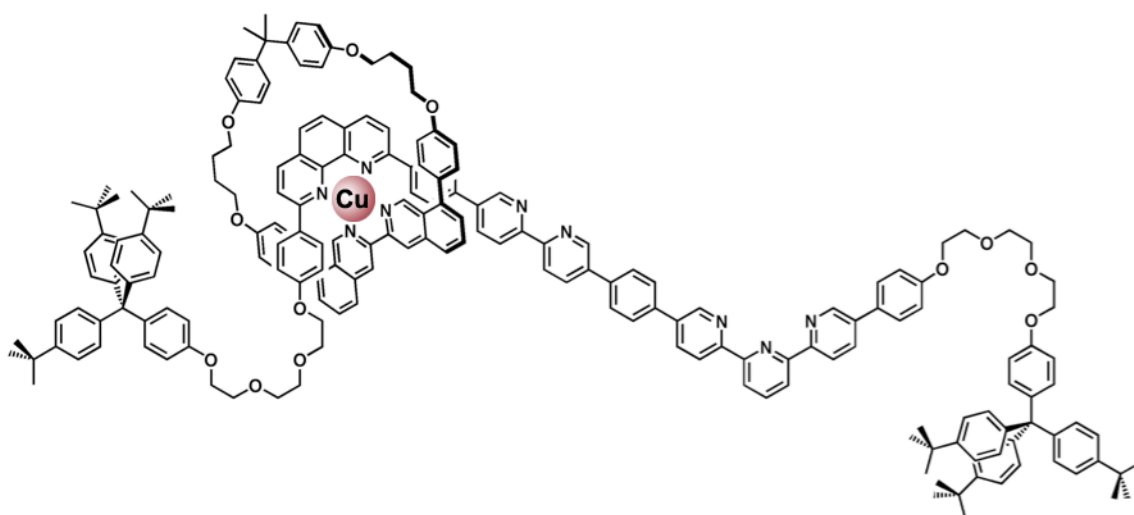


Figure 2. Formule de la navette moléculaire longue distance.

2-Synthèse de la navette longue distance

en collaboration avec Fabien Durola

2.1-Synthèse de l'axe rigide à trois stations

La synthèse de l'axe rigide à trois stations va tirer parti de tous les fragments déjà synthétisés pour les deux navettes précédentes. Le produit de départ est l'axe **48** comportant une unité dpp reliée à un bouchon, et un fragment bipyridine avec un groupement phénol comme substituant.

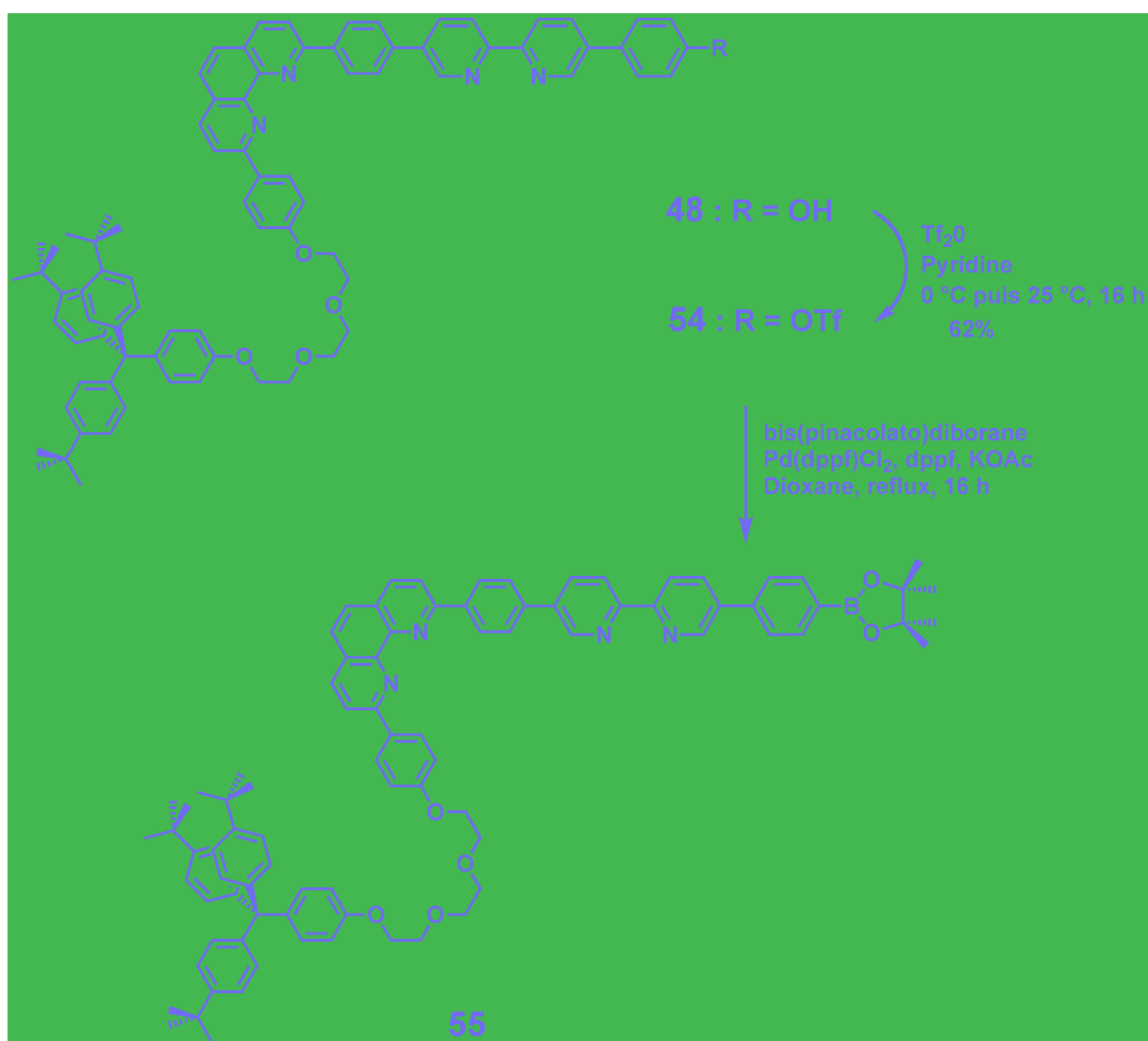


Figure 3. Synthèse de l'axe comportant les deux premières stations.

La première étape est la transformation de la fonction phénol en fonction triflate. La réaction se fait par action de l'anhydride triflique ajouté lentement dans une solution diluée de l'axe **48** dans la pyridine anhydre à 0°C. Une fois le réactif ajouté, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 16 h. La présence de la fonction triflate a pour effet de rendre l'axe soluble et nous permet de purifier le produit par chromatographie sur colonne. L'axe **54** est obtenu après purification avec un rendement moyen de 62% (Figure 3).

La deuxième étape est une réaction de type Miyaura consistant à former un ester boronique afin de pouvoir effectuer une réaction de couplage organométallique de type Suzuki. Elle se déroule dans le dioxane anhydre, avec le bis(pinacolato)diborane comme réactif, en présence d'acétate de potassium et avec Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur. La fonction triflate étant trop peu labile, du dppf est ajouté afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur par les groupements triflates. Le produit **55** obtenu n'est pas assez stable pour être purifié par colonne, néanmoins son spectre RMN étant correct, il est utilisé tel quel dans la prochaine étape.

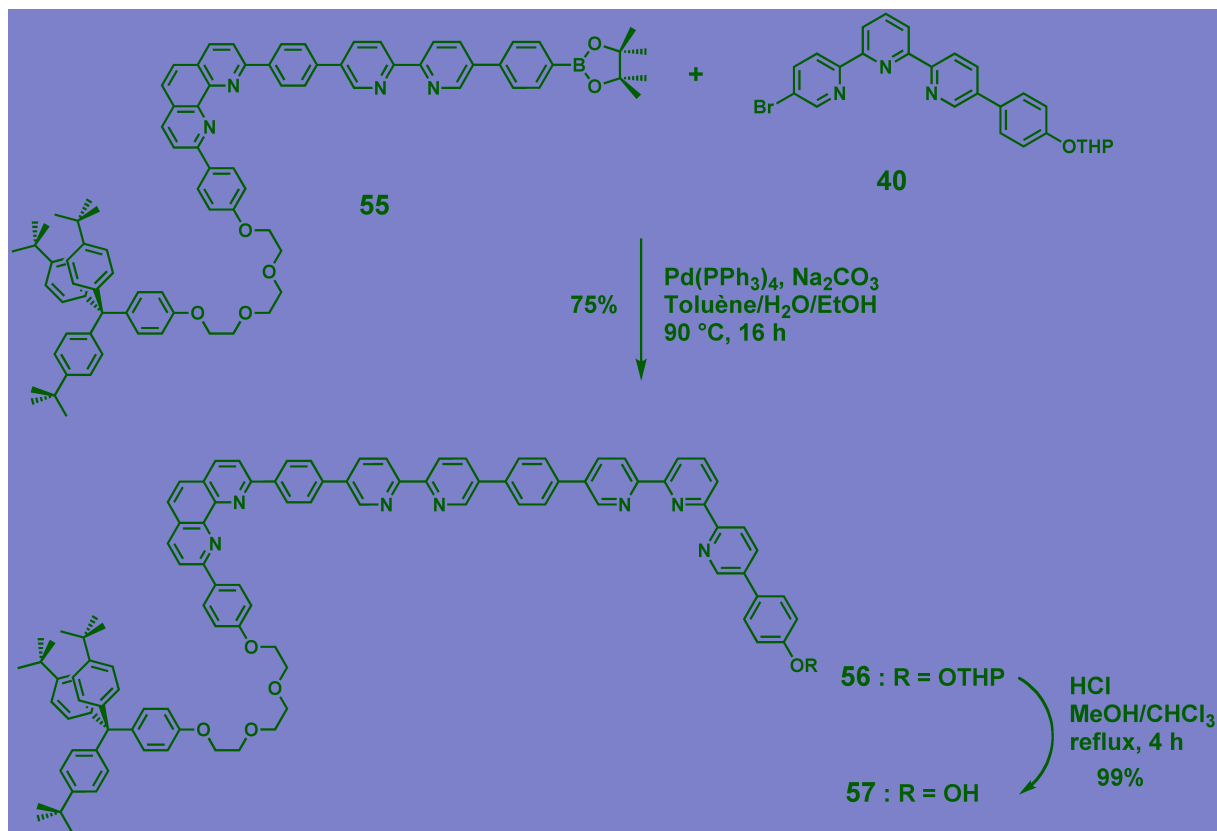


Figure 4. Synthèse de l'axe rigide comportant les trois stations.

L'étape suivante consiste à effectuer un couplage organométallique de type Suzuki, dans des conditions classiques, entre l'ester boronique formé et l'unité terpyridine synthétisée plus tôt pour la navette **50**⁺. L'axe rigide obtenu étant relativement long et comportant 16 cycles aromatiques, il est relativement difficile à solubiliser. L'axe **56** protégé par la fonction THP est obtenu après purification par chromatographie avec un rendement très correct de 75% sur les deux étapes, c'est-à-dire en prenant en compte la formation de l'ester boronique ainsi que la réaction de couplage.

La dernière étape est la déprotection du groupement THP qui se fait de façon habituelle, avec une quantité catalytique d'acide chlorhydrique dans un mélange méthanol/chloroforme. Ici l'utilisation du chloroforme à la place du dichlorométhane est liée aux difficultés rencontrées pour solubiliser le produit. Après traitement, le produit déprotégé **57** est obtenu avec un rendement de 99% (Figure 4). La molécule obtenue présentait une trop faible solubilité pour pouvoir être chromatographiée.

2.2-Synthèse du [2]rotaxane

La marche à suivre pour la synthèse du [2]rotaxane est identique à celle suivie pour la préparation des anciennes navettes. Nous avons tout d'abord procédé à l'étape d'enfilage (Figure 5(a)). Celle-ci diffère de la méthode classique utilisée.

En effet, cette molécule avait été synthétisée en très faibles quantités par F. Durola lors de sa thèse et les étapes critiques étaient les étapes d'enfilage et de bouchonnage. Les causes de ce mauvais rendement lors des dernières étapes ont été attribuées en particulier aux difficultés rencontrées pour solubiliser l'axe lors de la réaction de complexation au cuivre.

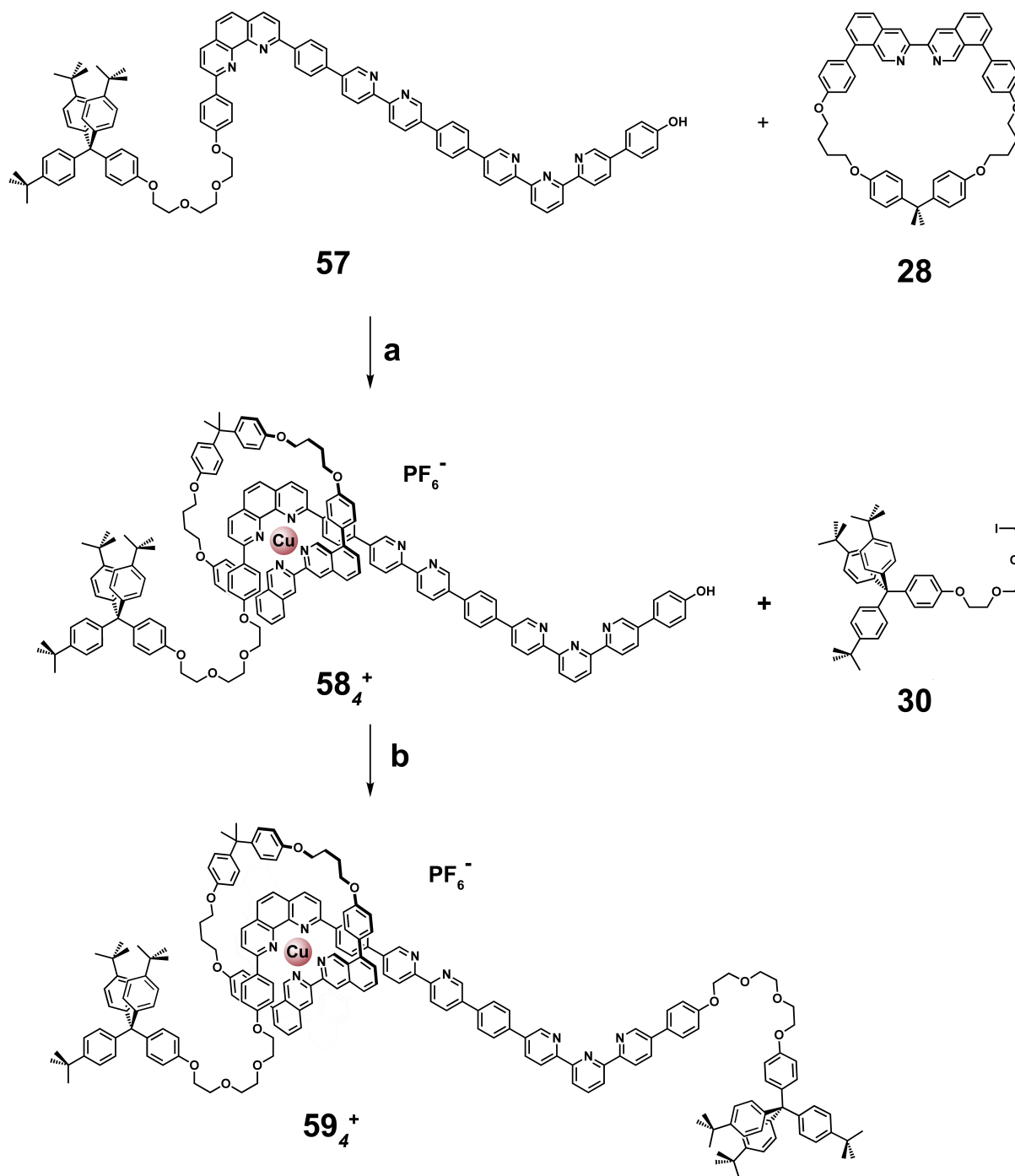


Figure 5. Synthèse de la navette moléculaire longue distance. (a) enfilage : **28** dans le dichlorométhane + $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{PF}_6]^-$ dans l'acétonitrile, 30 minutes, puis l'axe **57** avec TFA (1 eq.) dans le dichlorométhane, 16 h, puis traitement avec $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}}$. (b) bouchonnage : Cs_2CO_3 , ascorbate de sodium dans le DMF, 50 °C, 16 h, 15%. N.B. : Les indices **4** et **5** sont utilisés dans la numérotation des produits pour désigner les formes tétra- et penta-coordinées des complexes obtenus.

L'amélioration proposée a été d'ajouter un équivalent d'acide trifluoroacétique afin de solubiliser le produit **57** dans le dichlorométhane. D'un autre côté, le macrocycle **28** est solubilisé dans le dichlorométhane et une solution de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{PF}_6]^-$ dans l'acétonitrile est ajoutée formant le complexe orange clair correspondant à une molécule de macrocycle coordonnée à un atome de cuivre. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, une solution de l'axe **57**, enfin solubilisé dans le dichlorométhane grâce à l'ajout de TFA est ajoutée provoquant une coloration brun-rouge de la solution. Le mélange réactionnel est agité ensuite pendant 16 h, puis les solvants sont évaporés et le résidu solide est traité par un lavage basique contenant $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}}$ afin de neutraliser le TFA. L'obtention du pseudo-rotaxane **58₄⁺** est confirmée par spectrométrie de masse indiquant sa présence quasi-exclusive (Figure 5(a)).

Le pseudo-rotaxane **58₄⁺** étant formé, celui-ci est directement utilisé dans la réaction de bouchonnage (Figure 5(b)). En effet, il est sensible à l'air et ne supporterait pas le passage sur une colonne pour être purifié. La réaction de bouchonnage est une réaction de substitution nucléophile de type Williamson dans les conditions habituelles. Les solvants étant évaporés, le pseudo-rotaxane **58₄⁺** est solubilisé avec un large excès du bouchon relié à une chaîne iodée **30** dans du DMF anhydre en présence de carbonate de césium et d'ascorbate de sodium pour éviter toute oxydation du cuivre(I). Ce mélange est agité à 50 °C pendant 16 h. Il est essentiel dans cette étape que le milieu réactionnel soit anhydre, les complexes de cuivre étant relativement fragiles en milieu basique, notamment à cause de la formation d'hydroxyde de cuivre en présence d'eau. Après traitement et plusieurs chromatographies sur colonne, le [2]rotaxane **59₄⁺** est obtenu avec un rendement décevant de 15%, correspondant à une quantité modeste de produit : 11 mg.

Il est important de souligner que plusieurs essais ont été effectués afin d'améliorer le rendement (déjà doublé par rapport aux essais initiaux) mais ceux-ci se sont tous soldés par des échecs, nous laissant que peu de produit disponible pour les études des propriétés dynamiques de la navette par électrochimie. Néanmoins, ces 11 mg de produits se révélèrent suffisants pour mener à bien nos études, comme nous allons le voir par la suite. De plus étant donné le nombre très important d'étapes de synthèse nécessaires à l'élaboration de cette navette (30 sont nécessaires pour synthétiser l'axe à partir de produits commerciaux), toute idée d'optimiser la fin de la synthèse a été écartée par manque de temps.

2.3- Caractérisation par spectroscopie RMN ^1H

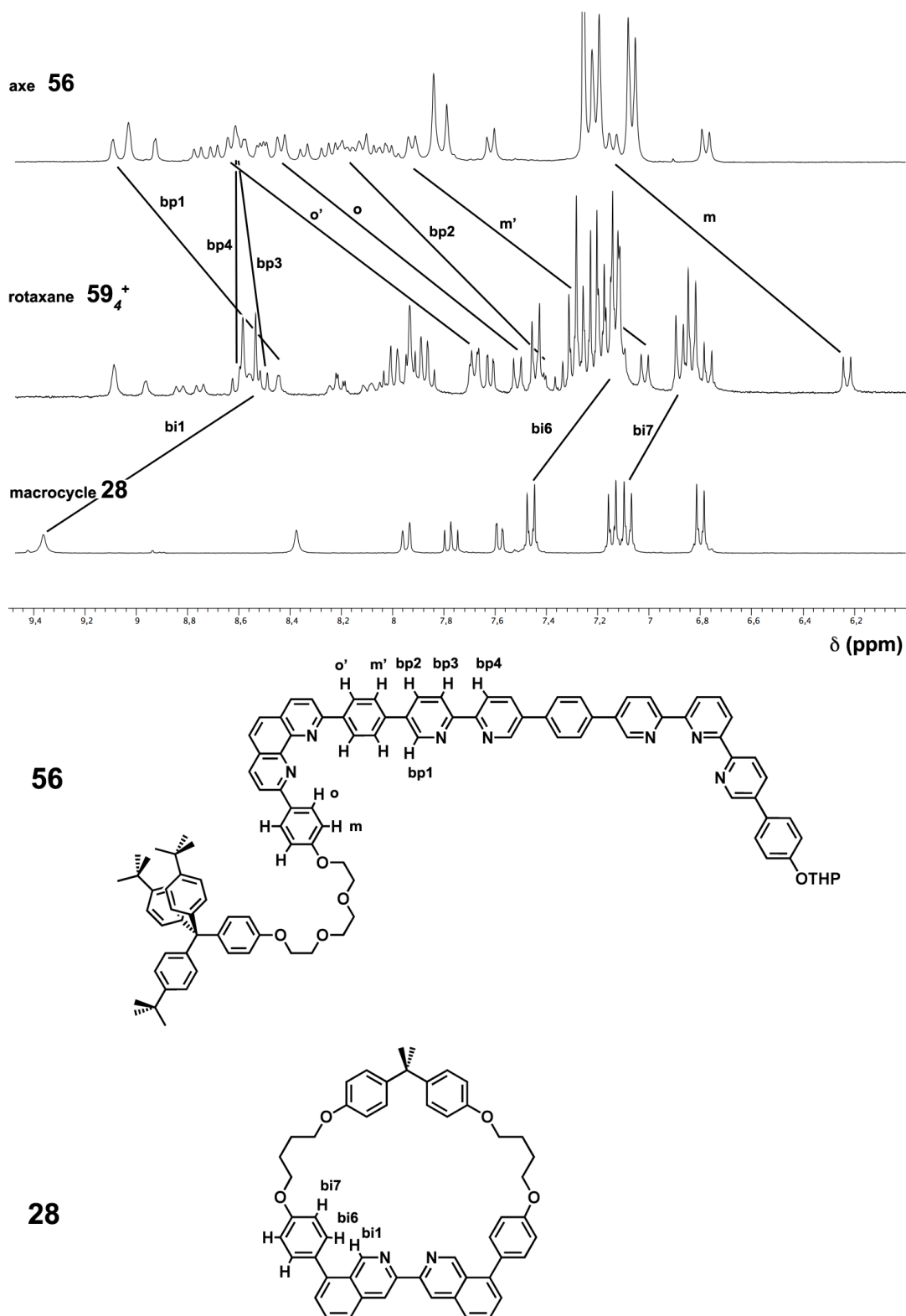


Figure 6. Spectres RMN ^1H et formules du [2]rotaxane 59_4^+ et de ses précurseurs organiques 28 et 56.

L'obtention et la pureté du [2]rotaxane 59_4^+ ont pu être confirmées par spectroscopie RMN 1D et 2D. L'attribution des signaux aux différents protons permet en outre de déterminer la position du macrocycle mb-39 sur le rail. En effet, notons que les protons qui subissent les blindages les plus importants sont ceux situés vers l'intérieur de la cavité du macrocycle et ceux des groupements phényles liés à l'unité dpp (Figure 6). La raison en a déjà été formulée : bi1, bi6 et bi7 se retrouvent dans les cônes de blindage des groupements phényles, et o, m, o', m' sont dans les cônes de blindage de la dpbiiq du macrocycle. Notons en outre, que plus les protons sont éloignés de la dpp, bp1, bp2 et bp3 par exemple, moins le blindage est important, jusqu'à s'annuler pour le proton bp4.

3-Étude des propriétés dynamiques de la navette longue distance

en collaboration avec Fabien Durola et Jean-Paul Collin

3.1-Élaboration d'un nouveau complexe modèle

Avant de réaliser l'étude électrochimique de la navette longue distance, un nouveau complexe modèle a été élaboré à partir d'une 5,5''-dianisyle-2,2':6',2''-terpyridine (Figure 7).

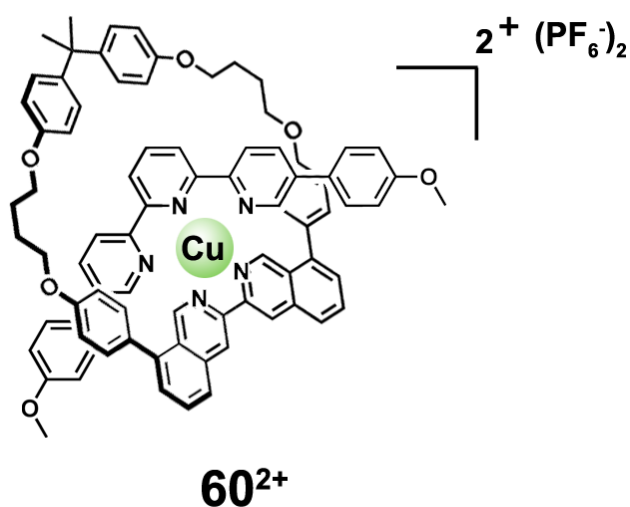


Figure 7. Formule du complexe test 60^{2+} .

La procédure suivie pour la synthèse de ce complexe modèle est identique à celle utilisée pour **51⁺** et **52⁺**. Le macrocycle **28** est tout d'abord solubilisé, puis une solution de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ dans l'acétonitrile est ajoutée. Le complexe jaune pâle composé d'un macrocycle et d'un $\text{Cu}(\text{II})$ est formé, et la solution est agitée 30 minutes, puis une solution de 5,5''-dianisyle-2,2' :6',2''-terpyridine dans le dichlorométhane est ajoutée, formant rapidement un complexe vert pâle, couleur caractéristique des complexes de cuivre(II) pentacoordinés.

Le potentiel de demi-vague du couple **60²⁺/60⁺** a été déterminé par voltampérométrie cyclique. Le ferrocène est ajouté à la solution comme référence interne (son potentiel de demi-vague est $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc}^0) = 0.4 \text{ V vs SCE}$) et s'assurer ainsi de la fiabilité de la mesure. Le potentiel redox du couple **60²⁺/60⁺** a été déterminé à une vitesse de balayage de 100 mV/s:

$$E_{1/2} (\text{60}^{2+}/\text{60}^{+}) = -0.02 \text{ V vs SCE.}$$

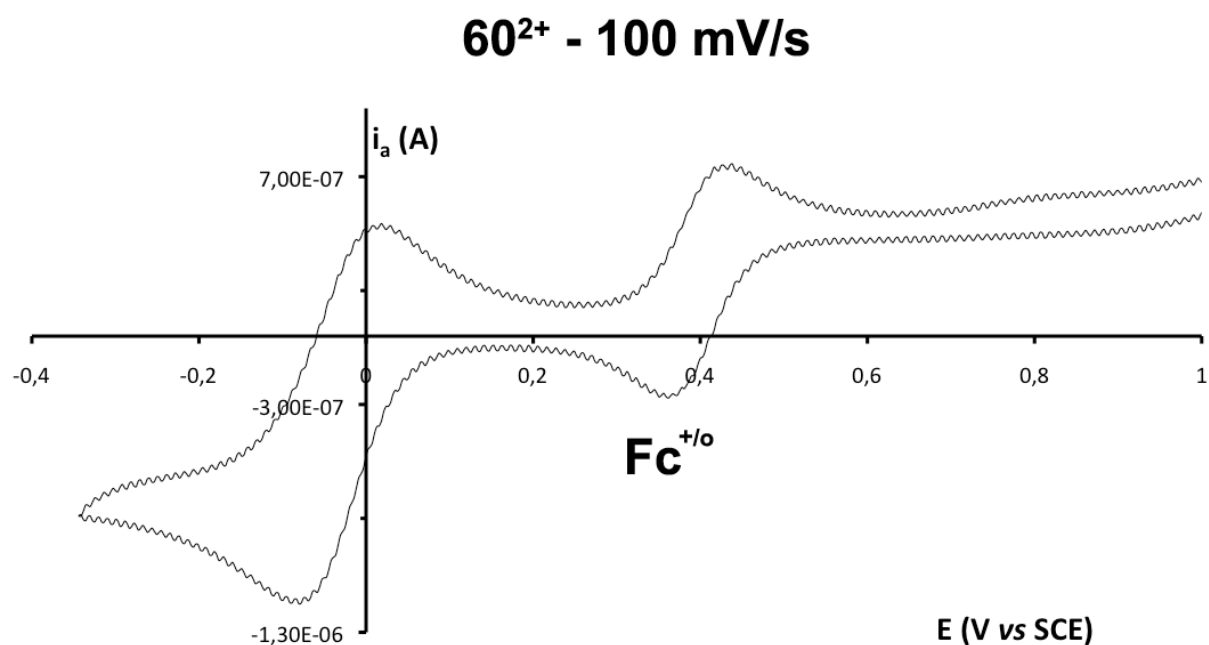


Figure 8. Cyclovoltammogramme du complexe **60²⁺** en présence du ferrocène comme référence interne à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

3.2-Étude électrochimique de la navette à trois stations

Intéressons nous maintenant aux propriétés dynamiques de la nouvelle navette 59_4^+ dont le macrocycle se déplace sur une longue distance. La force motrice de son mouvement de translation est estimée par la différence de stabilité entre la forme instable 59_5^{2+} et la forme stable du complexe 59_5^{2+} correspondant au mode de coordination préférentiel du cuivre selon son degré d'oxydation.

La forme stable du complexe de cuivre(I) 59_4^+ , préférentiellement tétracoordiné, fait intervenir deux ligands bidentates : l'unité dpp de l'axe et le fragment dpbiiq du macrocycle. Une fois oxydée, le macrocycle se déplace jusqu'à la terpyridine, *via* un complexe intermédiaire mettant en jeu la bipyridine centrale, et conduisant à la forme stable du complexe de cuivre(II) 59_5^{2+} , préférentiellement pentacoordiné (Figure 7).

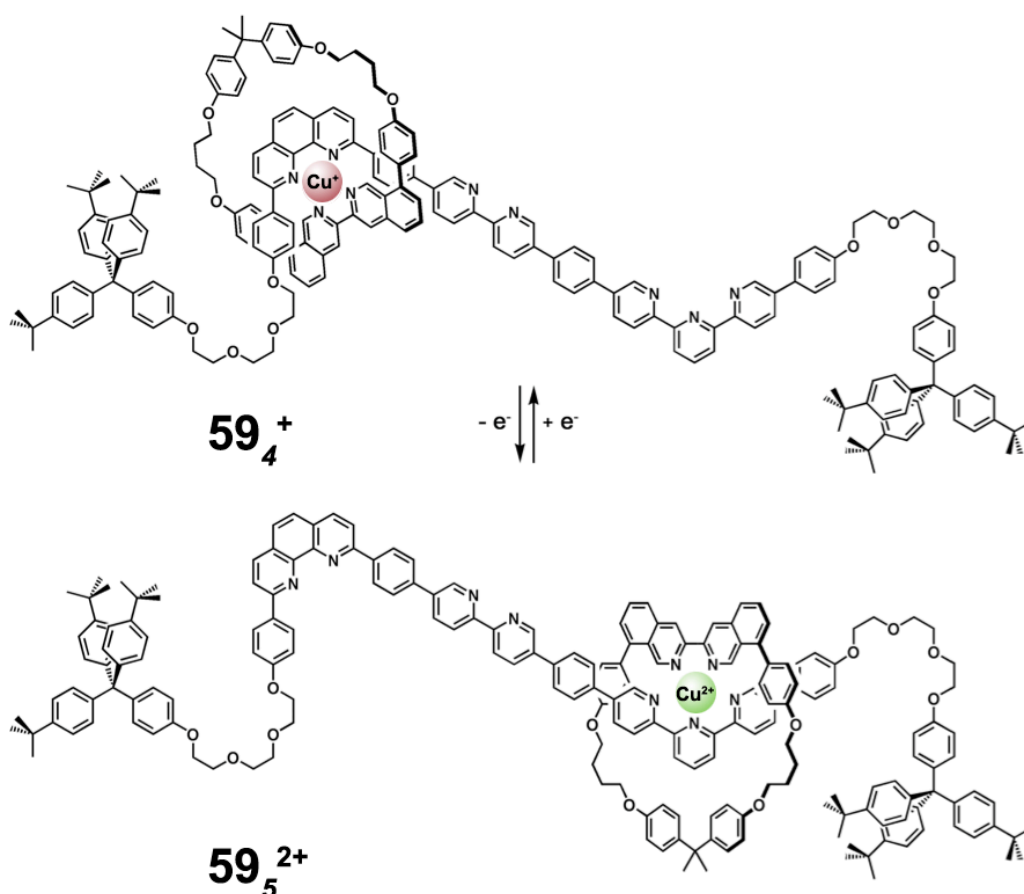


Figure 9. Formules des deux états stables du [2]rotaxane 59^{n+} . Les indices 4 et 5 sont utilisés pour désigner les formes tétra- et penta-coordinées des complexes obtenus.

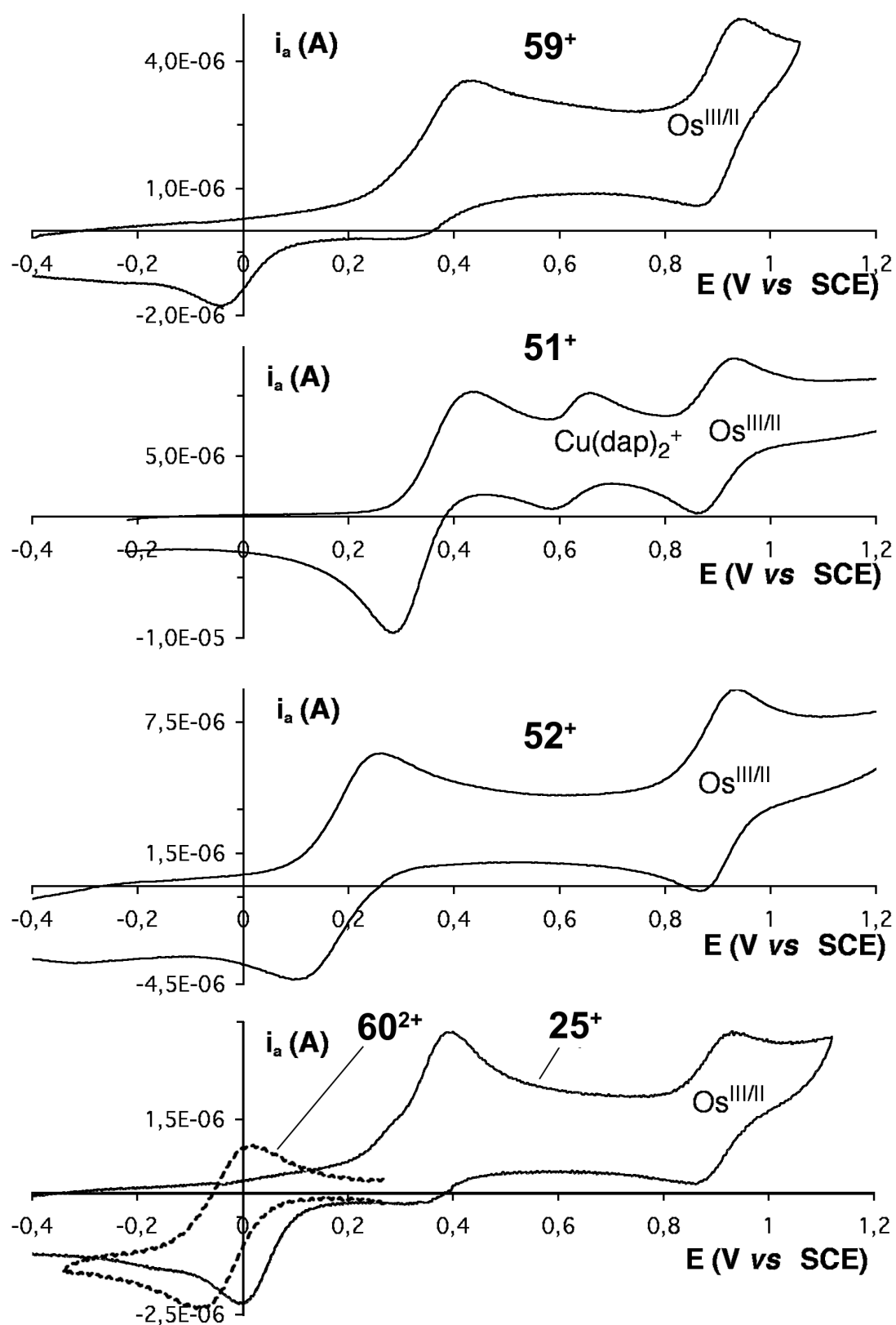


Figure 10. Voltammogrammes cycliques obtenus des navettes 25⁺ et 59⁺ et des complexes modèles 51⁺, 52⁺ et 60²⁺ à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

On utilise à nouveau la voltampérométrie cyclique afin de déterminer le temps de demi-réaction du mouvement de translation de la navette moléculaire après la mise en marche du système par électrochimie. Plusieurs balayages sont réalisés à des vitesses différentes et le plus lent, à 100 mV/s donne un CV avec une vague d'oxydation à 0.41 V ce qui correspond exactement au potentiel d'oxydation du couple redox $51^{2+}/51^+$, c'est-à-dire à l'oxydation de la forme 59_4^+ (Figure 10). Cela confirme la position du macrocycle sur le ligand dpp dans la navette au premier degré d'oxydation. La vague de réduction se trouve à -0.04 V ce qui est très proche du potentiel de réduction du complexe modèle 60^{2+} (Figure 10). Cette vague de réduction est celle du complexe 59_5^{2+} et cela signifie que la totalité des espèces qui ont été oxydées durant ce cycle ont eu le temps de se réarranger de sorte que le macrocycle se place au niveau de la terpy avant d'être réduite et de revenir à leur position initiale.

En utilisant une vitesse de balayage deux fois plus élevée (Figure 11(b)), on voit apparaître un nouveau pic de réduction vers 0.33 V. On a vu que les potentiels de réduction des couples des complexes tests à base de phénanthroline 51^+ de bipyridine 52^+ sont respectivement 0.29 V et 0.12 V. Cette nouvelle vague correspond donc sans ambiguïté possible à la réduction du complexe 59_4^{2+} qui n'a donc pas eu le temps de se réarranger après l'oxydation du cuivre.

En multipliant encore par deux la vitesse de balayage (400 mV/s) (Figure 11(c)), nous remarquons que la vague de réduction des complexes non réarrangés devient aussi importante que la première vague de réduction observée correspondant aux molécules ayant eu le temps de se réarranger. Nous pouvons estimer un temps de demi-réaction d'environ 2.75 secondes. Nous en déduisons une approximation de la constante de vitesse de déplacement du macrocycle de la station dpp à la station terpy: $k_{45} \approx 0.4 \text{ s}^{-1}$.

A 800 mV/s, la vague de réduction correspondant aux complexes non réarrangés dépasse logiquement celle des complexes pentacoordinés. Des mesures ont été effectuées à des vitesses de balayages plus élevées mais les vagues de réduction s'élargissent trop pour pouvoir en tirer des conclusions valables.

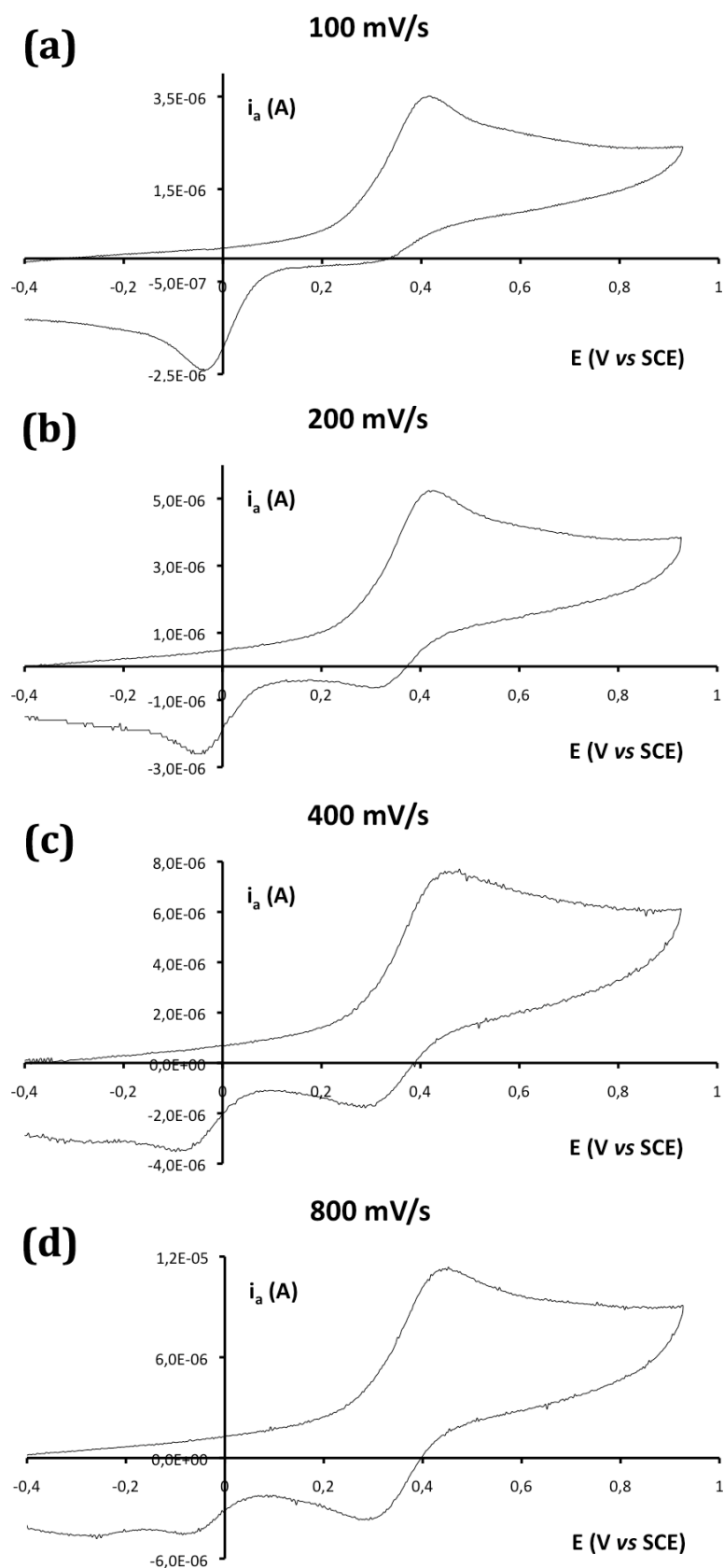


Figure 11. Voltammogrammes cycliques obtenus avec des vitesses de balayage de (a) 100, (b) 200, (c) 400 et (d) 800 mV/s entre -0.4 V et 0.9 V.

3.3-Conclusions

Les études électrochimiques ont montré qu'il y a un mouvement de translation rapide de l'anneau le long de l'axe de cette nouvelle navette à trois stations. Pour plus de clarté, l'ensemble des données thermodynamiques et cinétiques des différentes navettes moléculaires sont consignées dans le Tableau 1 ci dessous. La valeur ΔG° représente la différence d'énergie entre l'état instable créé après oxydation, correspondant à un complexe de cuivre(II) tétracoordiné, et la forme stable pentacoordinée du complexe. La valeur cinétique k_{45} correspond à la constante de vitesse du mouvement de translation effectué par la navette après oxydation du complexe. On ne peut donner d'estimation de la constante de vitesse dans le sens inverse, le mouvement correspondant étant trop rapide pour l'appareillage électrochimique dont nous disposons.

Translation après oxydation	ΔG°	k_{45}
Navette (dpp-terpy)(m-30) 26ⁿ⁺	0.39 eV	10^{-5} s^{-1}
Navette (dpp-terpy)(mb-39) 25ⁿ⁺	0.36 eV	0.25 s^{-1}
Navette (dpp-bipy)(mb-39) 50ⁿ⁺	0.28 eV	0.8 s^{-1}
Navette (dpp-bipy-terpy)(mb-39) 59ⁿ⁺	0.45 eV	0.4 s^{-1}

Tableau 1. Données thermodynamiques et cinétiques des 4 navettes moléculaires.

Nous remarquons tout d'abord la différence de plus de 4 ordres de grandeur entre les constantes de vitesses des navettes **26ⁿ⁺** et **25ⁿ⁺** comportant des axes identiques enfilés respectivement dans les macrocycles **28** et **m-30**. Ceci est dû à la grande différence d'encombrement entre les deux chélates incorporés dans les anneaux, ce qui entraîne une plus ou moins grande barrière d'énergie ΔG^\ddagger à franchir (Figure 12(a) et (b)). De plus la constante de vitesse de la navette **50ⁿ⁺** contenant seulement deux stations bidentates est plus élevée que celle de la navette dpp-terpy **25ⁿ⁺** synthétisée en premier lieu. On peut supposer que le remplacement de la station terpy par la station bipy abaisse la barrière d'énergie et accélère ainsi le mouvement de translation (Figure 12(c)).

Notons en outre que la constante de vitesse de la nouvelle navette 59^{n+} est plus élevée que la navette à deux stations 25^{n+} comportant les mêmes stations terminales, dpp et terpy. Cela s'explique par le fait qu'une forme intermédiaire de la navette est mise en jeu, celle où le macrocycle est positionné au niveau de la bipy, dont on sait que le niveau d'énergie se situe entre les deux autres formes possible de la navette, et mettant probablement en jeu des barrières d'activation moindres (Figure 12(d)). Ainsi, même si la distance parcourue entre la station dpp et la station terpy est plus grande dans le cas de la navette comportant trois stations, la translation de l'anneau le long de l'axe est facilitée par l'introduction de la bipyridine qui induit alors un effet cinétique important.

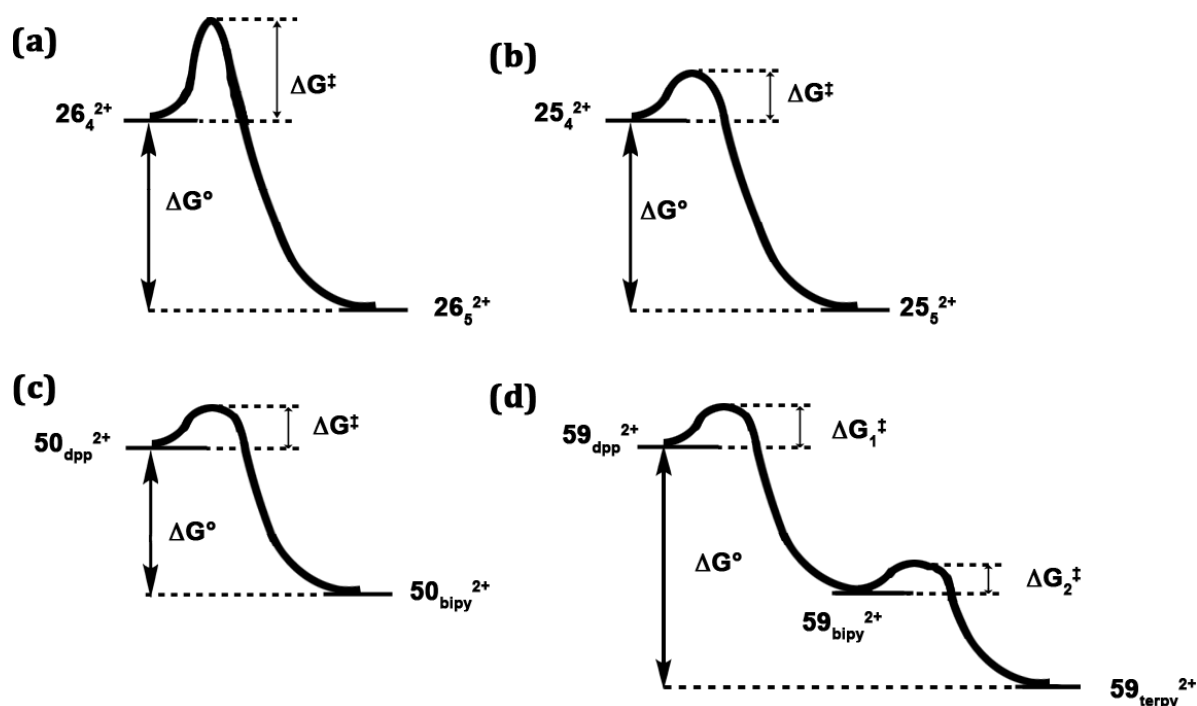


Figure 12. Représentations des diagrammes réactionnels pour le mouvement de translation après oxydation du cuivre dans les navettes (a) 26^{n+} , (b) 25^{n+} , (c) 50^{n+} et (d) 59^{n+} .

On ne peut pas observer de vague de réduction correspondant à la forme intermédiaire de cette navette à trois stations, mais on ne doute pas de sa présence à un quelconque moment étant donné la vitesse du mouvement de translation.

La bipyridine semble favoriser le mouvement de translation du macrocycle vers la station terminale, la stabilité des complexes la mettant en jeu étant moins grande que

celle des deux formes stables de la navette 59_4^+ et 59_5^{2+} . D'une façon imagée, cette station intermédiaire sert à "huiler" le chemin permettant à l'anneau de "glisser" plus rapidement.

Enfin, il est important de noter l'augmentation notable de la distance de mouvement parcourue par l'anneau entre la première navette rapide présentée et cette navette à trois stations. En effet, dans le premier cas (Figure 12(a)), la distance séparant les deux stations est estimée à environ 10 Å et cette distance s'élève à 23 Å dans le cas de la navette à trois stations (Figure 12(b)) selon des estimations obtenues à l'aide du logiciel Chem3D de ChemOffice.

A l'avenir, il serait très intéressant de synthétiser une navette à longue distance dont l'axe serait analogue à celui de la navette 59^n+ mais dont le fragment bipyridine serait remplacé par un espaceur biphényle inerte (Figure 12(c)). On pourrait ainsi mesurer l'impact cinétique réel introduit par l'ajout de la station intermédiaire bipyridine.

Une autre perspective intéressante est la synthèse d'une navette fondée sur un axe très long, possédant un nombre conséquent d'hétérocycles azotés insérés entre les stations terminales. Par exemple plusieurs pyridines pourraient être insérées sur l'axe (Figure 12(d)). Nous pouvons alors nous demander si cette hypothétique navette, qui serait alors sur une distance de plusieurs nanomètres, pourrait être mise en mouvement et si oui à quelle vitesse. Les atomes d'azote permettraient alors au métal d'être toujours coordonné pendant la totalité du déplacement du macrocycle le long de l'axe. Évidemment, d'un point de vue purement pratique, des problèmes de solubilité seraient à prévoir du fait de la masse élevée et de l'hydrophilie de la molécule.

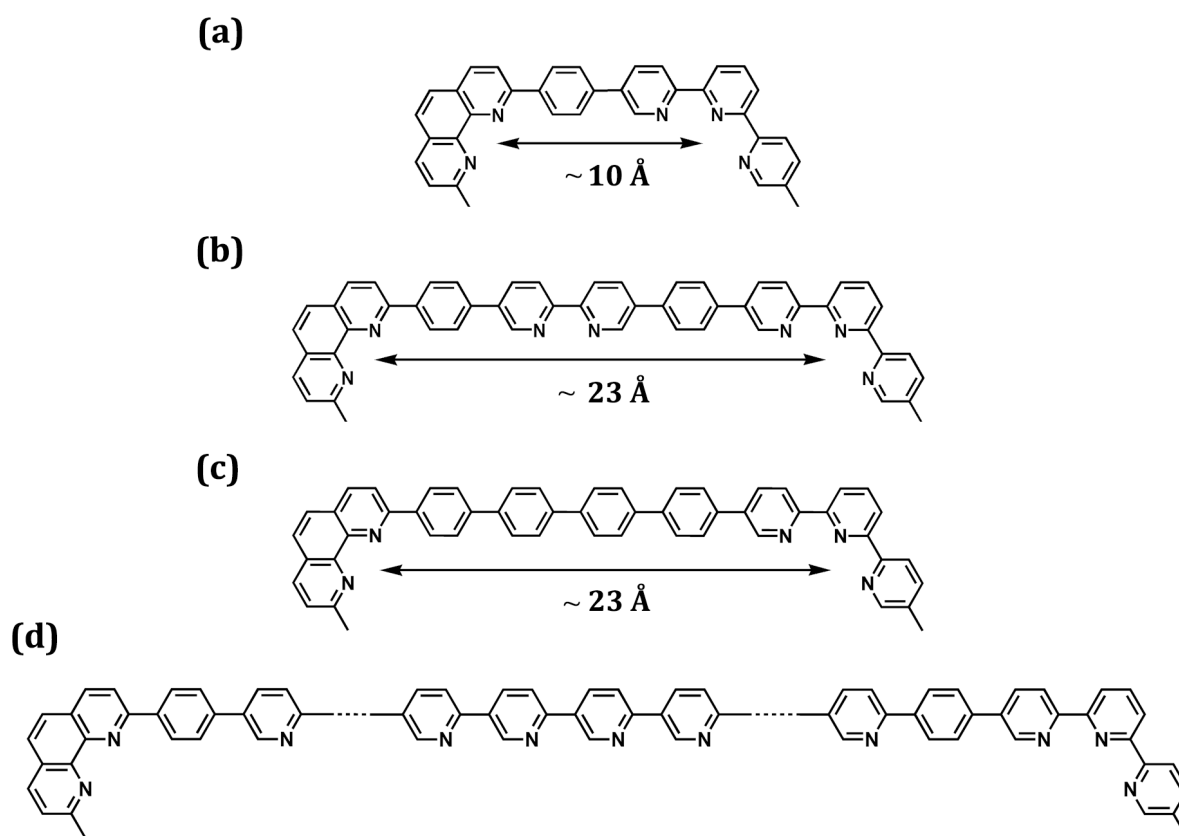


Figure 13. (a) et (b) Estimations des distances parcourues par les anneaux le long des axes des navettes 25^{n+} et 59^{n+} entre les deux stations terminales. (c) Représentation d'une navette hypothétique dont l'espaceur bipyridine serait remplacé par un espaceur inerte biphényle. (d) Représentation d'une navette hypothétique à très longue distance, dont l'axe comporterait nombre important d'unités chélatantes de type pyridine.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit principalement dans le domaine de la chimie topologique et des machines moléculaires. Les machines moléculaires que nous avons synthétisées au laboratoire durant cette thèse sont des complexes de métaux de transition. Leur mise en œuvre a nécessité la synthèse de ligands originaux ainsi que la coordination de différents métaux de transition. L'étude des machines moléculaires réalisées fait appel à des techniques d'électrochimie et plus particulièrement à la voltampérométrie cyclique.

Depuis plusieurs années, beaucoup d'objets moléculaires ayant des topologies intéressantes ont été préparés et étudiés par différents groupes. Parmi les exemples les plus représentatifs on peut citer le nœud de trèfle synthétisé par C. O. Dietrich-Buchecker au laboratoire et al. en 1989 et les anneaux des Borromée préparés par de J. F. Stoddart et al. en 2004. Cependant, la synthèse d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3 6_3^3 reste encore un défi inaccompli. Les tentatives visant à former ce [3]caténane de façon covalente ayant échoué pour le moment, une approche fondée sur la chimie de coordination du palladium(II) a été envisagée. Cette stratégie s'inspire de la synthèse d'un [2]caténane par coordination réalisée par B. Colasson et al. en collaboration avec le groupe de M. Fujita à Tokyo. Un nouveau ligand à base de 8,8'-diphényle-3,3'-biisoquinoline (**dpbiq**) et possédant des pyridines terminales a été synthétisé en 6 étapes à partir de la 8,8'-dianisyle-3,3'-biisoquinoline (**dabiq**) avec un rendement satisfaisant. Des complexes homoleptiques de Fe(II) et de Co(III) ont été préparés afin de pré-organiser la molécule avant de cycliser les ligands par coordination *via* l'utilisation d'un complexe de palladium(II) adapté. Contrairement à nos attentes, le [3]caténane attendu n'a pas été formé quantitativement et le mélange réactionnel obtenu a dû être chauffé afin de favoriser la formation des espèces les plus stables thermodynamiquement. Il s'avère que les espèces formées sont des dimères de stœchiométrie métal/ligand 2:2 ainsi que le complexe $M(\text{tris}(\text{éthylènediamine}))^{n+}$ (avec $M=\text{Fe(II)}$ ou Co(III)). Nous pensons que cette dernière espèce est le puits thermodynamique de la réaction et entraîne la décomplexation du Fe(II) et du Co(III) réduisant annihilant l'effet *template* utilisé lors de la synthèse pour laisser place à un

effet d' "auto-assemblage". Ce projet a été abandonné suite aux échecs des tests de complexation du ligand avec le ruthénium(II) qui auraient permis d'obtenir un complexe suffisamment stable afin de chauffer le mélange en évitant toute décoordination du métal central trop inerte.

Plusieurs complexes utilisant des dérivés d'isoquinoline ont également été préparés. Dans un premier temps, un complexe de palladium(II) avec deux molécules de **dabiiq** a été synthétisé et des cristaux ont été obtenus. Ceci nous a permis d'observer d'une part la formation d'un entrelacs et d'autre part que la géométrie plan carré habituelle de la sphère de coordination du palladium était déformée. Un double enfilage a également été réalisé autour d'un cobalt(III). Il mettait en jeu un macrocycle incorporant une unité **dpbiiq** et deux ligands incorporant un fragment chélatant **dpbiiq** et possédant des pyridines terminales. À partir de ce complexe, deux perspectives s'offrent maintenant à nous : (i) l'ajout de groupements encombrants au niveau des pyridines des ligands permettrait de former un [3]rotaxane, (ii) la cyclisation de ces ligands permettrait d'obtenir un [3]caténane. Enfin une nouvelle famille de chélates tridentés a été développée à partir de la molécule d'isoquinoline et des réactions de complexation avec le Fe(II) et le Co(III) ont été réalisées avec succès. Des cristaux ont été obtenus et la structure RX de ces complexes montre que les atomes d'oxygène des groupements anisyles sont très proches les uns des autres. La perspective de former des caténanes avec des ligands incorporant ce nouveau type de chélate semble donc très prometteuse. L'ajout de courtes chaînes alcéniques permettrait de cycliser ces ligands après RCM (Ring Closing Metathesis).

En ce qui concerne les machines moléculaires, la synthèse et l'étude de trois navettes moléculaires a été effectuée. Les navettes présentées possèdent le même macrocycle incorporant une unité **dpbiiq** non encombrante mais endocyclique. L'impact de ce nouveau macrocycle sur la cinétique de sa translation par rapport au précédent incorporant une unité chélatante de type 2,9-diphényle-1,10-phénanthroline (**dpp**) a déjà été prouvé. Le principe du mouvement du macrocycle est le même dans les trois navettes moléculaires étudiées : il est fondé sur les modes de coordination préférentiels du cuivre. L'axe de la première navette est constitué de deux stations : une unité **dpp** et une 2,2':6',2''-terpyridine (**terpy**). La mise en marche et l'étude du mouvement du macrocycle de la navette est réalisée par une technique d'électrochimie : la voltampérométrie cyclique. Cette méthode nous permet d'estimer la constante de

vitesse du mouvement de translation du macrocycle de la **dpp** à la **terpy** après oxydation du Cu(I) en Cu(II). La valeur obtenue pour ce mouvement est de 0.25 s^{-1} . Le mouvement inverse, après réduction du cuivre(II) en cuivre(I), de translation du macrocycle de la **terpy** à la **dpp** n'a pu être mesurée avec l'appareillage disponible au laboratoire. La valeur minimale de la constante de vitesse pour ce mouvement de retour est estimée à 50 s^{-1} pour l'ensemble des navettes réalisées. La vitesse relativement grande de cette navette nous a permis d'envisager la synthèse d'une autre navette, mais fonctionnant sur une distance plus grande. Il faut pour cela introduire un espaceur entre les deux stations terminales de la navette. Il a été prouvé dans la littérature que l'utilisation d'un espaceur inerte risque de ralentir considérablement le fonctionnement de la navette. Il a été décidé d'introduire un espaceur aromatique azoté qui formerait un complexe intermédiaire quelque soit le degré d'oxydation du cuivre. La stabilité de ce dernier devrait être plus faible que celle des complexes mettant en jeu les deux stations terminales. L'introduction d'un espaceur de type 5,5'-bipyridine (**bipy**) semblait être un choix prometteur.

Une nouvelle navette dont l'axe incorporait une unité **dpp** et une unité **bipy** a donc été synthétisée. La synthèse de différents complexes de référence mettant en jeu une **dpbiq** et une **dpp** ou une **bipy** respectivement a également été réalisée. En effet les potentiels redox de ces complexes ne devraient que peu différer de celui des différentes stations de la nouvelle navette. Les études de voltampérométrie cyclique ont permis de vérifier que le mouvement a bien lieu malgré la présence de deux groupes chélatants bidentés. La constante de vitesse du mouvement de translation du macrocycle de la **dpp** à la **bipy** après oxydation du cuivre(I) en cuivre(II) est estimée à 0.80 s^{-1} . Une navette rapide comprenant deux chélates bidentés et dont le contrôle du mouvement est stérique a donc été réalisée. L'augmentation de la vitesse de translation par rapport à la navette précédente est probablement liée à une énergie d'activation moindre. La **bipy** semble être le chélate idéal à introduire afin de réaliser une navette sur une plus grande distance.

Un nouvel axe comprenant les trois différents groupes chélatants (**dpp**, **bipy** et **terpy**) a donc été synthétisé. Les difficultés rencontrées pour le solubiliser expliquent les faibles rendements obtenus lors de la réalisation du rotaxane. Après plusieurs purifications par chromatographie par colonne, une faible quantité de produit a été obtenue, mais elle s'est avéré être suffisante pour réaliser les expériences de

voltampérométrie cyclique. Celles-ci ont permis de mettre en évidence le déplacement de l'anneau le long de l'axe de la navette, mais seuls les états mettant en jeu les stations **dpp** et **terpy** sont visibles sur le voltampérogramme. Il y a donc bien une translation entre les deux stations, mais la forme intermédiaire impliquant la **bipy** ne peut être mise en évidence. Néanmoins son utilité ne fait aucun doute, car la valeur de la constante de vitesse, estimée à 0.40 s^{-1} pour le mouvement du macrocycle de la **dpp** à la **terpy**, est supérieure à celle de la navette plus courte possédant les mêmes stations terminales. Ainsi l'ajout d'un espaceur **bipy** a permis, en abaissant l'énergie d'activation, d'obtenir une navette fonctionnant sur une longue distance (23 Å contre 10 Å pour les navettes précédentes) et dont la vitesse de translation a été augmentée.

On peut aussi imaginer la réalisation d'une navette possédant les mêmes stations terminales et possédant un nombre important de cycles azotés de type pyridine entre elles. La distance à parcourir serait alors de plusieurs nanomètres et on peut se demander alors s'il y aurait bien un mouvement entre les deux stations terminales et si oui, à quelle vitesse.

Experimental Part

Instrumentation

Proton Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) spectra were acquired on either a Bruker AVANCE 300 (300 MHz), a Bruker AVANCE 400 (400 MHz) or a Bruker AVANCE 500 (500 MHz) spectrometer. The spectra were referenced to residual proton-solvent references (^1H : CD_3CN : 1.94 ppm, acetone- d_6 : 2.05 ppm, $\text{DMSO-}d_6$: 2.50 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, CDCl_3 : 7.26 ppm). In the assignments, the chemical shift (δ in ppm) is given first, followed, in brackets, by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, dd: doublet doublet, dt: doublet triplet, m: multiplet, b: broad signal), the number of protons implied, the value of the coupling constant (in Hertz) if applicable, and the assignments, when done.

Mass spectra were obtained by using a VG ZAB-HF (FAB) spectrometer, a Bruker MicroTOF spectrometer (ES-MS) or a Bruker Daltonics autoflex II TOF/TOF spectrometer with dithranol as a matrix (MALDI).

UV-Visible absorption spectra were performed using a Kontron UVIKON 860 spectrophotometer.

Cyclic voltammetry experiments were performed using an EG&G Princeton Applied Research 273A potentiostat, a Pt working electrode, a Pt wire as a counter electrode, a silver wire as a pseudo-reference electrode and 0.1 M solutions of NBu_4NBF_4 (in MeCN or MeCN / CH_2Cl_2 (9:1)) as supporting electrolyte. All the redox potentials are referenced vs SCE ($E_0(\text{Fc}^+/\text{Fc}^0) = 0.4 \text{ V vs SCE}$).

Single crystal X-ray diffraction experiments were carried out by the service of the University of Strasbourg (Dr. Lydia Brelot) using Kappa CCD and graphite-monochromated Mo- $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). For the computations, structures were solved using SHELXS and refined with SHELX-97 full-matrix least squares on F^2 within the *SHELXTL* suite, and structures were drawn using Mercury.

Chromatographic supports

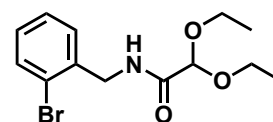
Thin-layer chromatography was performed using glass sheets coated with silica or neutral alumina. They were examined under the UV lamp (luminescent compounds), after dipping in an aqueous Fe(II) solution (terpyridines) or after oxidation with iodine or phosphomolybdic acid (other organic compounds). Column chromatography was carried out on silica gel (Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm or 0.040-0.063 mm, Merck) or alumina (Aluminiumoxid 90 standardized or acid, 0.063-0.200 mm, Merck).

Solvents and chemicals

Some solvents were dried in the laboratory by distillation under argon, over the appropriate drying agent: tetrahydrofuran and diethylether over sodium and benzophenone, dichloromethane over calcium hydride and triethylamine over potassium hydroxide. All other anhydrous solvents used are commercially available: pyridine, DMF and dioxane.

Procedures

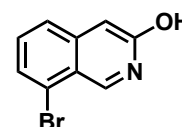
1 N-(2-bromobenzyl)-2,2-diethoxyacetamide



To a solution of ethyl diethoxyacetate (25.0 mL, 24.6 g, 140 mmol) in ethanol (50 mL) was added a solution of sodium hydroxyde (5.6 g, 140 mmol) in water (25 mL), and the resulting mixture heated at reflux for 5 hours. The mixture was evaporated to dryness, and the residue dried *in vacuo* to give sodium diethoxyacetate **2** as a white solid (22.95 g, 135 mmol, 97%). It was then dissolved in dry diethyl ether (110 mL) and to this mixture was added thionyl chloride (10.0 mL, 16.2 g, 136 mmol) with stirring for 10 minutes at 10 °C. The reaction mixture was heated at reflux for 30 minutes and then allowed to cool. A solution of 2-bromobenzylamine **9** (25 g, 134 mmol) in toluene (70 mL) and pyridine (41 mL) was poured into this reaction mixture via a canula with vigorous stirring. This was heated at reflux for 30 minutes and then allowed to cool. The mixture was poured into ice water (~200 mL) and extracted with toluene (3 x 100 mL). The organic extracts were combined and washed firstly with a solution of hydrochloric acid (2%, 100 mL) and then water. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography on silica gel by using pentane-ethyl acetate (9:1) as the eluent to give the title compound **1** (yellow oil, 23.6 g, 56%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 Mhz): δ = 7.34 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.04 (broad s, 1H), 4.82 (s, 1H), 4.55 (d, 2H, J = 6.2 Hz), 3.63 (m, 4H), 1.23 (t, 6H, J = 7.1 Hz).

2 8-Bromoisoquinolin-3-ol



N-(2-bromobenzyl)-2,2-diethoxyacetamide **1** (23.6 g, 74.6 mmol) was carefully added to concentrated sulfuric acid (120 mL) with stirring at about 10 °C. The reaction mixture

was stirred at room temperature for 16 hours, poured into ice water and filtered. The filtrate was slowly neutralised with 33% aqueous ammonium hydroxide and the resulting precipitate was filtered, dried, and then recrystallised in methanol to give the title compound **2** (yellow needles, 10.7 g, 64%).

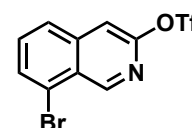
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.13 (s, 1H), 7.66 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.60 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.42 (dd, 1H, J = 8.7, 7.2 Hz), 7.03 (s, 1H).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ = 9.03 (s, 1H), 7.75 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.63 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 7.46 (dd, 1H, J = 8.4, 7.3 Hz), 6.97 (s, 1H).

ES-MS m/z = 223.9694 (calculated 223.9711 for $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOBr} + \text{H}^+$).

Anal. Calc. for $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOBr}$: C 48.25, H 2.70, N 6.25%. Found C 47.99, H 3.06, N 6.46%

3 8-Bromoisquinolin-3-yl trifluoromethanesulfonate

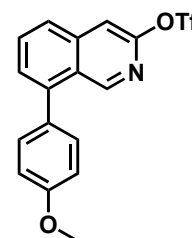


A solution of 8-bromoisquinolin-3-ol **2** (4.0 g, 17.9 mmol) in dry pyridine (125 mL) was cooled at 0°C and carefully treated with trifluoromethanesulfonyl anhydride (4.0 mL, 6.8 g, 23 mmol). The mixture was allowed to warm at room temperature and stirred over night. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel by using pentane-diethyl ether (4:1) as the eluent to afford the title product **3** (colorless crystals, 6.06 g, 95%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.43 (s, 1H), 7.95 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.91 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.65 (dd, 1H, J = 7.9, 7.5 Hz), 7.60 (s, 1H).

ES-MS m/z = 361.9404 (calculated 361.9280 for $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrF}_3\text{NO}_3\text{S} + \text{Li}^+$)

4 8-(*p*-Anisyl)isoquinolin-3-yl trifluoromethanesulfonate



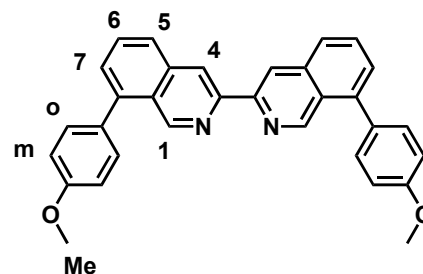
Because of the very air-sensitive phosphine used as co-catalyst, all manipulations must be carried out under argon atmosphere. To a dry two-necked flask equipped with a stir bar were added 4-methoxyphenylboronic acid (3.01 g, 19.8 mmol), potassium fluoride (3.45 g, 59.4 mmol) and tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (825 mg, 0.9 mmol). A solution of triflate compound **3** (6.41 g, 18 mmol) in dry and degassed THF (20 mL) was first added *via* a canula. A mixture of *tri-tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (627 mg, 2.16 mmol) and DBU (about 0.35 mL, 2.3 mmol) in dry and degassed THF (20

mL) was then added *via* a canula. The reaction mixture was stirred at room temperature (25 °C) for 2 hours and then checked by TLC (SiO₂, dichloromethane-pentane 3:2). If reaction was not finished, it was stirred 2 more hours at room temperature. The reaction mixture was diluted with diethyl ether and filtered through a pad of silica gel with copious washings. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography on silica gel by using dichloromethane-pentane (3:7, 4:6 and 5:5) as the eluent to give the title compound **4** (colorless crystals, 6.18 g, 90%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 9.12 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 7.82 (dd, 1H, J = 7.1, 8.2 Hz), 7.63 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, J = 7.1 Hz), 7.44 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.06 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 3.89 (s, 3H).

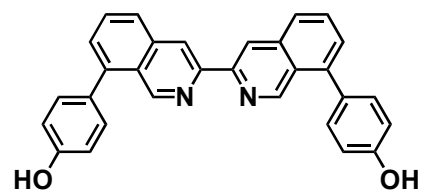
ES-MS m/z = 390.0575 (calculated 390.0594 for C₁₇H₁₂F₃NO₄S + Li⁺)

5 8,8'-Dianisyl-3,3'-bi-isoquinoline (dabiiq)



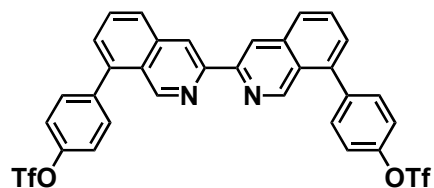
Zinc powder was activated by treatment of 20 g of Zn in 100 mL of acetic acid for 1 hour. After filtration, the powder was washed three times with distilled water and dried under vacuum for 6 hours at 120°C. Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium (II) dichloromethane adduct (800 mg, 1.09 mmol), zinc powder (10.2 g, 156 mmol), potassium iodide (10.3 g, 62 mmol) and triflate compound **14** (6.02 g, 15.7 mmol) were stirred in the smallest volume of dry and degassed DMF (about 10 mL) for 2 hours at 90°C. The solvent was evaporated and the residue dissolved in dichloromethane (100 mL), distilled water (100 mL) and a 32% ammonium hydroxide solution (10 mL). The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed once with distilled water and then evaporated. Dichloromethane (20 mL) was added to the crude product (just to see a white suspension) and the mixture was filtered through a fritted-glass filter funnel of porosity 4. The solid was then washed with acetone and diethyl ether to give the title compound **1** (white powder, 2.47 g, 67%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 9.48 (s, 2H, H¹), 8.92 (s, 2H, H⁴), 7.94 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H⁵), 7.72 (dd, 2H, J = 7.1, 8.2 Hz, H⁶), 7.52 (d, 4H, J = 8.8 Hz, H⁷), 7.51 (d, 2H, J = 7.1 Hz, H^o), 7.08 (d, 4H, J = 8.8 Hz, H^m), 3.93 (s, 6H, H^{Me}).

6 8,8'-(*p*-hydroxyphenyl)-3,3'-bi-isoquinoline

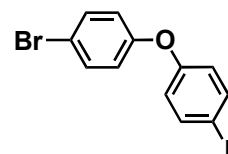
Pyridinium chloride (4.9 g, 43 mmol) was added to 8,8'-dianisyl-3,3'-bi-isoquinoline (1 g, 2.26 mmol) in an Erlenmeyer flask under argon. The reaction mixture was then heated under reflux with a microwave oven at (500 W), during 10 minutes. The reaction was carried out two more times with the same amount of pyridinium chloride. After the reaction, the solid residue was taken up with water (600 mL) and neutralized to pH 7-8. The suspension was then filtered and washed with water. The solid was then dried in a desiccator during 48 h to give the dihydroxy phenyl compound (996 mg, 99.9%).

^1H NMR (DMSO, 300 MHz): δ = 9.77 (s, 2H), 9.36 (s, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.11 (d, 2H, $J=7.8$ Hz), 7.83 (t, 2H, $J=7.8, 7.1$ Hz), 7.55 (d, 2H, $J=7.1$ Hz), 7.44 (d, 4H, $J=8.5$ Hz), 6.98 (d, 4H, $J=8.5$ Hz).

7 8,8'-(*p*-trifluoromethanesulfonate phenyl)-3,3'-bi-isoquinoline

Dihydroxy phenyl compound (200 mg, 0.45 mmol) was dissolved in dry pyridine (150 mL) under argon. Triflic anhydride (0.23 mL, 1.36 mmol) was then added dropwise under strong stirring at 0 °C during 20 minutes. The reaction mixture was then stirred overnight at room temperature. The pyridine was then evaporated under vacuum and the solid residue was taken up in DCM and extracted with K_2CO_3 solution and washed with water. The raw material was then purified by flash chromatography (SiO_2 , DCM). The pure product was obtained as a white solid (300 mg, 95%).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 9.33 (s, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.03 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.78 (t, 2H, $J=8.2, 7.3$ Hz), 7.70 (d, 4H, $J=8.8$ Hz), 7.55 (d, 2H, $J=7.3$ Hz), 7.49 (d, 4H, $J=8.8$ Hz).

8 4-Bromo-4'-iodo-diphenylether

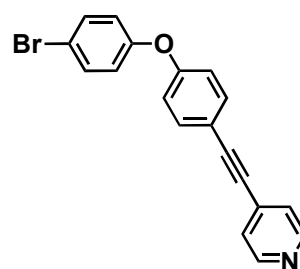
4-Bromophenyl ether (5 g, 20 mmol) was dissolved in acetic acid (20 mL) and stirred at room temperature. ICl (4.9 g, 30 mmol) was then dissolved in acetic acid (30 mL) and

added dropwise to the reaction mixture. The resulting mixture was then refluxed for two hours. After this time, the solvent was evaporated and the solid residue was taken up in DCM. The solution was decolorized with 10% Na₂S₂O₃ and Na₂CO₃ was added until pH=7. Finally the organic layer was washed with water. After extraction the solvent was evaporated and recrystallized in pentane as a white solid (5.5 g, 73%).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.63 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.45 (d, 2H, J=8.8 Hz), 6.88 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.78 (d, 2H, J=8.8 Hz).

¹H NMR (CDCl₂, 300 MHz): δ = 7.64 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.45 (d, 2H, J=9 Hz), 6.89 (d, 2H, J=8.8 Hz), 6.78 (d, 2H, J=8.8 Hz).

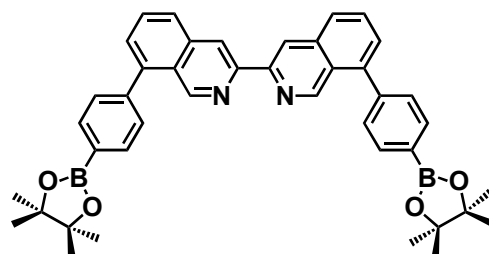
9 Brominated leg



Triethylamine (3 mL) was added under argon in a mixture of **8** (303 mg, 0.81 mmol), 4-ethynylpyridine (117 mg, 0.9 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 mg, 0.87%) and CuBr (2 mg, 1.35%) at room temperature. The resulting mixture was then heated at 60 °C for 1h. Then the mixture is heated to 90 °C and the mixture was stirred overnight. The solvent was evaporated and the solid residue was taken up in DCM and extracted with K₂CO₃ solution and washed with water. The raw material was then purified by flash chromatography (Al₂O₃, DCM). The pure product was obtained as a pale yellow solid (173 mg, 61%).

¹H NMR (CDCl₂, 300 MHz): δ = 8.57 (d, 2H, J=6.1 Hz), 7.54 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.49 (d, 2H, J=8.9 Hz), 7.37 (d, 2H, J=6.1 Hz), 6.99 (d, 2H, J=8.9 Hz), 6.94 (d, 2H, J=8.9 Hz).

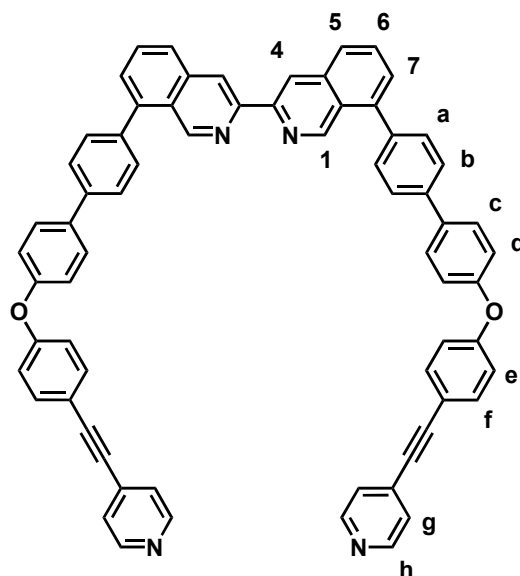
10 Di-boronic ester dpbiq derivative



The bi-isoquinoline compound **7** (300 mg, 0.425 mmol), the diborane compound (433 mg, 1.7 mmol), potassium acetate (251 mg, 2.6 mmol), dppf (24 mg, 10%) and (1-1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)dichloro palladium (II) (35 mg, 10%) were putted in a two-necked round bottom flask under argon. Then anhydrous dioxane (6 mL) was added and the reaction was carried out at 110 °C during six hours. Then new catalyst and dppf were added

and the reaction was stirred overnight. The solvent was evaporated and the solid residue was taken up in DCM and extracted then washed with water. The crude product was used in the next step without any further purification due to his relative sensitivity.

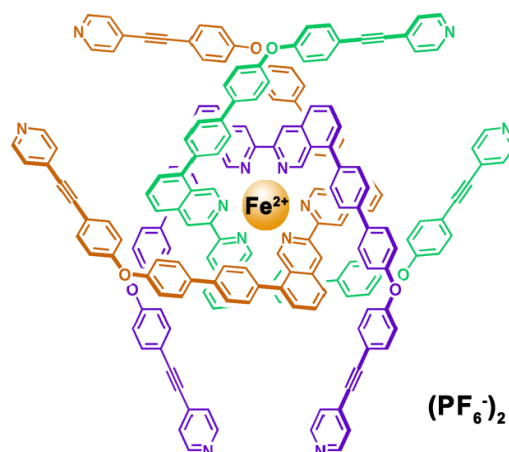
11 “The Ligand” (L)



Compound **9** (328 mg, 0.94 mmol), sodium carbonate (451 mg, 4.26 mmol) and palladium tetrakis triphenylphosphine (49 mg, 0.0426 mmol) were added in a two-necked round bottom flask under argon. Then the boronic ester derivative was added. Toluene (6 mL), water (2 mL) and ethanol (1 mL) were added and the reaction was carried out overnight at 90 °C. All the solvents were evaporated and the solid residue was taken up in chloroform, extracted and washed with water. Organic layers were evaporated and the residue was dissolved in a minimum of chloroform and precipitated from pentane. The precipitate was then washed with ether. The raw material was purified by chromatography (SiO₂, chloroform). The pure product **11** was obtained as a white solid (180 mg, 42% over the two last steps).

¹H NMR (CDCl₂, 500 MHz): δ = 9.49 (s, 2H, H₁), 8.99 (s, 2H, H₄), 8.57 (d, 4H, J=6.5 Hz, H_h), 8.02 (d, 2H, J=8.5 Hz, H₅), 7.80 (d, 2H, J=8.5 Hz, H_b), 7.79 (t, 2H, J=8.5, 7 Hz, H₆), 7.75 (d, 4H, J=9 Hz, H_c), 7.69 (d, 4H, J= 8 Hz, H_a), 7.60 (d, 2H, J=7 Hz, H₇), 7.58 (d, 4H, J=9 Hz, H_f), 7.38 (d, 4H, J=6.5 Hz, H_g), 7.20 (d, 4H, J=9 Hz, H_d), 7.08 (d, 4H, J=9 Hz, H_e).

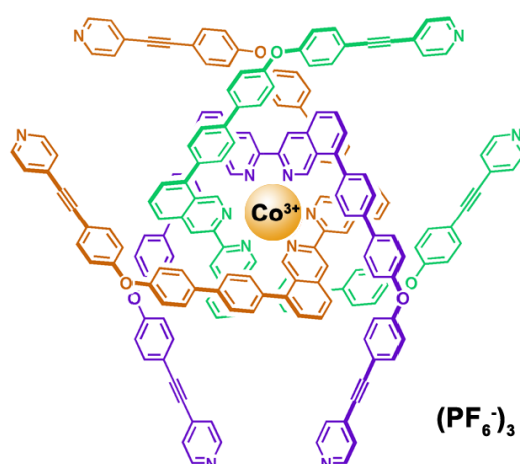
MALDI-MS m/z = 947.0516 (calculated 947.0867 for C₆₈H₄₂N₄O₂ + H⁺)

12²⁺ [Fe(L)₃²⁺].[PF₆]₂

Fe^{II}(BF₄)₂ (2.85 mg, 0.00845 mmol) was placed in a round-bottom flask under argon and dissolve with 1 mL of anhydrous DMF. The ligand **11** (24 mg, 0.0253 mmol) was placed in an other round-bottom flask and dissolved with 10 mL of distilled chloroform. Then the solution of the iron(II) salt in DMF was added and a orange red colour was immediately obtained. After 2 hours all the solvents were evaporated and the crude product was purified by chromatography (SiO₂, CHCl₃ to CHCl₃/MeOH 8%) to afford the final compound **12²⁺** as an orange red solid (26 mg, 96.5%).

¹H NMR (CDCl₂, 500 MHz): δ = 8.95 (s, 6H, H4), 8.57 (d, 12H, J=6 Hz, Hh), 8.07 (s, 6H, H1), 7.85 (d, 6H, J=7.5 Hz, H5), 7.60 (d, 12H, J=8.5 Hz, Hf), 7.38 (d, 12H, J=8.5 Hz, Hc), 7.37 (d, 12H, J=6 Hz, Hg), 7.18 (d, 12H, J= 8.5 Hz, Hd), 7.11 (d, 12H, J=8.5 Hz, He), 7.10 (m, 12H, H6, H7), 7.07 (d, 12H, J=8.5 Hz, Hb), 6.79 (d, 12H, J=8.5 Hz, Ha).

ES-MS m/z = 1447.4205 (calculated 1447.4639 for C₂₀₄H₁₂₆N₁₂O₆Fe + H⁺)

13³⁺ [Co(L)₃³⁺].[PF₆]₃

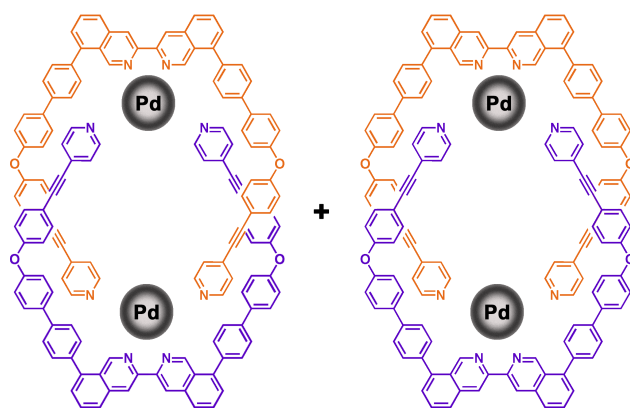
Co^{II}(NO₃)₂·6H₂O (1.03 mg, 0.0036 mmol) was placed in a round-bottom flask under argon and dissolved in 1 mL of acetonitrile. The ligand **11** (10 mg, 0.011 mmol) was placed in an other round-bottom flask and dissolved in distilled chloroform (6 mL). The solution of the cobalt(II) salt in acetonitrile was added and a yellow orange colour is

instantaneously developed. After one night, a solution of $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{NH}_4$ (1.99 mg, 0.0036 mmol) in acetonitrile (0.5 mL) was added and a precipitate was immediately formed. The reaction was stirred for 30 min. After this time, all the solvents were evaporated, the crude product was then dissolved in a mixture of acetonitrile and water (5:2) and a saturated solution of KPF_6 in water was added. The precipitate formed was filtered and washed copiously with water. No further purification was necessary and the product $\mathbf{13}^{3+}$ was obtained as a yellow orange solid (13 mg, 100%).

^1H NMR (CDCl_2 , 500 MHz): δ = 9.44 (s, 6H, H4), 8.581 (d, 12H, $J=5.4$ Hz, Hh), 8.07 (d, 6H, $J=8.4$ Hz, H5), 7.67 (s, 6H, H1), 7.62 (d, 12H, $J=8.7$ Hz, Hf), 7.48 (d, 12H, $J=8.9$ Hz, Hc), 7.39 (d, 12H, $J=5.9$ Hz, Hg), 7.32 (d, 6H, $J=7.4$ Hz, H7), 7.23 (d, 12H, $J=8.9$ Hz, Hd), 7.20 (m, 18H, Hb, H6), 7.13 (d, 12H, $J=8.9$ Hz, He), 6.79 (d, 12H, $J=8.5$ Hz, Ha).

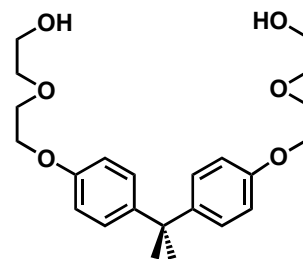
ES-MS m/z = 1448.9961 (calculated 1448.9622 for $\text{C}_{204}\text{H}_{126}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Co} + \text{H}^+$)

14a & 14b Pd_2L_2 dimers



A 0.2 mM solution of the corresponding complex ($\mathbf{12}^{3+}$ or $\mathbf{13}^{3+}$) in $\text{DMSO}-d_6$ is prepared in a NMR reaction tube. Upon addition of $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ a quite complicated ^1H NMR spectrum was observed. After heating at 50 °C for several hours, the ^1H NMR spectrum was simplified and NOESY NMR study revealed correlations between $(\text{en})\text{Pd}$ unit (NH_2 and CH_2) and H1 (α position to the nitrogen) of the biiq unit corresponding to $\text{Pd}(\text{L})$. After one week of heating, COSY experiment was performed to assign the signals and NOESY correlations between Hh and H1 were observable. Thus the given structures of **14a** and **14b** seem to be quite reasonable.

15 2,2-Bis(4-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)phenyl)propane

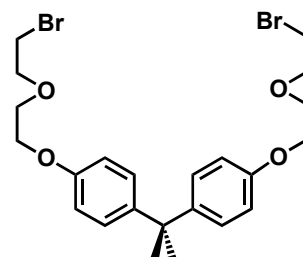


Bisphenol-A (2 g, 8.8 mmol), 2-(2-chloroethoxy)ethanol (3.3 g, 26.5 mmol) and cesium carbonate (6 g, 18 mmol) were mixed in DMF (30 mL) and heated, with stirring, at 90°C overnight. The solvent was evaporated and the residue taken up in dichloromethane (100 mL) and distilled water (100 mL). The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were washed first with brine, then with distilled water. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography on silica gel by using diethylether / ethanol (95:5, 90:10 and 80:20) as the eluent to give the title compound **15** (colorless oil, 1.4 g, 40%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 7.12 (d, 4H, J = 8.8), 6.79 (d, 4H, J = 9.0), 4.08 (t, 4H, J = 4.7 Hz), 3.81 (t, 4H, J = 4.7 Hz), 3.69 (m, 4H), 3.61 (m, 4H), 1.61 (s, 6H).

ES-MS m/z = 427.212 (calculated 427.210 for C₂₃H₃₂O₆ + Na⁺).

16 2,2-Bis(4-(2-(2-bromoethoxy)ethoxy)phenyl)propane



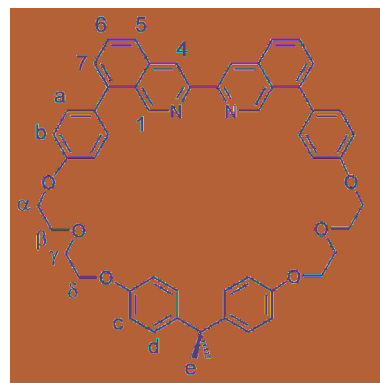
Diol chain **15** (1.4 g, 3.5 mmol) was dissolved in dry CH₂Cl₂ (150 mL). The solution was cooled to about -2 °C (ice/water/salt cooling bath) then triethylamine (8 mL) was added. The subsequent addition of methylsulfonyl chloride (1.3 g, 0.9 mL, 11 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) was made dropwise over a period of 1 h, under argon atmosphere. The solution was then allowed to stir at 0°C for 3 h. Distilled water (50 mL) was then added dropwise over a period of 15 min and the mixture was allowed to warm to room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were washed with distilled water. The solvent was evaporated and the residue directly used without further purification. It was dissolved in 50 mL of acetone with lithium bromide (3.3 g, 38 mmol) and heated to reflux overnight, under argon atmosphere. A white precipitate of lithium mesylate appeared. The solvent was evaporated and the residue dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL) and distilled water (100 mL). The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were washed with distilled water. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography on silica

gel by using diethylether / ethanol (8:2) as the eluent to give the title compound **16** (yellow oil, 1.5 g, 82%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 7.12 (d, 4H, J = 9.0), 6.79 (d, 4H, J = 9.0), 4.08 (t, 4H, J = 4.7 Hz), 3.84 (m, 8H), 3.49 (t, 4H, J = 6.1), 1.62 (s, 6H).

ES-MS m/z = 546.090 (calculated 546.086 for $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4^+$).

17 Macrocycle "mb-41"

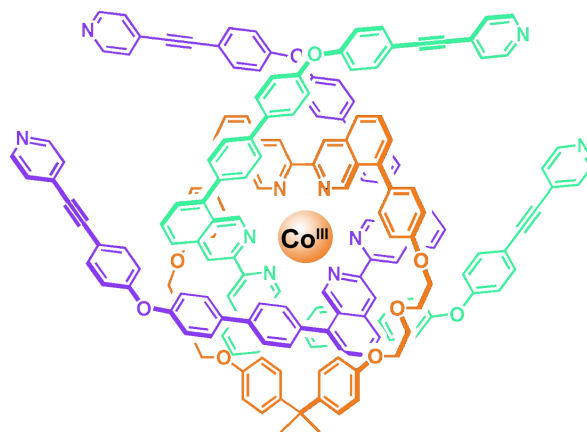


A mixture of diphenol compound **6** (200 mg, 0.45 mmol) and dibrominated chain **16** (258 mg, 0.49 mmol) in 120 mL of degassed DMF was introduced in a high-dilution funnel fitted on a 1 L round-bottom flask containing Cs_2CO_3 (2.5 g, 7.7 mmol) in suspension in 250 mL of degassed DMF. The cesium solution was heated at 65°C and the mixture in the funnel was added dropwise during 60 h. After 20 additional hours of stirring, the solvent was removed and the residue was taken up with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were washed first with brine, then with distilled water. The solvent was removed and the residue purified by chromatography on silica gel by using CH_2Cl_2 / MeOH (99:1) as the eluent to give the title compound **17** (yellow solid, 229 mg, 62%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.35 (s, 2H, H_1), 8.39 (s, 2H, H_4), 7.95 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H_5), 7.77 (t, 2H, J = 8.2, H_6), 7.57 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H_7), 7.46 (d, 4H, J = 8.9 Hz, H_a), 7.11 (m, 8H, H_b , H_d), 6.78 (d, 4H, J = 8.9 Hz, H_c), 4.31 (t, 4H, J = 4.4 Hz, H_α), 4.07 (t, 4H, J = 4.6 Hz, H_δ), 3.89 (m, 8H, H_β , H_γ), 1.62 (s, 6H, H_e).

ES-MS m/z = 809.3686 (calculated 809.3585 for $\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}^+$).

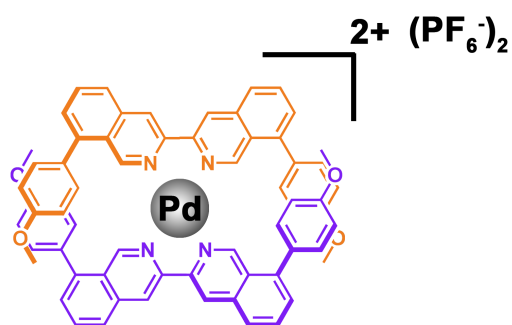
18³⁺ Double-threaded complex [Co(mb-41)L₂].[PF₆]₃



The macrocycle compound **17** (10 mg, 0.0123 mmol) was first dissolved in chloroform (2 mL). A solution of Co^{III}(NO₃)₂·6H₂O (3.6 mg, 0.0123 mmol) in acetonitrile (1 mL) was then added to give a pale yellow colour corresponding to the complex consisting in one metal center and one macrocycle. The ligand **11** (23.4 mg, 0.0247 mmol) was then dissolved in chloroform (8 mL) and added to give a yellow orange solution. The reaction was then stirred overnight. After this time, [Ce(NO₃)₆](NH₄)₂ (6.8 mg, 0.0123 mmol) was added to oxidize Co(II) to Co(III) and a orange precipitate was formed. All the solvents were then evaporated, the crude product was then dissolved in a 5:2 MeCN/H₂O mixture and a saturated solution of KPF₆ in water was added. The precipitate formed was filtered and washed copiously with water, and the residue was purified by chromatography on silica gel by using acetone / water / KNO₃ saturated solution (70:5:0.3) as the eluent to give the title compound **18³⁺** (orange solid, 30 mg, 75%).

¹H NMR (CDCl₂, 500 MHz): δ = 9.25 (s, 2H), 9.22 (s, 2H), 9.18 (s, 2H), 8.68 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.58 (bd, 8H), 8.35 (d, 2H, J=8.2, 7.4 Hz), 8.05 (d, 2H, J=7.0 Hz), 7.98 (d, 2H, J=7.7 Hz), 7.91 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.72 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.64 (d, 4H, J=8.9 Hz), 7.59 (d, 4H, J=8.7 Hz), 7.41 (bd, 8H), 7.37 (d, 4H, J=12 Hz), 7.36 (m, 2H), 7.34 (d, 4H, J=12 Hz), 7.30 (t, 2H, J=8.0, 7.5 Hz), 7.24 (d, 4H, J=8.7 Hz), 7.21 (t, 2H, J=7.7, 7.4 Hz), 7.18 (dd, 2H, J=7.2, 1.5 Hz), 7.16 (d, 4H, J=8.7 Hz), 7.15 (d, 4H, 8.7 Hz), 7.15 (m, 4H), 7.12 (d, 4H, J=8.2 Hz), 7.10 (d, 4H, J=8.9 Hz), 7.0 (d, 4H, J= 8.5 Hz), 6.90 (d, 4H, J=8.9 Hz), 6.76 (m, 8H), 6.56 (d, 4H, J=8.9 Hz), 4.44 (t, 2H, J=8.3 Hz), 4.27 (t, 2H, J=8.25 Hz), 4.26 (t, 2H, J=10 Hz), 4.21 (dd, 2H, J=10, 6.5 Hz), 4.05 (dd, 2H, J=10.5 Hz), 4.02 (dd, 2H, J=12, 6.5 Hz), 3.97 (dd, 2H, J=10.5 Hz), 3.90 (dd, 2H, J=10 Hz), 1.44 (s, 6H).

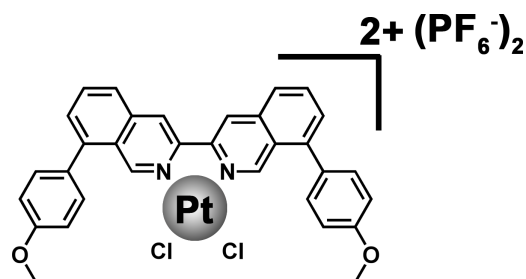
ES-MS m/z = 920.0502 (calculated 919.9814 for C₁₈₉H₁₃₂N₁₀O₁₀Co + H⁺)

19²⁺ Pd(dabiiq)₂(PF₆⁻)₂

The dabiiq **5** (20 mg, 0.042 mmol) was first dissolved in dichloromethane (7 mL) in a 25 mL round-bottom flask under argon and a solution of Pd(MeCN)₄(BF₄)₂ (9.5 mg, 0.021 mmol) in anhydrous DMF (3 mL) was added giving a bright yellow solution. After two hours at room temperature, a yellow precipitate was formed. The reaction was then stirred overnight and after this time all the solvents were evaporated and the crude product was then dissolved in a minimum of DMF and a saturated solution of KPF₆ in water was added. The precipitate formed was filtered and washed copiously with water. Acetonitrile was then added in order to solubilise the complex without the dabiiq. No further purification was necessary and the product **19²⁺** was obtained as a yellow solid (20 mg, 66%).

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 9.18 (s, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.12 (bd, 2H), 8.09 (bt, 2H), 7.72 (bd, 2H), 7.15 (bd, 4H), 6.77 (bd, 4H), 3.56 (s, 6H).

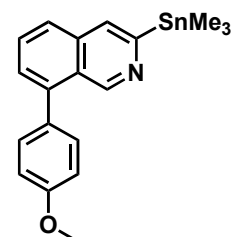
MALDI-MS m/z = 1188.2921 (calculated 1188.2425 for C₆₄H₄₈N₄O₄PdPF₆ + H⁺)

20²⁺ Pt(dabiiq)Cl₂(PF₆⁻)₂

The platinum complex K₂[PtCl₄] (44.3 mg, 0.11 mmol) was first dissolved in water (3 mL) in a 10 mL round-bottom flask and a 2N HCl solution (0.22 mL) is added. The reaction mixture was then stirred for 5 min and a suspension of dabiiq (50 mg, 0.11 mmol) in acetonitrile (3 mL) was added giving a bright yellow suspension after 1h30 of stirring. After this time, the yellow precipitate was filtered and washed with a 1:1 MeCN/H₂O mixture. The product obtained (30 mg, 37%) after anion exchange was poorly soluble in usual solvents and could only be dissolved in DMF or DMSO.

¹H NMR (DMF-d₇, 300 MHz): δ = 9.65 (s, 2H), 9.42 (s, 2H), 8.44 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.16 (t, 2H, J = 7.0, 8.1 Hz), 7.89 (d, 2H, J = 7.0 Hz), 7.84 (d, 4H, J = 8.7 Hz), 7.42 (d, 4H, J = 8.7 Hz), 4.14 (s, 6H).

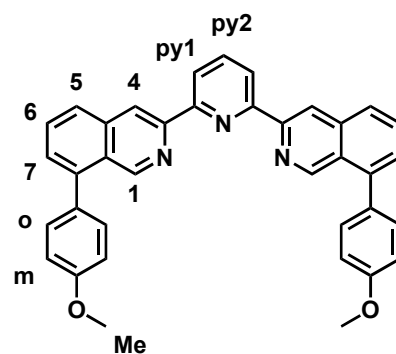
21 (8-(*p*-anisyl)isoquinolin-3-yl)trimethylstannane



The 8-(*p*-anisyl)isoquinolin-3-yl trifluoromethanesulfonate **4** (437 mg, 1.14 mmol) was first placed in a 50 mL two-necked round-bottom flask in presence of hexamethyldistannane (747 mg, 2.28 mmol), potassium iodide (378.5 mg, 2.28 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (63.6 mg, 0.057 mmol). Then, DME (24 mL) was added under argon and the reaction was refluxed at 90 °C during 18 h. After this time all solvents were evaporated (stannyl by-products were neutralized by using KOH in ethanol). The residue was then dissolved in diethylether and impurities were filtered. After evaporation of the diethylether, the product **21** was obtained as a yellow oil (390 mg, 86%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 9.42 (s, 1H), 7.90 (fine d, 1H, J=1.1 Hz), 7.90 (td, 1H, J=7.4, 6.7, 1.7 Hz), 7.75 (d, 1H, J=6.7 Hz), 7.57 (dd, 1H, J=7.4, 1.7 Hz), 7.50 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.09 (d, 2H, J=8.8 Hz), 3.93 (s, 3H), 0.45 (s, 9H).

22 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine (biiqpy)



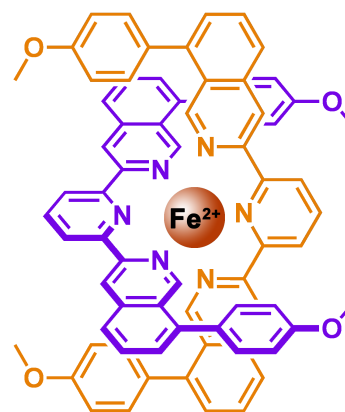
The 2,6-diiodopyridine (150.9 mg, 0.46 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (101.7 mg, 0.091 mmol) were placed in a 50 mL two-necked round-bottom flask under argon and dissolved in DME (10 mL). Then a solution of the stannyl derivative **21** (363.1 mg, 0.91 mmol) in DEM (10 mL) was added and the mixture was refluxed at 90 °C for 48 h. After this time the solvent was evaporated and the residue dissolved in dichloromethane and distilled water was added. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were evaporated and the residue purified by chromatography on Al₂O₃ by using dichloromethane / pentane (2:1) as the eluent. After the chromatography and evaporation, pentane was added to the residue

and the suspension was filtered and washed copiously with pentane to give the title compound **22** (white solid, 146 mg, 58%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 9.42 (s, 2H, H_1), 9.16 (s, 2H, H_4), 8.55 (d, 2H, $J=7.8$ Hz, $\text{H}_{\text{py}1}$), 8.11 (d, 2H, $J=8.3$ Hz, H_5), 7.99 (t, 1H, $J=7.8$ Hz, $\text{H}_{\text{py}2}$), 7.8 (dd, 2H, $J=8.2, 7.2$ Hz, H_6), 7.56 (d, 2H, $J=7.2$ Hz, H_7), 7.53 (d, 4H, $J=8.8$ Hz, H_o), 7.1 (d, 4H, $J=8.8$ Hz, H_m), 3.91 (s, 6H, H_{Me}).

MALDI-MS m/z = 545.476 (calculated 545.2182 for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$).

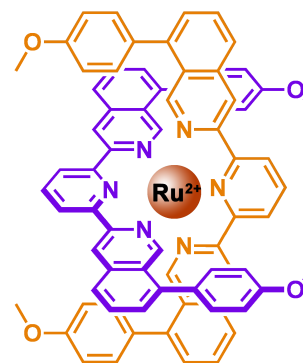
23^{2+} $[\text{Fe}(\text{biiqpy})_2]\cdot[\text{PF}_6^-]_2$



The 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine **22** (16 mg, 0.0293 mmol) was placed in a 25 mL round-bottom flask under argon and (partially) dissolved in dichloromethane (5 mL). Then a solution of $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.95 mg, 0.0147 mmol) in acetonitrile (3 mL) was added and the reaction was stirred at room temperature for 2 h. After this time, all solvents were evaporated and the residue was purified by chromatography on SiO_2 with acetone/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3$ saturated solution (100:5:0.2) as eluant. After an anion exchange, the title compound [**23^{2+}**][PF_6^-] $_2$ was obtained as a red solid (21 mg, 99%). Crystals were obtained by diffusion of diisopropylether in acetone.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 9.28 (s, 4H, H^4), 9.15 (d, 4H, $J=8.1$ Hz, $\text{H}^{\text{py}1}$), 8.67 (t, 2H, $J=8.1$ Hz, $\text{H}^{\text{py}2}$), 8.05 (s, 4H, H^1), 8.04 (d, 4H, $J=7.0$ Hz, H^5), 7.8 (dd, 4H, $J=7.0$ Hz, H^6), 7.53 (d, 4H, $J=7.0$ Hz, H^7), 7.10 (d, 8H, $J=8.6$ Hz, H^m), 6.98 (d, 8H, $J=8.6$ Hz, H^o), 4.09 (s, 12H, H^{Me}).

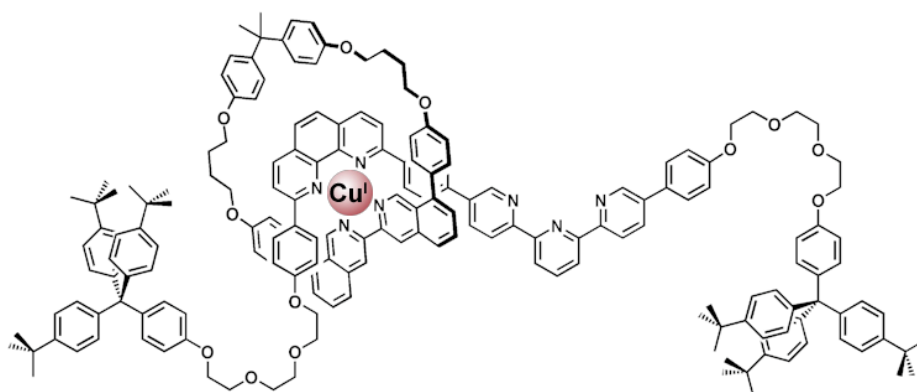
ES-MS m/z = 573.1643 (calculated 573.1774 for $\text{C}_{74}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_4\text{Fe} + \text{H}^+$)

24²⁺ [Ru(biiqpy)₂].[PF₆]₂

The 2,6-bis(8-(*p*-anisyle)isoquinolin-3-yl)pyridine **22** (10 mg, 0.018 mmol) and RuCl₂(dmsO)₄ (4.44 mg, 0.0092 mmol) were placed in a 5 mL pyriform flask under argon and ethyleneglycol (3 mL) was added. The mixture is then heated in the microwave oven (three times 5 minutes with maximum power 500 W). Then a saturated solution of KPF₆ in water (15 mL) is added, and the precipitate formed is filtered and washed copiously with water. The residue is then purified by chromatography on SiO₂ with acetone/H₂O/KNO₃sat. solution (50:5:0.5) as eluant. After an anion exchange, the title compound [**24²⁺**].[PF₆]₂ is obtained as a dark red solid (10 mg, 75%). Crystals were obtained by slow diffusion of diisopropylether in acetone.

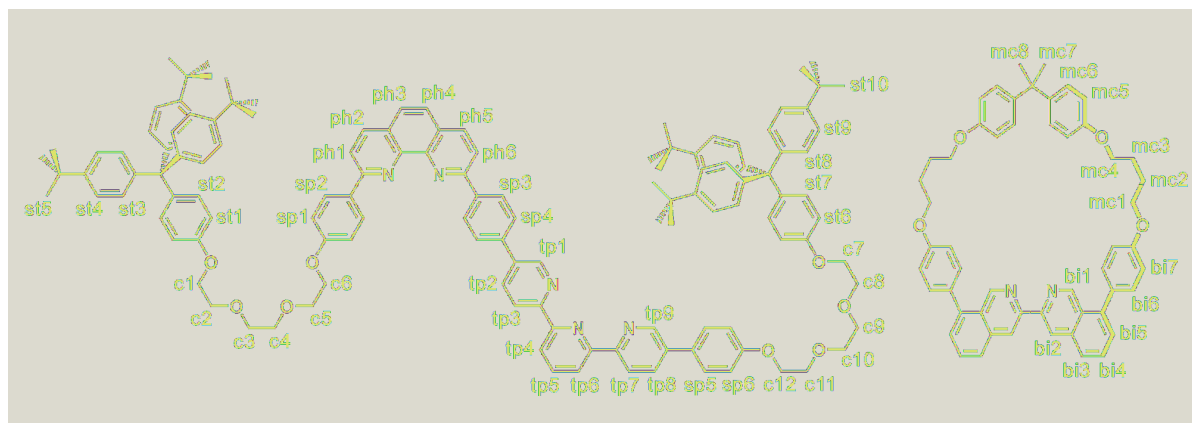
¹H NMR (acetone-d₆, 300 MHz): δ = 9.37 (s, 4H, H₄), 9.09 (d, 4H, J=8.1 Hz, H_{py1}), 8.57 (t, 2H, J=8.1 Hz, H_{py2}), 8.31 (s, 4H, H₁), 8.11 (d, 4H, J=8.2 Hz, H₅), 7.86 (t, 4H, J=8.2, 7.4 Hz, H₆), 7.61 (d, 4H, J=7.4 Hz, H₇), 7.04 (dd, 16H, J=9.4 Hz, H_m), 4.05 (s, 12H, H_{Me}).

ES-MS m/z = 596.1748 (calculated 596.1630 for C₇₄H₅₄N₆O₄Ru + H⁺)

25⁺ (via 43⁺) dpp-terpy fast molecular shuttle (dpbiiq-based macrocycle)

A solution of Cu(MeCN)₄PF₆ (27.5 mg, 0.074 mmol) in degassed MeCN (10 mL) was transferred *via* a cannula to a stirred solution of dpbiiq-based macrocycle **28** (54.3 mg, 0.070 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) under Ar, and the resulting orange solution was stirred at room temperature for 30 min. This mixture is then transferred to a degassed solution of OH-ended two-station thread **42** (90.1 mg, 0.070 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) *via* a cannula, resulting in the immediate formation of a brown-red solution, which was stirred under Ar at room temperature overnight. Solvent was evaporated to give the pseudo-rotaxane

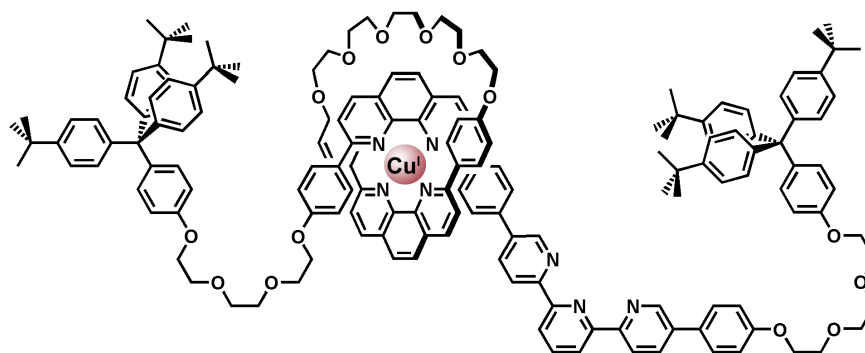
43⁺ (PF₆⁻) (brown-red solid). It was then dissolved in dry and degassed DMF (8 mL) with Cs₂CO₃ (90 mg, 0.276 mmol), stopper with iodo-ended chain **30** (155 mg, 0.205 mmol) and sodium ascorbate (3 mg, 0.015 mmol). This mixture was stirred under Ar at 50°C for 20 h. DMF was evaporated and the resulting crude product taken in CH₂Cl₂ and washed with water. After evaporation of the solvent and three successive column chromatographies on alumina (CH₂Cl₂ containing 1% MeOH and 1% MeCN) the title product **73⁺** (PF₆⁻) was obtained (brown-red solid, 65 mg, 32%).



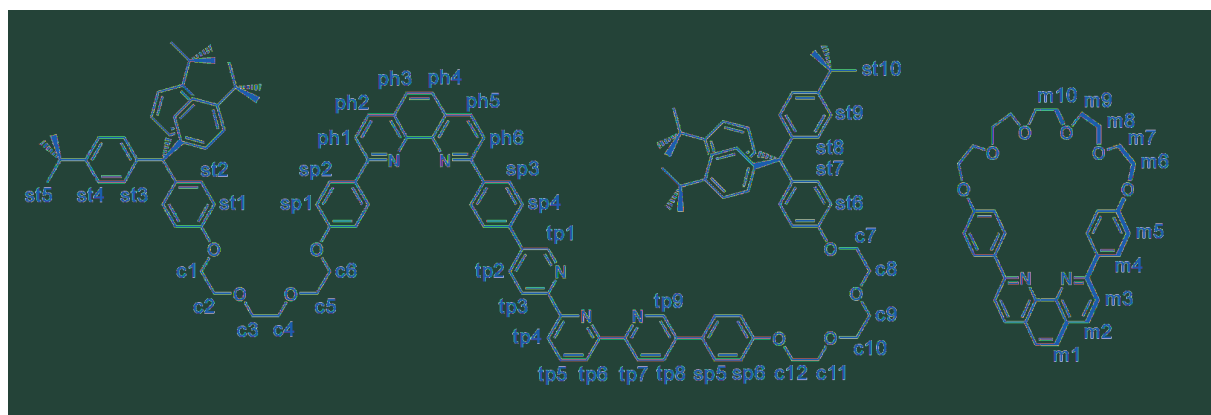
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 8.93 (d, 1H, J = 2.0 Hz, tp9), 8.69 (d, 1H, J = 8.3 Hz, tp3), 8.62 (d, 1H, J = 8.0 Hz, tp7), 8.54 (d, 1H, J = 7.0 Hz, tp6), 8.54 (s, 2H, bi2), 8.49 (s, 2H, bi1), 8.48 (d, 1H, J = 8.7 Hz, tp4), 8.37 (d, 1H, J = 2.0 Hz, tp1), 8.07 (dd, 1H, J = 8.3, 2.3 Hz, tp8), 8.01 (t, 1H, J = 7.9 Hz, tp5), 7.96 (d, 1H, J = 8.3 Hz, ph2), 7.95 (d, 2H, J = 7.8 Hz, bi3), 7.93 (d, 1H, J = 8.1 Hz, ph5), 7.84 (d, 1H, J = 8.1 Hz, ph6), 7.83 (t, 2H, J = 8.2 Hz, bi4), 7.80 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph1), 7.65 (d, 2H, J = 8.7 Hz, sp5), 7.64 (d, 2H, J = 8.2 Hz, sp3), 7.57 (dd, 2H, J = 6.3, 0.7 Hz, bi5), 7.49 (dd, 1H, J = 7.8, 2.2 Hz, tp2), 7.47 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp2), 7.40 (d, 4H, J = 8.9 Hz, mc6), 7.30 (d, 1H, J = 8.9 Hz, ph3), 7.25 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st9), 7.23 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph4), 7.19 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st4), 7.15 (d, 6H, J = 8.3 Hz, st8), 7.14 (d, 4H, J = 9.0 Hz, bi6), 7.13 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st7), 7.10 (d, 2H, J = 8.7 Hz, st2), 7.08 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st3), 7.07 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp6), 6.99 (d, 2H, J = 8.2 Hz, sp4), 6.84 (d, 4H, J = 8.7 Hz, bi7), 6.79 (d, 4H, J = 8.8 Hz, mc5), 6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st6), 6.72 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st1), 6.19 (d, 2H, J = 8.7 Hz, sp1), 4.19 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c12), 4.14 (t, 4H, J = 6.0 Hz, mc1), 4.10 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c1), 4.08 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c7), 3.87 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c11), 3.83 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c2), 3.81 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c8), 3.79 (t, 4H, J = 6.1 Hz, mc4), 3.72 (s, 8H, c3-c4-c9-c10), 3.65 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c5), 3.58 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c6), 1.89-1.81 (m, 8H, mc2-mc3), 1.76 (s, 6H, mc7-mc8), 1.29 (s, 27H, st10), 1.24 (s, 27H, st5).

MALDI-MS m/z = 2749.004 (calculated 2749.344 for C₁₈₄H₁₈₅CuN₇O₁₂).

26⁺ (via 44⁺) dpp-terpy molecular shuttle (dpp-based macrocycle)



A solution of $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (18.2 mg, 0.049 mmol) in degassed MeCN (10 mL) was transferred *via* a cannula to a stirred solution of dpp-based macrocycle m30 (26.3 mg, 0.046 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) under Ar, and the resulting orange solution was stirred at room temperature for 15 min. This mixture is then transferred to a degassed solution of OH-ended two-station thread **42** (60 mg, 0.046 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) *via* a cannula, resulting in the immediate formation of a brown-red solution, which was stirred under Ar at room temperature overnight. Solvent was evaporated to give a brown-red solid. This solid was dissolved in dry and degassed DMF (10 mL) with Cs_2CO_3 (60 mg, 184 mmol), stopper with iodo-ended chain **30** (103 mg, 138 mmol) and sodium ascorbate (2 mg, 0.010 mmol). This mixture was stirred under Ar at 55°C for 20 h. DMF was evaporated and the resulting crude product taken in CH_2Cl_2 and washed with water. After evaporation of the solvent and four successive column chromatographies on alumina (CH_2Cl_2 containing 1% MeOH and 1% MeCN) the title product **74⁺** (PF_6^-) was obtained (brown-red solid, 39 mg, 31%).

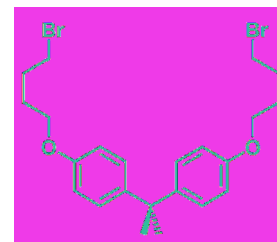


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 8.93 (d, 1H, J = 2.0 Hz, tp9), 8.71 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph5), 8.71 (d, 1H, J = 8.5 Hz, tp3), 8.69 (d, 1H, J = 8.5 Hz, tp7), 8.66 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph2), 8.54 (d, 1H, J = 7.3 Hz, tp6), 8.53 (b, 1H, tp1), 8.50 (d, 1H, J = 7.2 Hz, tp4), 8.44 (d, 2H, J = 8.3 Hz, m2), 8.30 (d, 1H, J = 8.9 Hz, ph4), 8.27 (d, 1H, J = 8.9 Hz, ph3), 8.06 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz, tp8), 8.01 (t, 1H, J = 7.8 Hz, tp5), 7.98 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph6), 7.96 (s, 2H, m1), 7.91 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph1), 7.83 (d, 2H, J = 8.3 Hz, m3), 7.71 (dd, 1H, J = 8.2, 2.3 Hz, tp2), 7.68 (d, 2H, J = 8.3 Hz, sp3), 7.65 (d, 2H, J = 8.7 Hz, sp5), 7.50 (d, 2H, J = 8.7 Hz, sp2), 7.33 (d, 4H, J = 8.7 Hz, m4), 7.25 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st9), 7.21 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st4), 7.15 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st8), 7.14 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st7), 7.14 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st2), 7.11 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st3), 7.07 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp6), 6.92 (d, 2H, J = 8.2 Hz, sp4), 6.79 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st6),

6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st1), 6.11 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp1), 6.02 (d, 4H, J = 8.7 Hz, m5), 4.19 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c12), 4.11 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c1), 4.10 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c7), 3.87 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c11), 3.84 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c2), 3.82 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c8), 3.73 (t, 4H, J = 4.8 Hz, m9), 3.72 (bs, 12H, c3-c4-c9-c10-m10), 3.69 (t, 2H, J = 4.6 Hz, c6), 3.63 (t, 2H, J = 4.9 Hz, c5), 3.62 (t, 4H, J = 5.5 Hz, m8), 3.59 (t, 4H, J = 5.3 Hz, m6), 3.51 (t, 4H, J = 5.3 Hz, m7), 1.29 (s, 27H, st10), 1.25 (s, 27H, st5).

MALDI-MS m/z = 2539.181 (calculated 2539.222 for $C_{165}H_{171}CuN_7O_{14}$).

27 2,2-Bis(4-(3-bromobutoxy)phenyl)propane

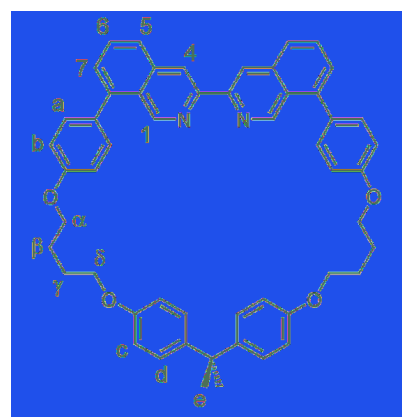


Bisphenol-A (2.28 g, 10 mmol), 1,4-dibromobutane (21.6 g, 12.1 mL, 100 mmol) and cesium carbonate (3.9 g, 12 mmol) were mixed in DMF (30 mL) and heated, with stirring, at 60 °C overnight. The solvent was evaporated and the residue dissolved in CH_2Cl_2 (100 mL) and distilled water (100 mL). The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were first washed with brine, then with distilled water. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography on silica gel by using dichloromethane / pentane (1:4) as the eluent to give the title compound **27** (colorless solid, 2.38 g, 48%).

1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 7.11 (d, 4H, J = 8.6), 6.76 (d, 4H, J = 8.8), 3.95 (t, 4H, J = 6.1 Hz), 3.49 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 2.04 (m, 4H), 1.90 (m, 4H), 1.61 (s, 6H).

ES-MS m/z = 514.102 (calculated 514.096 for $C_{23}H_{30}O_2Br_2 + NH_4^+$).

28 Macrocycle "mb-39"



A mixture of diphenol compound **6** (500 mg, 1.14 mmol) and dibrominated chain **27** (576 mg, 1.16 mmol) in 300 mL of degassed DMF was introduced in a high-dilution

funnel fitted on a 2 L round-bottom flask containing Cs₂CO₃ (20 g, 0.06 mol) in suspension in 1 L of degassed DMF. The vessel was heated at 65°C and the mixture in the funnel was added dropwise during 75 h. After 30 more hours of stirring, the solvent was removed and the residue was taken up with CH₂Cl₂ / H₂O. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were first washed with brine, then with distilled water. The solvent was removed and the residue mixed with 100 mL of CH₂Cl₂. The white product in suspension was removed by filtration through a fritted-glass filter funnel of porosity 4, the solvent of the filtrate was evaporated and the residue purified by chromatography on silica gel by using CH₂Cl₂ / MeOH (99:1) as the eluent to give the title compound **45** (yellow solid, 297 mg, 34%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 9.38 (s, 2H, *H1*), 8.37 (s, 2H, *H4*), 7.94 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *H5*), 7.77 (t, 2H, J = 8.2, *H6*), 7.58 (d, 2H, J = 8.2 Hz, *H7*), 7.46 (d, 4H, J = 8.7 Hz, *H_a*), 7.15 (d, 4H, J = 8.9 Hz, *H_d*), 7.09 (d, 4H, J = 8.7 Hz, *H_b*), 6.81 (d, 4H, J = 8.9 Hz, *H_c*), 4.26 (t, 4H, J = 6.2 Hz, *H_α*), 3.99 (t, 4H, J = 6.1 Hz, *H_δ*), 1.98 (m, 8H, *H_{β,γ}*), 1.59 (s, 6H, *H_e*).

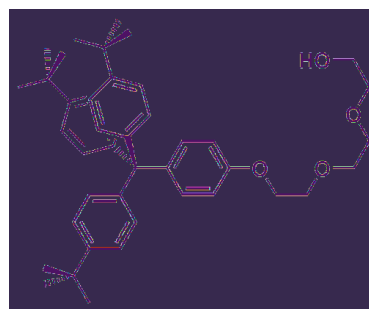
ES-MS *m/z* = 777.3757 (calculated 777.3692 for C₅₃H₄₈N₂O₄ + H⁺).

Anal. Calc. for C₅₃H₄₈N₂O₄: C 81.93, H 6.23, N 3.61%. Found C 78.83, H 6.50, N 3.50%.

In a crystallisation tube, with dichloromethane and heptane, this compound gave one single big yellow cristal.

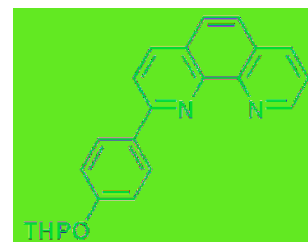
Crystal data: C₆₅H₂₀Cl₄N₂O₄, *M* = 1034.63, triclinic, *a* = 13.6610(3), *b* = 14.4330(3), *c* = 14,8440(3) Å, α = 103.7910(7), β = 105.6240(9), γ = 92.9520(7) °, *V* = 2716.35(10) Å³, *T* = 173(2) K, space group *P*₁, *Z* = 2, μ(Mo Kα) = 0.268 mm⁻¹, 24318 collected reflections, 15825 independent reflections [R(int) = 0.029], final R indices R₁ = 0.089, wR₂ = 0.3872 (there are two disordered CH₂Cl₂ molecules).

29 Stopper with hydroxy-ended chain



4-(Tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl)phenol (2.00 g, 3.96 mmol), caesium carbonate (2.50 g, 7.67 mmol) and 2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethanol (1.2 mL, 1.4 g, 8.26 mmol) were mixed in dry DMF (150 mL) and stirred at 90°C for 24 hours. More 2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethanol (1.2 mL, 1.4 g, 8.26 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 24 hours. The solvent was removed and the residue was taken up with CH₂Cl₂ / H₂O. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phases were washed first with brine, then with distilled water. The solvent was evaporated and the residue purified by chromatography

31 2-(4-(OTHP)phenyl)-phenanthroline

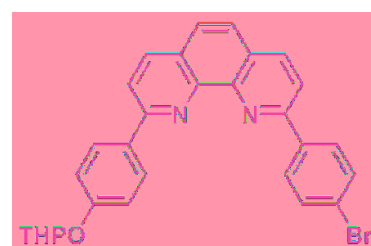


2-(4-Lithiophenoxy)-tetrahydro-2H-pyran was prepared by interconversion of commercially available 2-(4-bromophenoxy)-tetrahydro-2H-pyran with two equivalents of *t*BuLi; a THF solution (50 mL) of 2-(4-lithiophenoxy)-tetrahydro-2H-pyran (17 mmol) was obtained by slow addition of *t*BuLi (35 mmol) to a THF solution (25 mL) of 2-(4-bromophenoxy)-tetrahydro-2H-pyran (4.37 g, 17.0 mmol) at -78°C under argon. After being stirred 30 minutes at -78°C , this solution was slowly added to a degassed THF solution (70 mL) of 1,10-phenanthroline (3.0 g, 16.6 mmol) maintained at -2°C . The phenanthroline solution turned dark red instantaneously and was stirred under argon at 0°C for 2 h. Thereafter the reaction was quenched by addition of water (30 mL) and the resulting mixture was evaporate to dryness. The residue thus obtained was taken up in a mixture of CH_2Cl_2 and water and decanted. The aqueous layer was washed and extracted with more CH_2Cl_2 . The organic phase was then rearomatized by successive additions of batches of MnO_2 (25 g). The rearomatization was monitored by TLC (compound **31** can be recognized by a blue luminescence under UV light). The solution was then dried by addition of MgSO_4 and the black $\text{MnO}_2/\text{MgSO}_4$ slurry was filtered through sintered glass with celite. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography over silica gel, with CH_2Cl_2 as the eluent, to give the title compound **31** (pale yellow glassy solid, 3.98 g, 67%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.22 (dd, 1H, J = 4.2, 1.8 Hz), 8.34 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.32 (dd, 1H, J = 8.1, 1.8 Hz), 8.31 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.12 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.82 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.69 (dd, 1H, J = 8.1, 4.2 Hz), 7.26 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 5.57 (t, 1H, J = 3.3 Hz), 3.96 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 2.07 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.74 (m, 2H).

ES-MS m/z = 357.1631 (calculated 357.1603 for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$).

32 2-(4-(OTHP)phenyl)-9-(4-bromophenyl)-phenanthroline



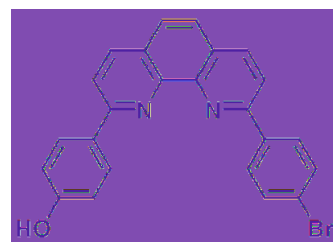
A 6.9 mL portion (11 mmol) of a 1.6 M *n*BuLi solution in hexane was rapidly added to a degassed solution of *p*-dibromobenzene (2.9 g, 12 mmol) in distilled diethyl ether (20

mL) at 0°C and allowed to warm at room temperature. The *p*-bromophenyl lithium solution thus obtained were slowly added, by the mean of a double-ended needle, to a degassed suspension of phenanthroline compound **31** (2.14 g, 6 mmol) in 70 mL of distilled diethyl ether kept at 0°C. After the resulting dark red solution was stirred for 3 h under argon at 0°C, it was hydrolyzed with water (25 mL) at 0°C. The ether layer was decanted and the aqueous layer extracted three times with CH₂Cl₂. The combined organic layers were thereafter rearomatized by addition of MnO₂ (15 g, 170 mmol) under effective stirring overnight. The rearomatization was monitored by TLC (the compound **32** can be recognized by a blue luminescence under UV light). After the mixture was dried over Na₂SO₄, the black slurry could easily be filtered on a sintered glass with celite, washed with CH₂Cl₂, and the filtrate evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography over silica gel, with CH₂Cl₂ as the eluent, to give the title compound **32** (pale yellow glassy solid, 2.44 g, 80%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 8.38 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.34 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.32 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.29 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.11 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.10 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.80 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.77 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.74 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.25 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 5.55 (t, 1H, J = 3.2 Hz), 3.95 (m, 1H), 3.65 (m, 1H), 2.03 (m, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.69 (m, 2H).

ES-MS m/z = 511.0992 (calculated 511.1021 for C₂₉H₂₃BrN₂O₂ + H⁺).

33 2-(4-Hydroxyphenyl)-9-(4-bromophenyl)-phenanthroline

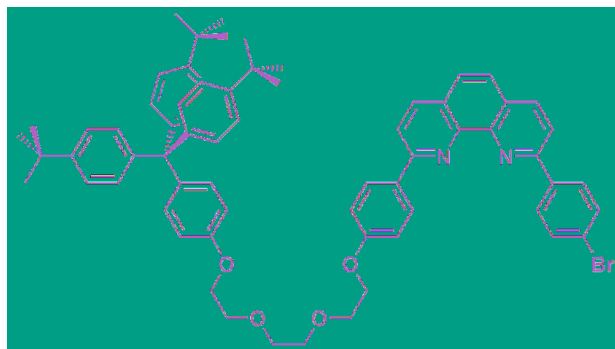


Phenanthroline compound **32** (2.44 g, 4.77 mmol) was dissolved in methanol (200 mL) in the presence of a catalytic amount of a 37% solution of HCl (10 drops). The mixture was heated to reflux overnight (~18 h). The solvent was removed and the product was dispersed in distilled water (100 mL) and CH₂Cl₂ (200 mL). The aqueous layer was neutralized with a 1M solution of NaOH and the two layers were separated (a precipitate was in suspension in CH₂Cl₂). Pentane (200 mL) was then added to the organic phase and the precipitate was filtered to give the title product **33**. This product was not soluble enough to be more purified and was therefore used without further purification (yellow solid, 1.84 g, 90%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 8.55 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 8.53 (d, 1H, J = 9.3 Hz), 8.41 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.34 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 8.30 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.27 (d, 1H, J = 9.3 Hz), 7.96 (s, 2H), 7.81 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.00 (d, 2H, J = 8.7 Hz).

ES-MS m/z = 429.0344 (calculated 429.0423 for C₂₄H₁₅BrN₂O + H⁺).

34 Mono-stoppered and bromo-ended phenanthroline fragment

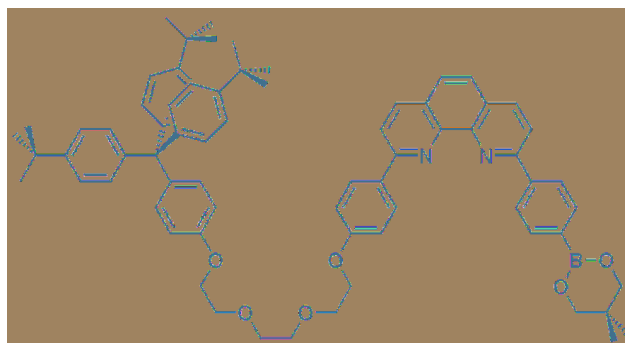


Phenanthroline compound **33** (550 mg, 1.29 mmol), cesium carbonate (840 mg, 2.58 mmol) and stopper with iodo-ended chain **30** (1.93 g, 2.58 mmol) were mixed in dry DMF (150 mL) and stirred at 50°C for 5h. More stopper with iodo-ended chain **30** (960 mg, 0.65 mmol) was added and the reaction mixture stirred at 50°C overnight. The solvent was removed and the residue was taken up with CH₂Cl₂ / H₂O. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The solvent was removed and the residue purified by chromatography on silica gel by using CH₂Cl₂ / MeOH (0.5%) as the eluent to give the title compound **34** (yellowish glassy solid, 620 mg, 46%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 8.39 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 8.35 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 8.34 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 8.29 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.13 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.10 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.82 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.79 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.74 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.25 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.14 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.13 (d, 4H, J = 9.0 Hz), 6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 4.24 (dd, 2H, J = 4.6, 6.0 Hz), 4.09 (dd, 2H, J = 4.6, 6.0 Hz), 3.90 (dd, 2H, J = 3.3, 4.8 Hz), 3.82 (dd, 2H, J = 3.4, 4.9 Hz), 3.73 (s, 4H), 1.28 (s, 27H).

MALDI-MS m/z = 1047.375 (calculated 1047.450 for C₆₇H₆₉BrN₂O₄ + H⁺).

35 Mono-stoppered and boronic ester-ended phenanthroline fragment

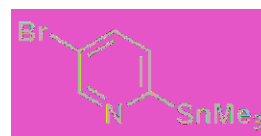


Brominated phenanthroline fragment **34** (660 mg, 0.63 mmol), bis(neopentyl glycolato)diboron (157 mg, 0.70 mmol), potassium acetate (186 mg, 1.90 mmol) and Pd(dppf)Cl₂, CH₂Cl₂ (16 mg, 0.02 mmol) were dissolved in dry dioxane. The mixture was stirred under Ar at 80°C overnight. After the solution was cooled down at room temperature, 50 mL of water and 100 mL of CH₂Cl₂ were added. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 2 times with CH₂Cl₂. The combine

organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered and evaporated. The title product **35** such obtained was used without further purification (dark brown solid, 681 mg, 100%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 8.43 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.40 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 8.34 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.29 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.10 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.00 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.80 (s, 2H), 7.26 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.24 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.14 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.12 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 4.24 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 3.89 (m, 2H), 3.82 (m, 2H), 3.82 (s, 4H), 3.74 (s, 4H), 1.28 (s, 27H), 1.05 (s, 6H).

36 5-Bromo-2-trimethylstannylpyridine

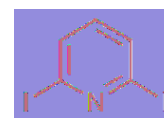


5-Bromo-2-iodopyridine (5.85 g, 20.5 mmol) was dissolved in 200 mL of toluene. *n*BuLi (16.2 mL, 1.4 M in hexane, 22.5 mmol) were added dropwise onto the solution maintained at -20°C during the beginning of the addition. The mixture turned immediately red and the temperature was lowered to -78°C . The solution was then stirred at -78°C for 2h after which a solution of ClSnMe_3 (4.92g, 24.6 mmol) in toluene (50 mL) was carefully added. At the end of the addition, the yellow solution was stirred for one additional hour at -78°C and then allowed to warm up to room temperature. Toluene was evaporated and the crude product taken up in CH_2Cl_2 . Insoluble salts were filtered off on a sintered glass. The filtrate was evaporated to dryness and the resulting yellow oil was submitted to a very fast chromatography on alumina with diethyl ether as the eluent to afford the title stannyl compound **36** (yellow oil, 6.39 g, 97%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 8.82 (d, 1H, J = 2.5 Hz), 7.68 (dd, 1H, J = 8.1, 2.5 Hz), 7.35 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 0.32 (s, 9H).

EI-MS m/z = 305.9 (calculated 305.8 for $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BrNSn} - \text{CH}_3$).

37 2,6-Diiodopyridine

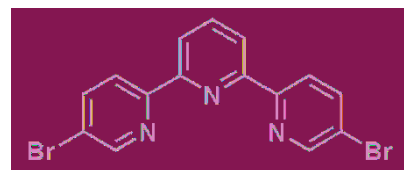


A mixture of 2,6-dibromopyridine (20 g, 84 mmol) and sodium iodide (17.6 g, 117 mmol) in 57% aqueous HI (63 mL) was refluxed for 7 h under Ar. The solution was neutralized with NaOH and extracted with CH_2Cl_2 . After drying over MgSO_4 , the solvent was removed. The solid was washed with diethyl ether, in order to remove the remaining starting material, to give pure title compound **37** (white solid, 20.8 g, 70%).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 7.73 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 6.98 (t, 1H, J = 8.5 Hz).

M.p. = 178°C

38 5,5''-Dibromo-2,2':6'-2''-terpyridine

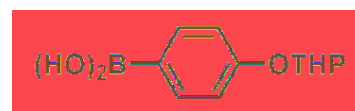


5-Bromo-2-trimethylstannylpyridine **36** (6.4 g, 19.9 mmol) and 2,6-diiodopyridine **37** (3.17 g, 9.5 mmol) were dissolved in toluene (200 mL). The solution was degassed three times, Pd(PPh₃)₄ (660 mg, 0.6 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at reflux for 18 h. Pd black was filtered off and the solvent was evaporated. Filtration of the resulting solid on alumina with CH₂Cl₂ as eluent afforded the title terpyridine **38** (white solid, 3.32 g, 90%).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.72 (d, 2H, J = 2.2 Hz), 8.47 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 8.41 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.95 (dd, 2H, J = 8.4, 2.2 Hz), 7.93 (t, 1H, J = 7.8 Hz).

FAB-MS m/z = 392.0 (calculated 392.0 for C₁₅H₉Br₂N₃ + H⁺).

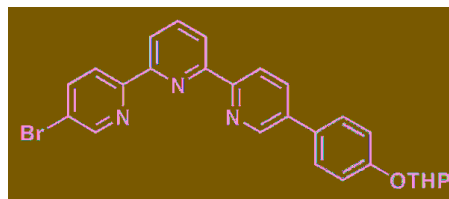
39 4-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenylboronic acid



4-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)bromobenzene (4.33 g, 16.8 mmol) was dissolved in freshly distilled THF (100 mL). After cooling to -78 °C a solution of *n*BuLi in hexane (1.6 M, 11.6 mL, 18.5 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at -78 °C for 20 min under Ar. After addition of triisopropyl borate (4.3 mL, 18.5 mmol), the solution stirred at -78 °C for another 1h and was allowed to warm to room temperature. Diethyl ether (500 mL) and water (500 mL) were then added and the mixture was slowly neutralized with an aqueous 0.1 M HCl solution. The organic layer was then decanted, the aqueous layer was extracted 2 times with diethyl ether and the combined organic layer evaporated to dryness. The crude product was purified by chromatography on silica gel by using toluene / acetone (4:1) as the eluent to give the title compound **39** (white solid, 3.04 g, 81%).

¹H NMR (acetone-d₆ / D₂O (3:1), 300 MHz): δ = 7.71 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 6.93 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 5.42 (t, 1H, J = 3.2 Hz), 3.75 (m, 1H), 3.52 (m, 1H), 1.78 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.26 (m, 2H).

40 5-Bromo-5''-(4-(OTHP)phenyl)-2,2':6'-2''-terpyridine

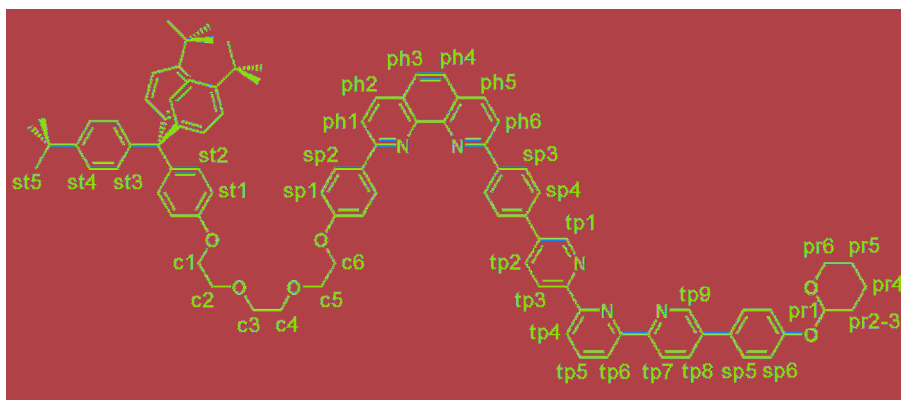


5,5''-Dibromo-2,2':6'-2''-terpyridine **38** (800 mg, 2.05 mmol), boronic acid **39** (455 mg, 2.05 mmol) and Na_2CO_3 (2.16 g, 20.4 mmol) were dissolved in toluene (120 mL), water (40 mL) and ethanol (20 mL). The solution was degassed three times, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (120 mg, 0.1 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at 90 °C for 2h. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 2 times with CH_2Cl_2 . The combine organic layer was washed with water and evaporated. The crude product was purified by chromatography on aluminium oxide by using pentane / ethyl acetate (2%) as the eluent to give the title compound **40** (white solid, 386 mg, 38%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 8.91 (dd, 1H, J = 2.4, 0.8 Hz), 8.75 (dd, 1H, J = 2.4, 0.7 Hz), 8.64 (dd, 1H, J = 8.3, 0.8 Hz), 8.57 (dd, 1H, J = 8.5, 0.7 Hz), 8.50 (dd, 1H, J = 7.9, 1.1 Hz), 8.42 (dd, 1H, J = 7.9, 1.1 Hz), 8.04 (dd, 1H, J = 8.4, 2.4 Hz), 8.01 (dd, 1H, J = 8.6, 2.4 Hz), 7.97 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 7.63 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.17 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 5.48 (t, 1H, J = 3.4 Hz), 3.90 (m, 1H), 3.61 (m, 1H), 2.00 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.67 (m, 2H).

ES-MS m/z = 488.0992 (calculated 488.0968 for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}_2 + \text{H}^+$).

41 OTHP-ended two stations thread

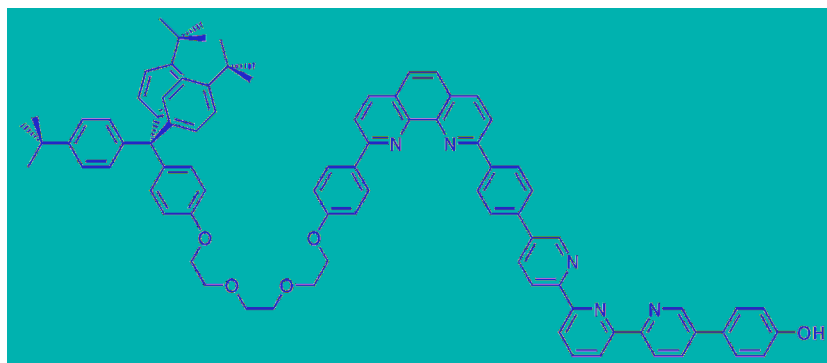


Boronic ester phenanthroline fragment **35** (340 mg, ~0.315 mmol), brominated terpyridine **40** (130 mg, 0.266 mmol) and Na_2CO_3 (282 mg, 2.66 mmol) were dissolved in toluene (45 mL), water (15 mL) and ethanol (8 mL). The solution was degassed three times, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16 mg, 0.013 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at 90 °C overnight (about 18 hours). The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted three times with CH_2Cl_2 . The combine organic layer was washed with distilled water and evaporated. The crude product was purified by chromatography on aluminium oxide by using CH_2Cl_2 as the eluent to give the title compound **41** (colorless glassy solid, 340 mg, 93%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.10 (dd, 1H, J = 2.3, 0.7 Hz, tp1), 8.93 (dd, 1H, J = 2.4, 0.8 Hz, tp9), 8.79 (dd, 1H, J = 8.3, 0.7 Hz, tp3), 8.73 (dd, 1H, J = 8.3, 0.7 Hz, tp7), 8.63 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp3), 8.55 (dd, 1H, J = 7.9, 1.1 Hz, tp6), 8.51 (dd, 1H, J = 7.9, 1.0 Hz, tp4), 8.43 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp2), 8.38 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph5), 8.31 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph2), 8.25 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph6), 8.24 (dd, 1H, J = 8.4, 2.5 Hz, tp2), 8.12 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph1), 8.07 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz, tp8), 8.00 (t, 1H, J = 7.9 Hz, tp5), 7.98 (d, 2H, J = 8.5 Hz, sp4), 7.83 (s, 2H, ph3-4), 7.65 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp5), 7.23 (d, 6H, J = 8.7 Hz, st4), 7.19 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp6), 7.16 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp1), 7.13 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st3), 7.12 (d, 2H, J = 8.9 Hz, st2), 6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st1), 5.49 (t, 1H, J = 3.1 Hz, pr1), 4.25 (dd, 2H, J = 6.0, 4.5 Hz, c6), 4.09 (dd, 2H, J = 6.1, 4.6 Hz, c1), 3.91 (m, 1H, pr2), 3.90 (dd, 2H, J = 4.6, 3.4 Hz, c5), 3.83 (dd, 2H, J = 4.9, 3.4 Hz, c2), 3.73 (s, 4H, c3-4), 3.65 (m, 1H, pr3), 2.01 (m, 2H, pr5), 1.89 (m, 2H, pr6), 1.66 (m, 2H, pr4), 1.27 (s, 27H, st5).

ES-MS m/z = 1374.7122 (calculated 1374.7048 for $\text{C}_{93}\text{H}_{91}\text{N}_5\text{O}_6 + \text{H}^+$).

42 OH-ended two-station thread

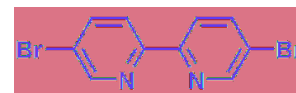


OTHP-ended two stations thread **41** (340 mg, 0.247 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL) and methanol (50 mL) in the presence of a catalytic amount of a 37% solution of HCl (10 drops). The mixture was heated to reflux for 4 h. The solvent was removed and the product was dispersed in distilled water (100 mL) and CH_2Cl_2 (200 mL). The aqueous layer was neutralized with an aqueous solution of NH_3 (37%). The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 4 times with more CH_2Cl_2 . The combined organic phases were washed with distilled water. The solvent was evaporated and the crude product purified by chromatography on aluminium oxide by using CH_2Cl_2 / MeOH (1%) as the eluent to give the title compound **42** (yellow glassy solid, 251 mg, 79%).

ES-MS m/z = 1290.6537 (calculated 1290.6467 for $\text{C}_{88}\text{H}_{83}\text{N}_5\text{O}_5 + \text{H}^+$).

43⁺ and **44⁺** see **25⁺** and **26⁺**

45 5,5'-Dibromo-2,2'-bipyridine

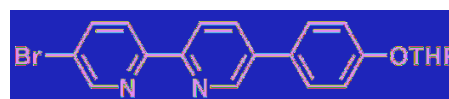


5-Bromo-2-trimethylstannylpyridine **36** (5.6 g, 17.5 mmol) and 5-Bromo-2-iodopyridine (5.45 g, 19.2 mmol) were dissolved in dry toluene (200 mL). The solution was degassed three times, Pd(PPh₃)₄ (582 mg, 0.50 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at reflux for 20h. Pd black was filtered off and the solvent was evaporated. Recrystallisation of the resulting solid in CHCl₃ afforded the title bipyridine **45** (light brown solid, 3.72 g, 68%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 8.70 (d, 2H, J = 2.3 Hz), 8.29 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.93 (dd, 2H, J = 8.5, 2.3 Hz).

ES-MS m/z = 336.8826 (calculated 336.8770 for C₁₀H₆Br₂N₂ + Na⁺).

46 5-Bromo-5'-(4-(OTHP)phenyl)-2,2'-bipyridine

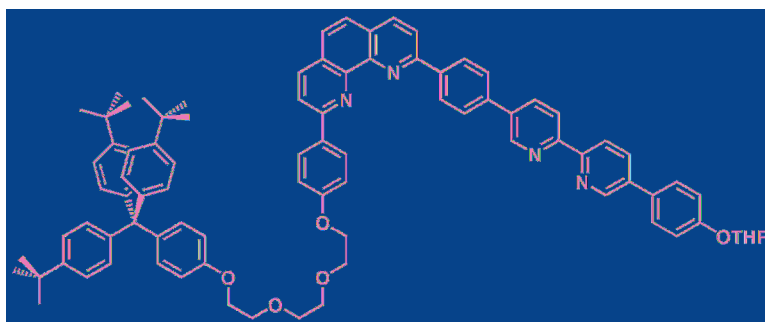


5,5'-Dibromo-2,2'-bipyridine **75** (1.0 g, 3.18 mmol), Na₂CO₃ (3.36 g, 31.8 mmol) and boronic acid **68** (730 mg, 3.29 mmol) were dissolved in toluene (150 mL), water (50 mL) and ethanol (25 mL). The solution was degassed three times, Pd(PPh₃)₄ (187 mg, 0.16 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at 90 °C for 2.5 h. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 3 times with CH₂Cl₂. The combine organic layer was washed with water and evaporated. The crude product was purified by chromatography on aluminium oxide by using pentane / ethyl acetate (5%) as the eluent to give the title bipyridine **76** (white solid, 478 mg, 36%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 8.86 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 8.71 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 8.43 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.37 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.99 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz), 7.85 (dd, 1H, J = 8.5, 2.4 Hz), 7.60 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.17 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 5.47 (t, 1H, J = 3.2 Hz), 3.89 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 2.00 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.66 (m, 2H).

ES-MS m/z = 411.0654 (calculated 411.0703 for C₂₁H₁₉BrN₂O₂ + H⁺).

47 OTHP-ended thread with dpp and bipy ligands

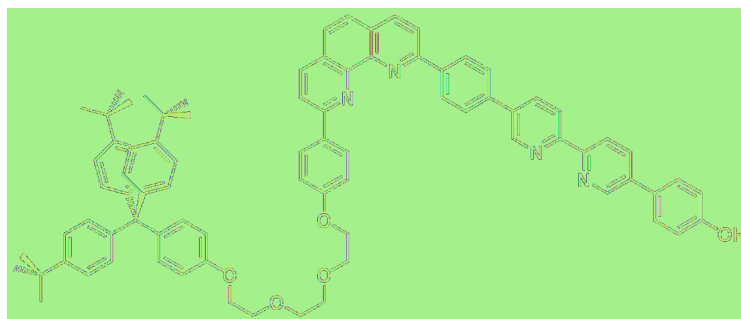


Boronic ester phenanthroline fragment **35** (340 mg, ~0.315 mmol), asymmetrical bipyridine **46** (130 mg, 0.316 mmol) and Na_2CO_3 (334 mg, 3.15 mmol) were dissolved in toluene (30 mL), water (10 mL) and ethanol (5 mL). The solution was degassed three times, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16 mg, 0.013 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at 90 °C overnight. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 3 times with CH_2Cl_2 . The combine organic layer was washed with water and evaporated. The crude product was purified by chromatography on aluminium oxide by using CH_2Cl_2 / pentane (3:1) as the eluent to give the title compound **47** (colorless glassy solid, 367 mg, 90%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ = 9.07 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 8.91 (d, 1H, J = 1.9 Hz), 8.61 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 8.59 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.55 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.43 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 8.38 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.31 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.24 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.19 (dd, 1H, J = 8.3, 2.3 Hz), 8.11 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.03 (dd, 1H, J = 8.3, 2.3 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.83 (s, 2H), 7.63 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.26 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.24 (d, 6H, J = 8.7 Hz), 7.18 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.13 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.12 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 5.49 (t, 1H, J = 3.3 Hz), 4.25 (dd, 2H, J = 6.1, 4.6 Hz), 4.09 (dd, 2H, J = 6.0, 4.6 Hz), 3.91 (m, 1H), 3.90 (dd, 2H, J = 4.6, 3.3 Hz), 3.83 (dd, 2H, J = 4.8, 3.4 Hz), 3.73 (s, 4H), 3.64 (m, 1H), 2.02 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.27 (s, 27H).

MALDI-MS m/z = 1297.681 (calculated 1297.678 for $\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}^+$).

48 OH-ended thread with dpp and bipy ligands

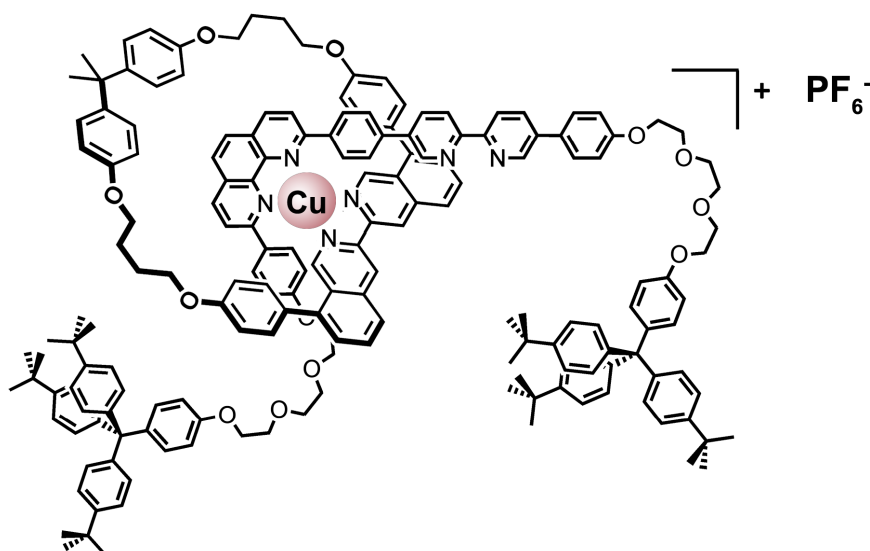


OTHP-ended thread **47** (365 mg, 0.281 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and methanol (20 mL) in the presence of a catalytic amount of a 37% solution of HCl (5 drops). The mixture was heated to reflux for 4 h. The solvent was removed and the product was dispersed in distilled water (100 mL) and CH_2Cl_2 (200 mL). The aqueous layer was neutralized with a 1 M solution of NaOH. The organic layer was then decanted

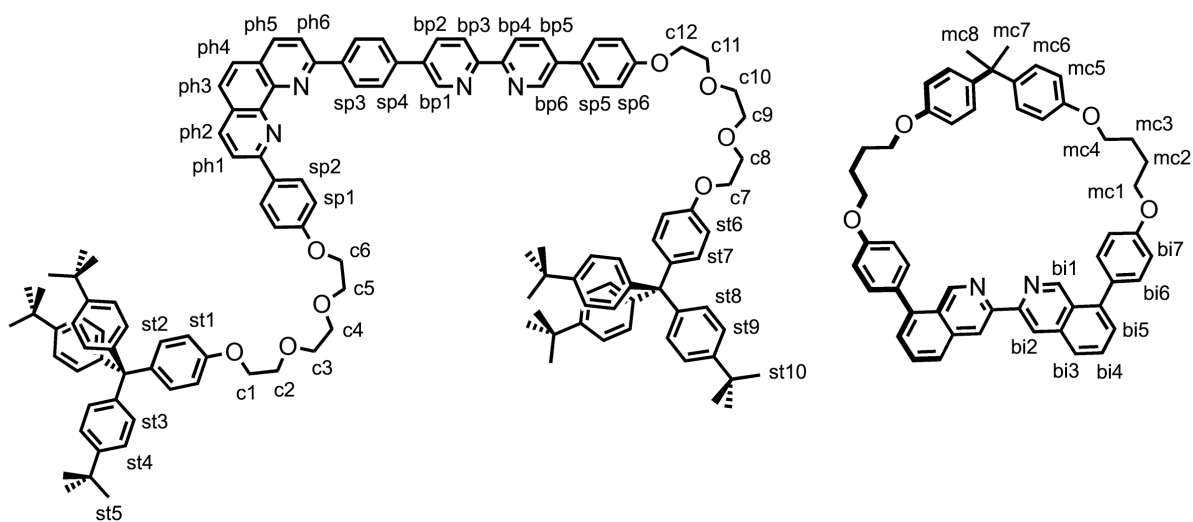
and the aqueous layer was extracted 4 times with more CH_2Cl_2 . The combined organic phases were washed with distilled water. The solvent was evaporated and the title product **48** such obtained (yellow solid, 345 g, supposed quantitative) was used without further purification because of its low solubility.

MALDI-MS $m/z = 1213.624$ (calculated 1213.621 for $\text{C}_{83}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}^+$).

50⁺ (*via* **49⁺**) molecular shuttle with two bidentate chelates in its axis



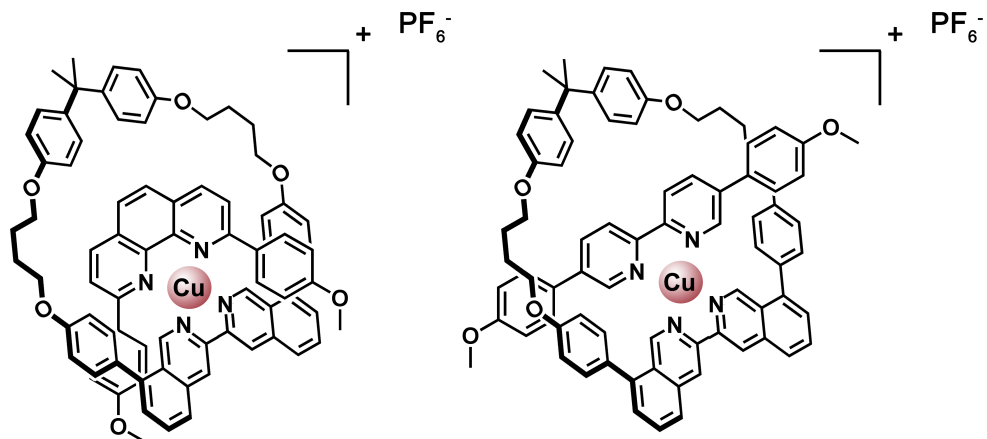
A solution of $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (24.5 mg, 0.066 mmol) in degassed MeCN (3 mL) was transferred *via* a cannula to a stirred solution of 39-membered macrocycle **28** (51.2 mg, 0.066 mmol) in CHCl_3 (5 mL) under Ar, and the resulting orange solution was stirred at room temperature for 30 min. This mixture was then transferred to a degassed solution of OH-ended two-station thread **48** (80 mg, 0.066 mmol) in CHCl_3 (15 mL) *via* a cannula, resulting in the immediate formation of a brown-red solution, which was stirred under Ar at room temperature overnight. Solvents were evaporated to give the pseudo-rotaxane **49⁺** (PF_6^-) (brown-red solid). It was then dissolved in dry and degassed DMF (6 mL) with Cs_2CO_3 (43 mg, 0.132 mmol), stopper with iodo-ended chain **30** (147.7 mg, 0.198 mmol) and sodium ascorbate (2.6 mg, 0.013 mmol). This mixture was stirred under Ar at 50°C for 20 h. DMF was evaporated and the resulting crude product taken up in CHCl_3 and washed with water. After evaporation of the solvent and two successive column chromatographies on aluminium oxide active acidic (CH_2Cl_2 containing 1% MeOH and 1% MeCN) the title product **50⁺** (PF_6^-) was obtained (brown-red solid, 25 mg, 14%).



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 8.91 (d, 1H, J = 1.5 Hz, bp6), 8.54 (s, 2H, bi2), 8.49 (s, 2H, bi1), 8.48 (d, 1H, J = 6.6 Hz, bp4), 8.42 (d, 1H, J = 8.3 Hz, bp3), 8.38 (d, 1H, J = 1.5 Hz, bp1), 8.01 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz, bp5), 7.98 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph2), 7.96 (d, 2H, J = 8.4 Hz, bi3), 7.92 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph5), 7.84 (d, 1H, J = 7.3 Hz, ph6), 7.82 (t, 2H, J = 8.3 Hz, bi4), 7.80 (d, 1H, J = 8.3 Hz, ph1), 7.62 (d, 4H, J = 8.4 Hz, sp3-sp5), 7.57 (dd, 2H, J = 6.4, 0.7 Hz, bi5), 7.47 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp2), 7.40 (d, 4H, J = 8.8 Hz, mc6), 7.35 (dd, 1H, J = 8.3, 2.2 Hz, bp2), 7.31 (d, 1H, J = 8.6 Hz, ph3), 7.26 (d, 6H, J = 8.4 Hz, st9), 7.22 (d, 1H, J = 8.8 Hz, ph4), 7.19 (d, 6H, J = 8.6 Hz, st4), 7.15 (d, 6H, J = 8.6 Hz, st8), 7.15 (d, 2H, J = 8.6 Hz, st2), 7.14 (d, 2H, J = 8.6 Hz, st7), 7.09 (d, 4H, J = 8.8 Hz, bi6), 7.09 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st3), 7.08 (d, 2H, J = 9.5 Hz, sp6), 6.96 (d, 2H, J = 8.1 Hz, sp4), 6.84 (d, 4H, J = 8.6 Hz, bi7), 6.79 (d, 4H, J = 8.8 Hz, mc5), 6.78 (d, 2H, J = 9 Hz, st1), 6.73 (d, 2H, J = 9 Hz, st6), 6.18 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp1), 4.19 (t, 2H, J = 4.4 Hz, c12), 4.16 (t, 4H, J = 6.2 Hz, mc1), 4.11 (t, 2H, J = 5 Hz, c7), 3.87 (t, 2H, J = 4.6 Hz, c1), 3.85 (t, 2H, J = 4.4 Hz, c11), 3.83 (t, 2H, J = 4.6 Hz, c8), 3.82 (t, 2H, J = 4.6 Hz, c2), 3.80 (t, 2H, J = 5.7 Hz, mc4), 3.73 (s, 8H, c3-c4-c9-c10), 3.67 (t, 2H, J = 5.3 Hz, c5), 3.59 (d, 2H, J = 5.3 Hz, c6), 1.85 (m, 8H, mc2-mc3), 1.77 (s, 6H, mc7-mc8), 1.30 (s, 27H, st10), 3.73 (s, 27H, st5).

ES-MS m/z = 2670.2984 (calculated 2670.3139 for $\text{C}_{179}\text{H}_{182}\text{CuN}_6\text{O}_{12}^+$).

51⁺ and 52⁺ respectively dpp- and dabipy- based reference complexes



A solution of $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (5.8 mg, 0.015 mmol) in degassed MeCN (2 mL) was added to a stirred solution of 39-membered macrocycle **28** (12 mg, 0.015 mmol) in dichloromethane (2 mL) under Ar, and the resulting bright orange solution was stirred at room temperature for 30 min. Then the corresponding chelate, namely dap (6.1 mg, 0.015 mmol) or dabipy **53** (5.7 mg, 0.015 mmol) is added to the solution to form the corresponding copper-based complexes, respectively $[\mathbf{51}^+][\text{PF}_6^-]$ and $[\mathbf{52}^+][\text{PF}_6^-]$, with a quantitative yield. The electrochemical studies were performed without any further purification, due to the relative air- and base- sensitivity of these copper-based complexes.

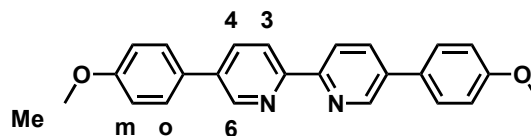
^1H NMR of $[\mathbf{51}^+][\text{PF}_6^-]$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 8.6$ (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.06 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.94 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.93 (t, 2H, $J = 8.2, 7$ Hz), 7.89 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.80 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.65 (d, 2H, $J = 7$ Hz), 7.51 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz), 7.41 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz), 7.26 (s, 2H), 7.15 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 6.87 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz), 6.81 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 6.22 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz), 4.18 (t, 4H, $J = 6, 5.7$ Hz), 3.81 (t, 4H, $J = 6$ Hz), 3.4 (s, 6H), 1.83 (m, 8H), 1.3 (s, 6H).

ES-MS of $[\mathbf{51}^+][\text{PF}_6^-]$ $m/z = 1231.4810$ (calculated 1231.4429 for $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{CuN}_4\text{O}_6^+$).

^1H NMR of $[\mathbf{52}^+][\text{PF}_6^-]$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 9.06$ (s, 2H), 9.0 (s, 2H), 8.76 (d, 2H), 8.15 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.96 (t, 2H, $J = 7.9, 7.5$ Hz), 7.69 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.65 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.57 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.38 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.36 (d, 4H, $J = 8.3$ Hz), 7.20 (d, 4H, $J = 8.2$ Hz), 7.08 (d, 4H, $J = 8.2$ Hz), 6.89 (d, 4H, $J = 8.3$ Hz), 6.61 (d, 4H, $J = 8.2$ Hz), 4.01 (m, 4H), 3.86 (m, 4H), 3.86 (s, 6H), 1.87 (m, 8H), 1.7 (s, 6H).

ES-MS of $[\mathbf{52}^+][\text{PF}_6^-]$ $m/z = 1207.4818$ (calculated 1207.4429 for $\text{C}_{77}\text{H}_{68}\text{CuN}_4\text{O}_6^+$).

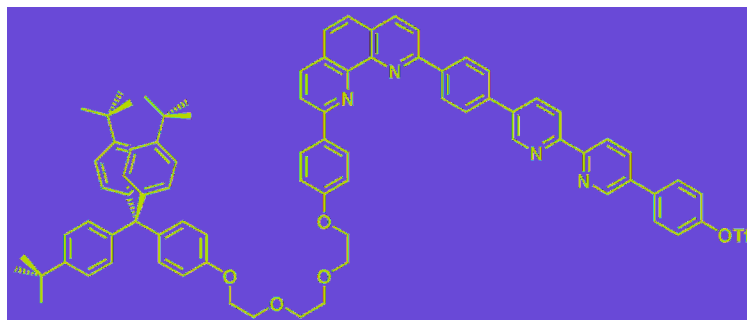
53 5,5'-dianisyle-2,2'-bipyridine



The 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine **45** (150 mg, 0.32 mmol), 4-methoxyphenyl boronic acid (106 mg, 0.704 mmol) and Na_2CO_3 (675 mg, 6.4 mmol) are placed in a two-necked round bottom flask under argon. Then toluene (30 mL), deionized water (10 mL) and ethanol (5 mL) are added. The reaction is stirred under argon and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (37 mg, 0.032 mmol) is added. The mixture is then stirred under reflux at 90 °C during 16 h. After this time, all solvents are evaporated and a poorly soluble product is obtained. The crude product is copiously washed to remove sodium carbonate. The product is then washed five times with dichloromethane to remove starting material and by-products. After the purification, the product **53** is obtained as a white solid (54 mg, 46% yield).

^1H NMR ($\text{dms}\text{-d}_6$, 300 MHz): $\delta = 9.00$ (d, 2H, $J = 2.3$ Hz, H^6), 8.45 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, H^3), 7.93 (dd, 2H, $J = 8.3, 2.3$ Hz, H^4), 7.79 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, H^o), 7.10 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, H^m), 3.84 (s, 6H, H^{Me}).

54 OTf-ended thread with dpp and bipy ligands

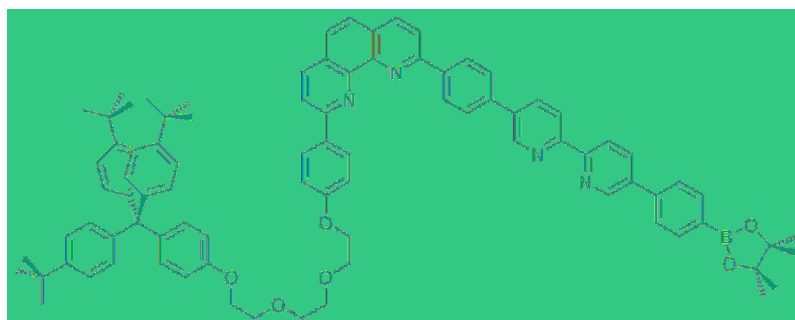


A solution of OH-ended thread **48** (345 mg, 0.284 mmol) in dry pyridine (10 mL) was cooled at 0°C and carefully treated with trifluoromethanesulfonic anhydride (0.2 mL, 335 mg, 1.19 mmol). The mixture was allowed to warm at room temperature and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up with CH₂Cl₂ / H₂O. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic phase was washed with water and the crude product was purified by chromatography on aluminium oxide by using CH₂Cl₂ / pentane (4:1) as the eluent to afford the title product **54** (colorless solid, 239 mg, 62%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 9.09 (dd, 1H, J = 0.7, 2.4 Hz), 8.93 (d, 1H, J = 0.8, 2.4 Hz), 8.62 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 8.61 (dd, 1H, J = 0.8, 8.2 Hz), 8.60 (dd, 1H, J = 0.8, 8.3 Hz), 8.43 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.39 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.31 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 8.25 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.21 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz), 8.12 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.05 (dd, 1H, J = 8.3, 2.4 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.83 (s, 2H), 7.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.45 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.23 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.15 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.13 (d, 6H, J = 8.8 Hz), 7.12 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 6.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 4.25 (m, 2H), 4.09 (m, 2H), 3.89 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 3.73 (s, 4H), 1.27 (s, 27H).

ES-MS *m/z* = 1345.5764 (calculated 1345.5694 for C₈₄H₇₉F₃N₄O₇S + H⁺).

55 Boronic ester-ended thread with dpp and bipy ligands



OTf-ended thread **54** (183 mg, 0.136 mmol), dppf (7.5 mg, 0.014 mmol), bis(pinacolato)diboron (69 mg, 0.271 mmol), potassium acetate (40 mg, 0.41 mmol) and Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (11.1 mg, 0.014 mmol) were dissolved in dry dioxane (2 mL). The mixture was heated at reflux and stirred under Ar overnight. After the solution was cooled down at room temperature, 20 mL of water and 20 mL of CH₂Cl₂ were added. The

organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 3 times with CH_2Cl_2 . The combine organic layers were evaporated and dissolved again in a minimum of CH_2Cl_2 (about 3 mL), cold pentane (50 mL) was added and the precipitate such obtained was filtered and washed with more pentane. The title product **55** such obtained (dark brown solid, 181 mg) was used without further purification because of its unstability on silica or aluminium oxide.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): global shape seems good but peaks are too broad to be assigned.

56 OTHP-ended three-ligand thread

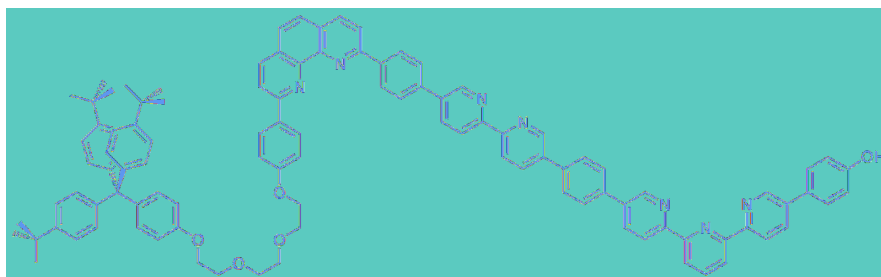


Boronic ester-ended thread with dpp and bipy ligands **55** (181 mg, ~0.136 mmol), asymmetrical terpyridine **40** (80 mg, 0.164 mmol) and Na_2CO_3 (144 mg, 1.36 mmol) were dissolved in toluene (12 mL), water (4 mL) and ethanol (2 mL). The solution was degassed three times, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8 mg, 0.007 mmol) was added under an Ar stream and the mixture was degassed three times again. The solution was heated at 90 °C overnight. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted 4 times with CHCl_3 . The combine organic layers were washed with water, evaporated and dissolved again in a minimum of CHCl_3 . Cold acetone (100 mL) was added and the precipitate such obtained was filtered and washed with more acetone. The crude product was purified by a short chromatography on aluminium oxide by using CHCl_3 as the eluent to give the title compound **56** (colorless glassy solid, 150 mg, 69% for the last two steps).

^1H NMR (CDCl_3 with filtration on alumina, 500 MHz): δ = 9.10 (dd, 1H, J = 2.4, 0.8 Hz, bp1), 9.05 (dd, 1H, J = 2.4, 0.9 Hz, bp6), 9.04 (dd, 1H, J = 2.4, 0.8 Hz, tp1), 8.94 (dd, 1H, J = 2.3, 0.8 Hz, tp9), 8.78 (dd, 1H, J = 8.3, 0.8 Hz, tp3), 8.71 (dd, 1H, J = 8.2, 0.7 Hz, tp7), 8.64 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp3), 8.60 (dd, 1H, J = 8.1, 0.7 Hz, bp4), 8.59 (dd, 1H, J = 8.1, 0.7 Hz, bp3), 8.53 (dd, 1H, J = 7.7, 1.0 Hz, tp6), 8.50 (dd, 1H, J = 7.8, 1.0 Hz, tp4), 8.44 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp2), 8.36 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph5), 8.27 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph2), 8.23 (d, 1H, J = 8.4 Hz, ph6), 8.20 (dd, 1H, J = 8.2, 2.3 Hz, bp2), 8.15 (dd, 1H, J = 8.1, 2.3 Hz, tp2), 8.13 (dd, 1H, J = 8.2, 2.3 Hz, bp5), 8.10 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph1), 8.05 (dd, 1H, J = 8.2, 2.4 Hz, tp8), 8.02 (t, 1H, J = 7.7 Hz, tp5), 7.94 (d, 2H, J = 8.6 Hz, sp4), 7.86 (s, 4H, sp5-6), 7.80 (s, 2H, ph3-4), 7.63 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp7), 7.22 (d, 8H, J = 8.7 Hz, st4-sp8), 7.15 (d, 2H, J = 8.7 Hz, sp1), 7.08 (d, 8H, J = 8.8 Hz, st2-3), 6.79 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st1), 5.52 (t, 1H, J = 2.9 Hz, pr1), 4.27 (dd, 2H, J = 5.2, 4.6 Hz, c6), 4.13 (dd, 2H, J = 5.0, 4.7 Hz, c1), 3.98-3.93 (m, 1H, pr2), 3.95 (dd, 2H, J = 5.2, 4.8 Hz, c5), 3.88 (dd, 2H, J = 5.2, 4.7 Hz, c2), 3.81-3.79 (m, 4H, c3-4), 3.68-3.64 (m, 1H, pr3), 2.07-2.02 (m, 2H, pr5), 1.94-1.91 (m, 2H, pr6), 1.73-1.67 (m, 2H, pr4), 1.26 (s, 27H, st5).

MALDI-MS $m/z = 1605.834$ (calculated 1605.793 for $C_{109}H_{101}N_7O_6 + H^+$).

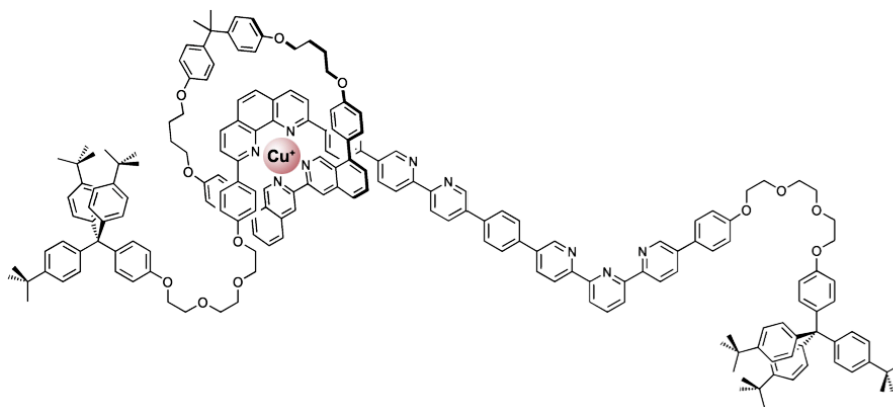
57 OH-ended three-ligand thread



OTHP-ended three-ligand thread **56** (150 mg, 0.093 mmol) was dissolved in $CHCl_3$ (20 mL) and methanol (10 mL) in the presence of a catalytic amount of a 37% solution of HCl (5 drops). The mixture was heated to reflux for 4 h. The solvent was removed and the product was dispersed in distilled water (100 mL) and $CHCl_3$ (200 mL). The aqueous layer was neutralized with a 1M solution of NaOH. The organic layer was then decanted and the aqueous layer was extracted several times with more $CHCl_3$. The combined organic phases were washed with distilled water. The solvent was evaporated and the title product **57** such obtained (yellow solid, 140 g, 98%) was used without further purification because of its too low solubility.

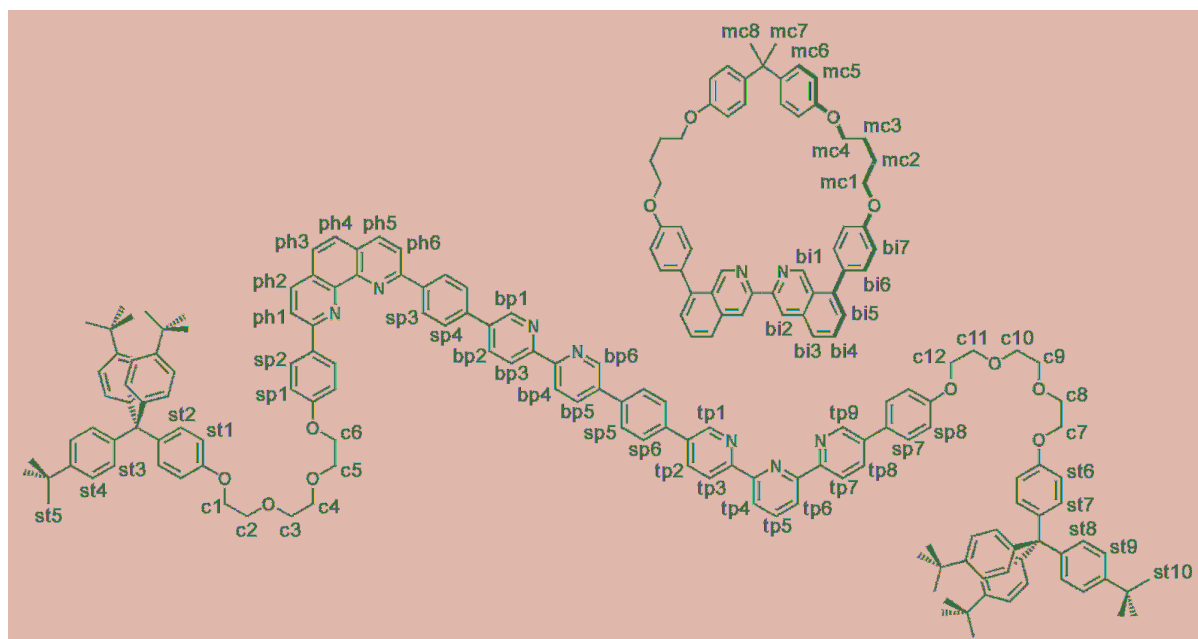
MALDI-MS $m/z = 1520.733$ (calculated 1520.732 for $C_{104}H_{93}N_7O_5 + H^+$).

59⁺ (via 58⁺) Long distance and fast molecular shuttle



A solution of $Cu(MeCN)_4PF_6$ (12.2 mg, 0.033 mmol) in degassed MeCN (4 mL) was transferred *via* a cannula to a stirred solution of macrocycle **28** (25.5 mg, 0.033 mmol) in dichloromethane (5 mL) under Ar, and the resulting orange solution was stirred at room temperature for 30 min. This mixture is then transferred to a degassed solution of OH-ended three-ligand thread **57** (50 mg, 0.033 mmol) solubilized in dichloromethane (10 mL) with TFA (2.5 μ L, 0.033 mmol), *via* a cannula, resulting in the formation of a brown-red solution of the pseudo-rotaxane **58⁺** (PF_6^-), which was stirred under Ar at room temperature for 48 h. After this time, all solvents were evaporated and the residue was taken up in dichloromethane and a solution of NH_4OH in water. The organic phase was separated and the aqueous phase extracted twice with CH_2Cl_2 . All solvents were

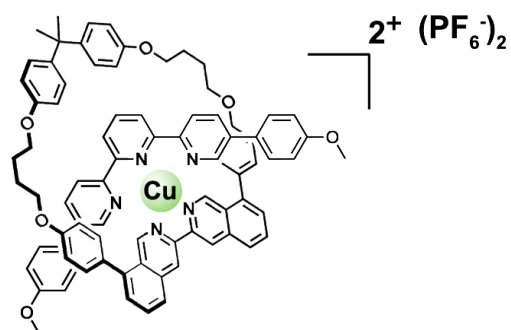
evaporated and the pseudo-rotaxane **58**⁺ was placed in a two-necked round bottom flask. Then Cs₂CO₃ (32 mg, 0.099 mmol), stopper with iodo-ended chain **30** (74 mg, 0.099 mmol) and sodium ascorbate were added under Ar and anhydrous DMF was added to solubilize the mixture which was then stirred at 50°C for 20 h. DMF was evaporated and the resulting crude product taken in CH₂Cl₂ and washed with water. After evaporation of the solvent and two successive column chromatographies by using Sephadex LH-20 with dichlormethane as eluent, and two other chromatographies on alumina (CH₂Cl₂ containing 0.5% MeOH and 0.5% MeCN) the title product **59**⁺ (PF₆⁻) was obtained (brown-red solid, 11 mg, 15%).



¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 9.08 (dd, 1H, J = 2.4, 0.7 Hz, tp1), 9.07 (dd, 1H, J = 2.4, 0.8 Hz, bp6), 8.95 (dd, 1H, J = 2.4, 0.7 Hz, tp9), 8.82 (dd, 1H, J = 8.2, 0.7 Hz, tp3), 8.74 (dd, 1H, J = 8.3, 0.7 Hz, tp7), 8.60 (dd, 1H, J = 8.2, 0.7 Hz, bp4), 8.57 (s, 2H, bi2), 8.56 (dd, 1H, J = 5.0, 1.0 Hz, tp6), 8.55 (dd, 1H, J = 5.1, 1.0 Hz, tp4), 8.52 (s, 2H, bi1), 8.49 (dd, 1H, J = 8.2, 0.7 Hz, bp3), 8.43 (dd, 1H, J = 2.4, 0.7 Hz, bp1), 8.22 (dd, 1H, J = 8.2, 2.4 Hz, tp2), 8.19 (dd, 1H, J = 8.2, 2.4 Hz, bp5), 8.09 (dd, 1H, J = 8.3, 2.3 Hz, tp8), 8.04 (t, 1H, J = 7.8 Hz, tp5), 8.01 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph2), 7.98 (d, 2H, J = 8.5 Hz, bi3), 7.95 (d, 1H, J = 8.5 Hz, ph5), 7.93 (d, 1H, J = 8.7 Hz, sp6), 7.91 (d, 1H, J = 8.7 Hz, sp5), 7.87 (dd, 2H, J = 8.3, 7.1 Hz, bi4), 7.86 (d, 1H, J = 8.3 Hz, ph6), 7.84 (d, 1H, J = 8.3 Hz, ph1), 7.67 (d, 2H, J = 8.9 Hz, sp7), 7.66 (d, 2H, J = 8.4 Hz, sp3), 7.61 (dd, 2H, J = 6.0, 1.1 Hz, bi5), 7.50 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp2), 7.43 (d, 4H, J = 8.9 Hz, mc6), 7.41 (dd, 1H, J = 6.9, 2.4 Hz, bp2), 7.34 (d, 1H, J = 8.9 Hz, ph3), 7.28 (d, 6H, J = 8.9 Hz, st9), 7.26 (d, 1H, J = 9.0 Hz, ph4), 7.23 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st4), 7.18 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st8), 7.17 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st7), 7.12 (d, 4H, J = 8.7 Hz, bi6), 7.12 (d, 2H, J = 9.1 Hz, st2), 7.12 (d, 6H, J = 8.8 Hz, st3), 7.09 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp8), 7.01 (d, 2H, J = 8.4 Hz, sp4), 6.87 (d, 4H, J = 8.8 Hz, bi7), 6.82 (d, 4H, J = 8.9 Hz, mc5), 6.82 (d, 2H, J = 9.0 Hz, st6), 6.76 (d, 2H, J = 9.1 Hz, st1), 6.22 (d, 2H, J = 8.8 Hz, sp1), 4.21 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c12), 4.17 (t, 4H, J = 6.1 Hz, mc1), 4.14 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c1), 4.11 (t, 2H, J = 4.8 Hz, c7), 3.90 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c11), 3.87 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c2), 3.85 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c8), 3.82 (t, 4H, J = 6.1 Hz, mc4), 3.75 (bs, 8H, c3-c4-c9-c10), 3.68 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c5), 3.62 (t, 2H, J = 4.7 Hz, c6), 1.92-1.79 (m, 8H, mc2-mc3), 1.79 (s, 6H, mc7-mc8), 1.32 (s, 27H, st10), 1.27 (s, 27H, st5).

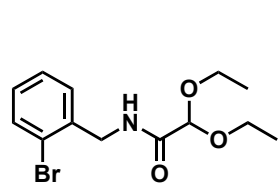
MALDI-MS m/z = 2979.4289 (calculated 2979.4269 for C₂₀₀H₁₉₅CuN₉O₁₂).

60^{2+} daterpy- based reference complexe

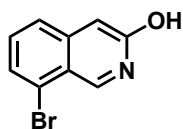


A solution of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (1.9 mg, 0.008 mmol) in degassed MeCN (2 mL) was added to a stirred solution of 39-membered macrocycle **28** (6.2 mg, 0.008 mmol) in dichloromethane (2 mL) under Ar, and the resulting pale yellow solution was stirred at room temperature for 30 min. Then, daterpy (3.5 mg, 0.008 mmol) is added to the solution to form copper-based complex $[60^{2+}][\text{PF}_6^-]_2$, with a quantitative yield. The electrochemical studies were performed without any further purification.

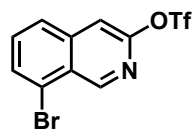
Annexe : Liste des molécules



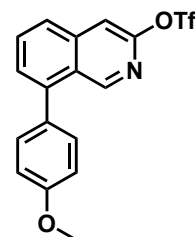
1



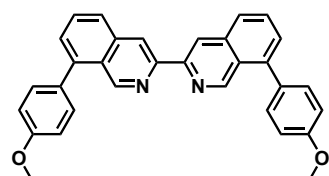
2



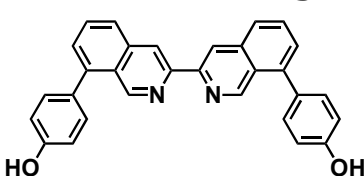
3



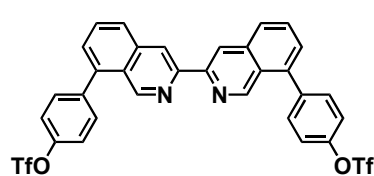
4



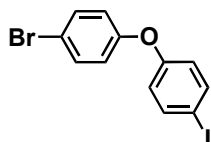
5



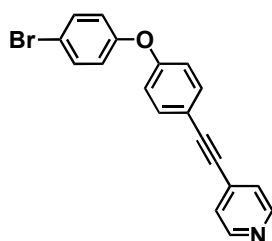
6



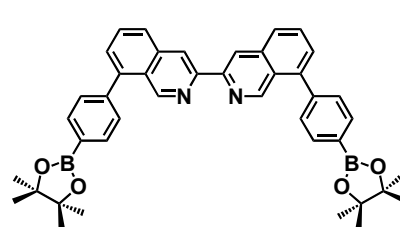
7



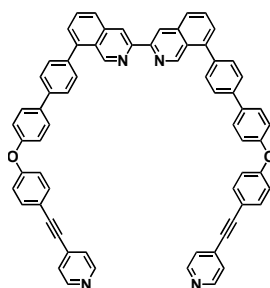
8



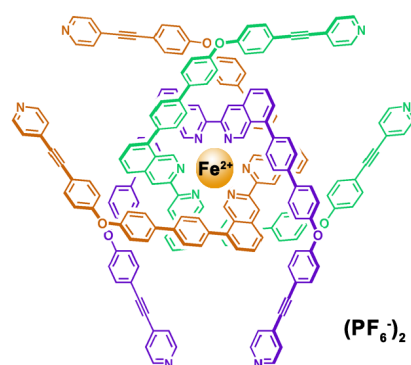
9



10

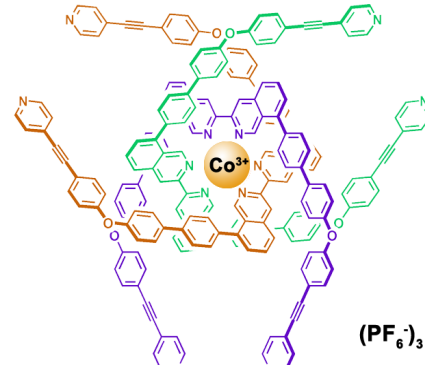


11



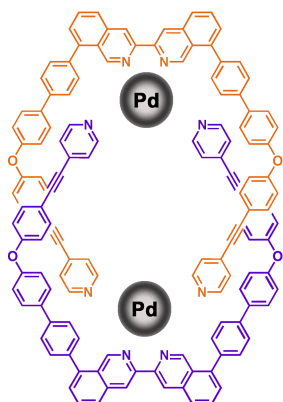
12²⁺

(PF₆)₂

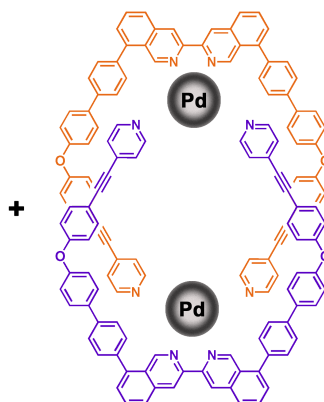


13³⁺

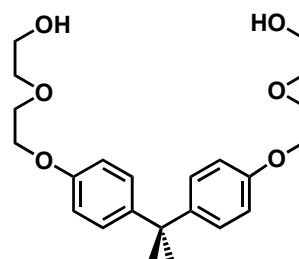
(PF₆)₃



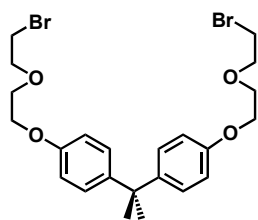
14a



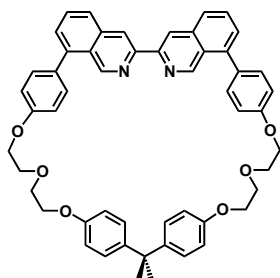
14b



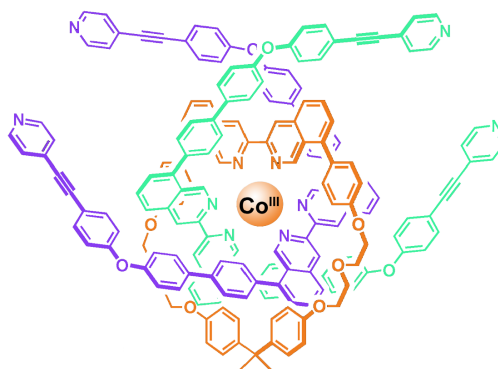
15



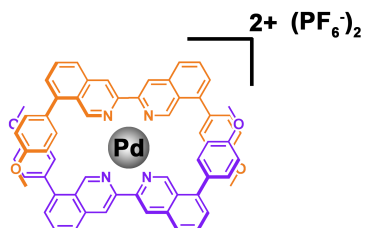
16



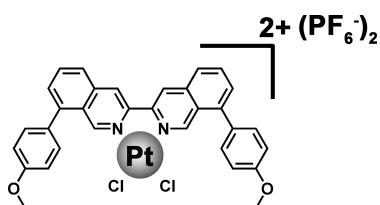
17



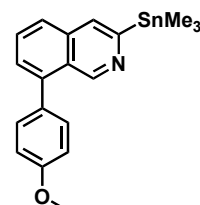
18³⁺



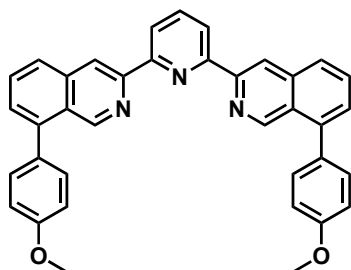
19²⁺



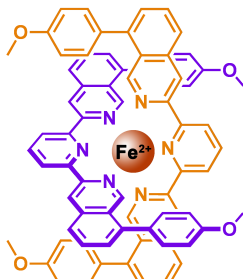
20²⁺



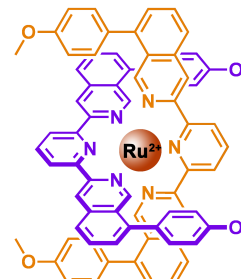
21



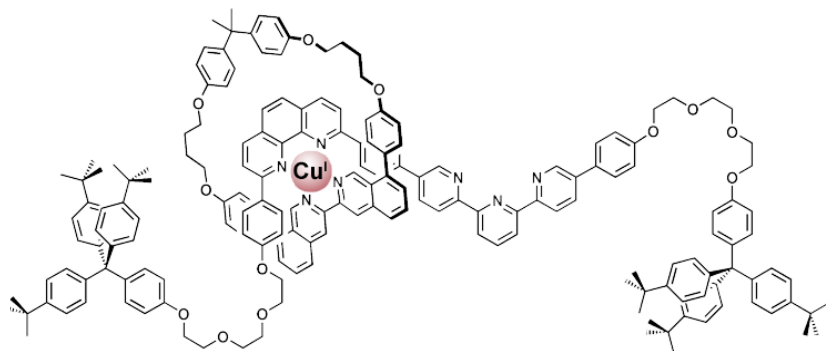
22



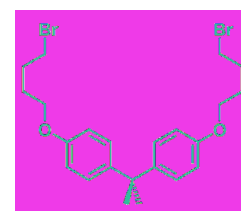
23²⁺



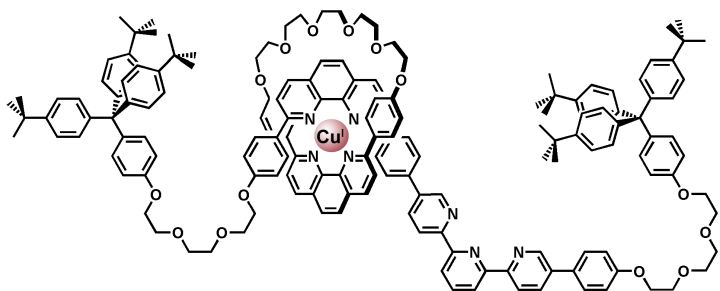
24²⁺



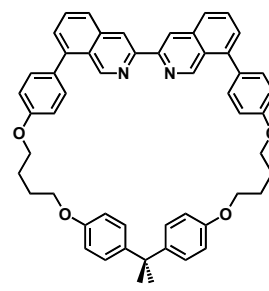
25⁺



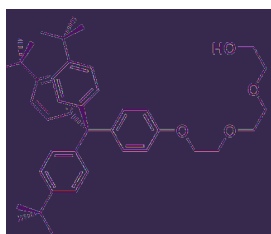
27



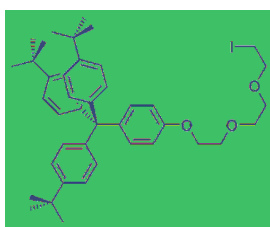
26⁺



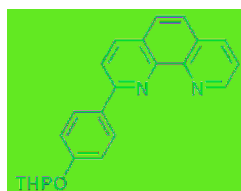
28



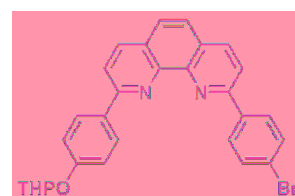
29



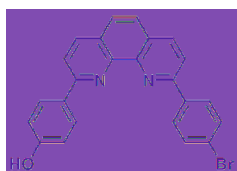
30



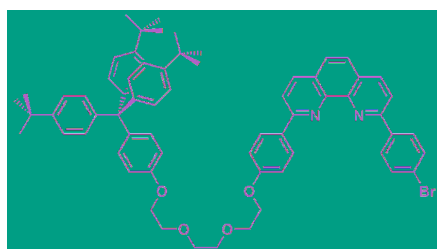
31



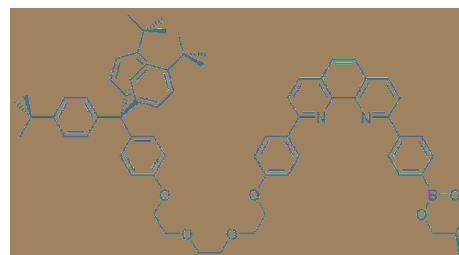
32



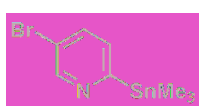
33



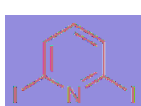
34



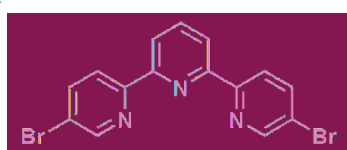
35



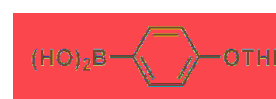
36



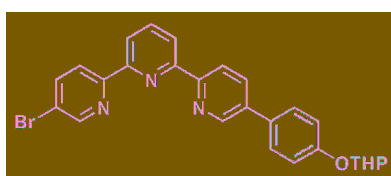
37



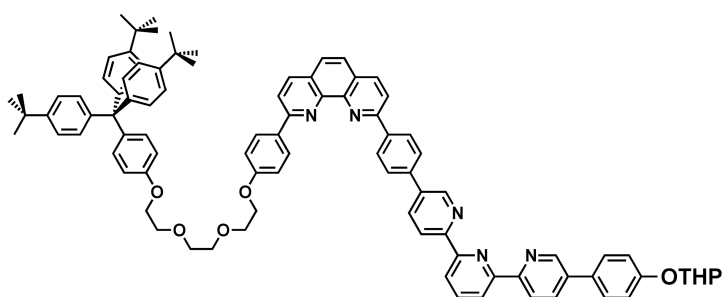
38



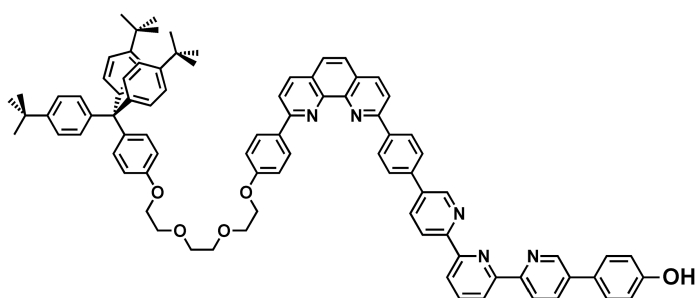
39



40



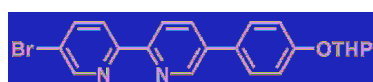
41



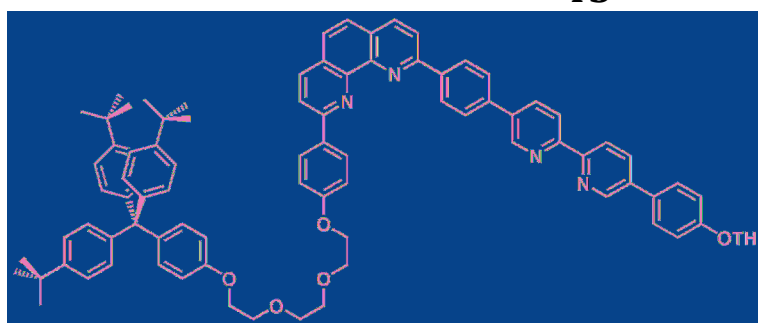
42



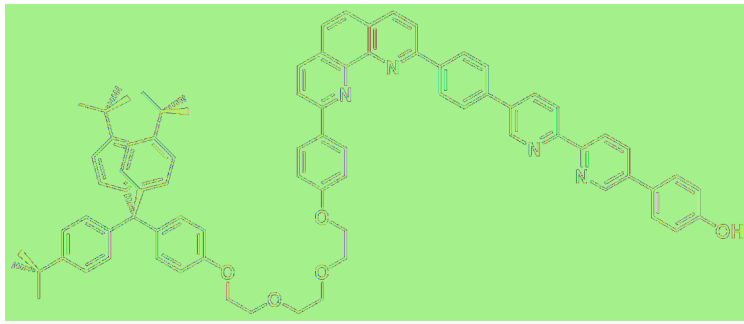
45



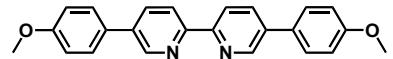
46



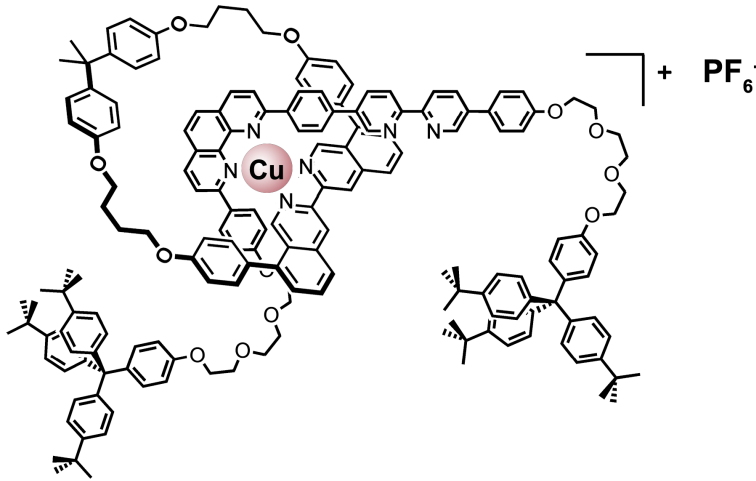
47



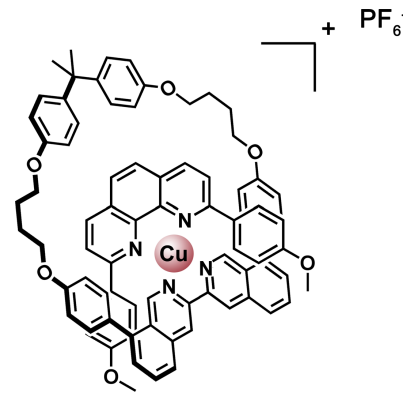
48



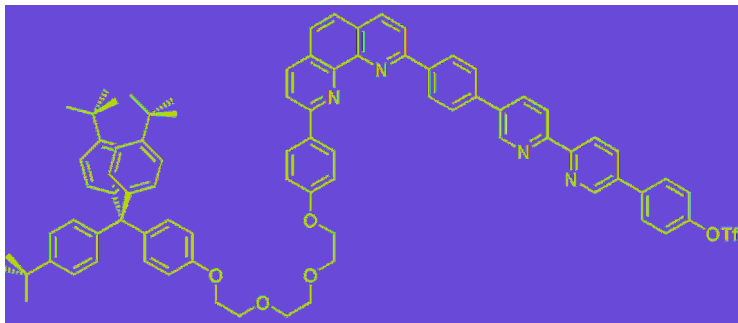
53



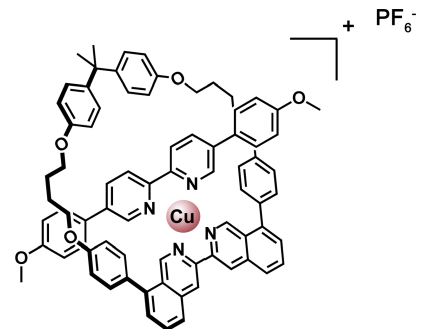
50+



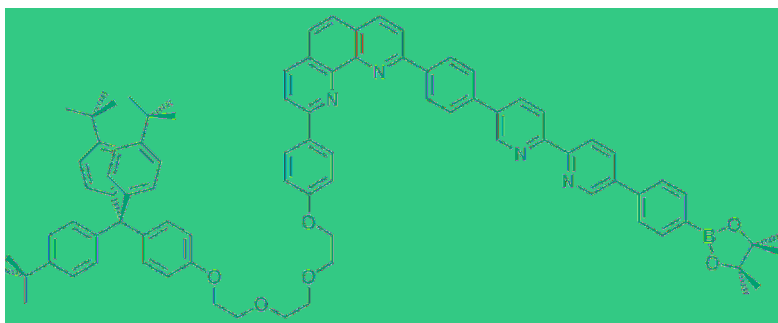
51+



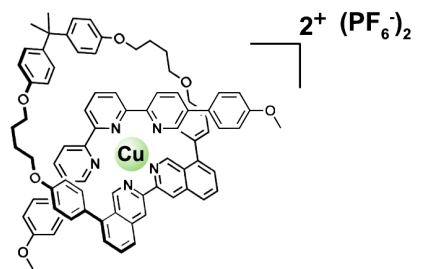
54



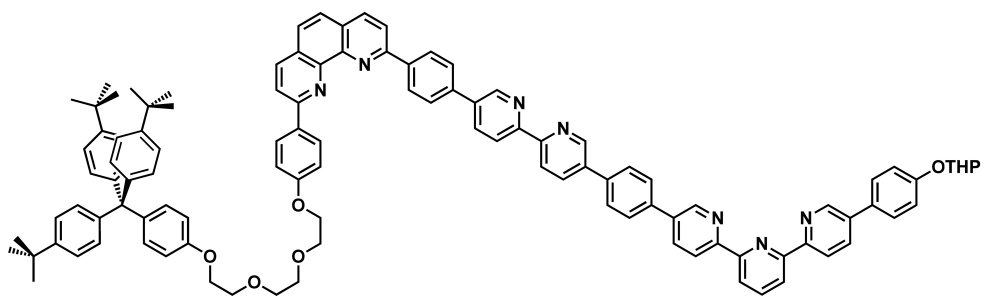
52+



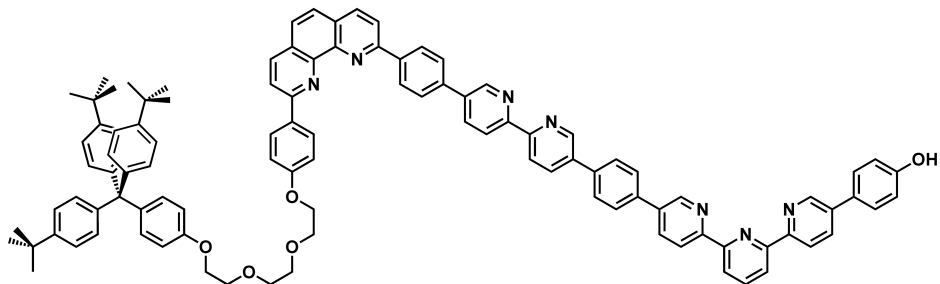
55



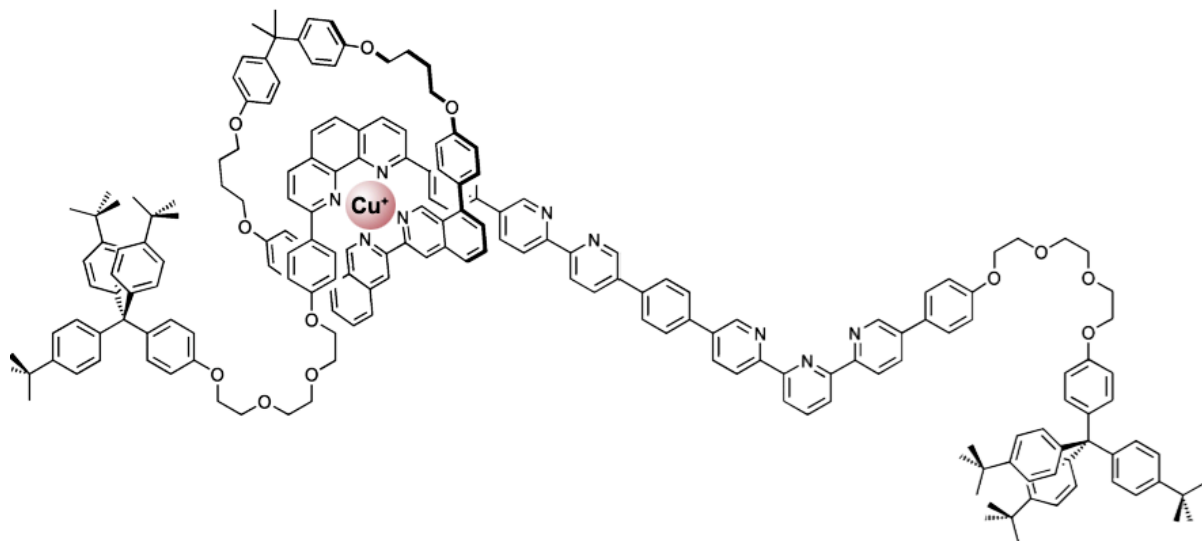
60²⁺



56



57



59+

Publications

A fast-moving copper-based molecular shuttle : synthesis and dynamic properties

F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4124 - 4134.

A rapidly shuttling copper-complexed [2]rotaxane with three different chelating groups in its axis

J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8532 – 8535.

A copper-based shuttling [2]rotaxane with two bidentate chelates in the axis : steric control of the motion

J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.*, **2010**, DOI:10.1039/b9nj00296k.

Communications

Navettes moléculaires rapides: synthèse et propriétés dynamiques

J. Lux, F. Durola, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage

Poster présenté au GECOM-CONCOORD 2009 à Albe (France) du 24 au 29 mai 2009.

Synthèse d'un entrelacs à trois constituants autour d'un centre métallique octaédrique: Vers la formation d'un [3]caténane à symétrie d'ordre 3.

Communication orale réalisée lors de la journée des doctorants le 15 mai 2008.