



THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

par

Maryline BEYLER

CATENANES PORPHYRINIQUES ASSEMBLES PAR LIAISONS DE COORDINATION

Soutenue publiquement le 17 septembre 2010 devant la commission d'examen:

Prof. E. Alessio

Rapporteur externe

Prof. T. S. Balaban

Rapporteur externe

Dr. J. Weiss

Examineur interne

Dr. J.-C. Chambron

Examineur externe

Prof. J.-P. Sauvage

Directeur de thèse

Prof. V. Heitz

Co-directrice de thèse

*« The definition of insanity is doing the same over and over
again and expecting different results »*

Albert EINSTEIN

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Enzo Alessio, Teodor Balaban, Jean-Claude Chambron et Jean Weiss pour avoir accepté de juger mes travaux et pour le grand intérêt qu'ils y ont porté.

Un grand merci à mes directeurs de thèse: Valérie Heitz et Jean-Pierre Sauvage. Vous avez toujours été très présents, disponibles, impliqués et motivants. Je vous suis donc très reconnaissante de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions, aussi bien humaines que professionnelles, grâce à un cadre de travail idéal et un cadre scientifique enrichissant.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué aux différents projets: Elisabetta Iengo, Lucia Flamigni et Barbara Ventura, Kari Rissanen et Aurélie Mème ainsi que les personnes des services communs de RMN, d'analyse élémentaire et de spectrométrie de masse. J'ai également eu la chance de pouvoir passer deux mois dans le laboratoire du Prof. Makoto Fujita, je le remercie lui et toute son équipe pour leur accueil chaleureux.

Parce qu'il est primordial de maintenir une bonne ambiance dans une équipe, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire, les anciens (Julien, Christian, Benoît, Jon et Fabien) et les actuels (Cécile, Yann, Antoine, Stéphanie, Jean-Paul, Angélique et Geneviève) pour tous les agréables moments passés ensemble. Chacun d'entre vous a apporté sa petite touche personnelle au bon fonctionnement du groupe. Certaines personnes ont été particulièrement présentes pendant ces 4 années au laboratoire: Jacques, mon voisin de paillasse. J'étais la première spectatrice de ton humour décapant, même si des fois au ras des pâquerettes, tu m'as permis d'égayer mes journées. Julie, ma collègue de bureau, nos dialogues de sourds, chorégraphies endiablées et séances potins vont beaucoup me manquer. Tu m'as confiée la responsabilité d'être la marraine de ton petit Léo, je t'en remercie et j'espère assurer dans ce rôle. Mon Juju, malgré quelques remarques désobligeantes, tu as su être une oreille attentive et une épaule réconfortante. Je n'oublierai jamais nos délires, nos pauses clopes, tes cheeses cakes au Bailey's et notre rock acrobatique. Finalement, je voudrais adresser une pensée particulière à Tessy qui nous a quittés bien trop tôt.

Je remercie également tous les chimistes « hors LCOM » qui ont partagé un peu de ces 8 années d'études. Merci à Anh Thu, Charles, Fabele, Dadou et surtout toi Catherine! On s'est associé lors d'un TP de physique en première année de DEUG et notre binôme amical perdure depuis! On en aura vécu des choses ensemble: des longues heures de cours, des révisions de dernière minute, un stage de Master en Floride mais aussi: des soirées mémorables, des voyages sympathiques, des séances de psychanalyses masculines et de longues conversations téléphoniques. Même si nos chemins professionnels se séparent j'espère qu'on continuera à passer de bons moments ensemble.

Parce qu'il est important de se sortir la tête de la paillasse je tiens à remercier tous mes amis. Merci surtout aux filles du lycée Leclerc: Sylvia (définitivement the best colloc of the world), Marge, Marjorie, Didi, Bibi et Elan. Malgré des orientations et des choix de vie différents, nous avons toujours formé une bande bien soudée. Merci d'être toujours à mes côtés dans les bons et les moins bons moments.

Finalement je tiens à remercier toutes ma famille, surtout mes parents et mon frère pour leur soutien au quotidien.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de la topologie chimique.

Différentes bis-porphyrines et bis-pyridines ont été synthétisées. Différents cations métalliques ont été insérées dans les porphyrines : le zinc (II), le ruthénium (II) et le rhodium (III). Des assemblages non-covalents ont pu être obtenus grâce aux interactions entre les métaux complexés par les porphyrines et les pyridines. Il s'agit d'assemblages triviaux de type macrocycle mais aussi d'architectures plus complexes telles que des [2]caténanes. Ces espèces constituées de deux anneaux entrelacés ont été formées par des interactions cuivre (I)-N pour assembler les fragments acycliques et des interactions entre les métaux des porphyrines et les bis-pyridines pour les cycliser.

Différents aspects influençant la stabilité des édifices construits ont pu être étudiés. Par exemple, le choix du métal complexé par la porphyrine détermine la force de l'interaction métal-N et définit ainsi si la formation de l'assemblage se fait sous contrôle thermodynamique ou sous contrôle cinétique. Si la formation de l'assemblage se fait sous contrôle thermodynamique, la complémentarité géométrique des ligands à assembler détermine la stabilité de l'assemblage final.

Certains des macrocycles assemblés par des interactions fortes sont des précurseurs intéressants pour la conception de [2]caténanes non-symétriques voire de [2]polycaténanes.

Mots clefs: caténane, chélate, chimie de coordination, cuivre (I), ligand, macrocycle, bis-macrocycle, naphthalène, phénanthroline, porphyrine, pyridine, rhodium (III), ruthénium (II), topologie chimique, zinc (II).

Abstract

Catenanes, topologically non trivial molecules used to represent mostly synthetic challenges. Whereas the preparation of catenanes synthesised by forming stable covalent bonds in the last ring-forming step is much documented, the formation of such compounds using non-covalent bonds is much less common. The work presented in this thesis consists in the synthesis of [2]catenanes assembled *via* coordination bonds.

Several bis-porphyrins and bis-pyridines were synthesized. Various metallic cations were inserted into the porphyrins: zinc (II), ruthenium (II) and rhodium (III).

Catenanes were formed in two steps, from a bis-porphyrin and a dipyridyl unit, by using Cu(I)-N bonds to assemble acyclic complexes and interactions between pyridines and the metal complexed by the porphyrin to generate rings.

Different aspects influencing on the stability of these non trivial molecules were studied. The choice of the metal inserted in the porphyrin determines the strength of the interaction. Moreover it determines if the formation of the assembly is either under thermodynamic or kinetic control. If the ring's formation is under thermodynamic control, the geometrical complementarity between the ligands influences on the thermodynamic stability of the molecular structure. Better the geometrical fit, higher the association constant.

Some rings, assembled *via* inerte coordination bonds are interesting precursors for the synthesis of asymmetric [2]catenanes or [2]polycatenanes.

Keywords: catenane, chelate, coordination bonds, copper (I), ligand, macrocycle, bis-macrocycle, naphthalene, phenanthroline, porphyrin, pyridine, rhodium (III), ruthenium (II), topology, zinc (II).

Sommaire

Remerciements	5
Résumé	9
Abstract	11
Sommaire	13
Liste des figures	17
Abréviations	23
Chapitre 1: Introduction générale	25
1. Topologie chimique	25
1.2 Notions de base	25
1.2 Caténanes et rotaxanes	26
1.3 La topologie dans la nature	26
2. La synthèse de caténanes	28
2.1 De la synthèse statistique à la synthèse dirigée	28
2.2 Caténanes contenant un métal (ou plusieurs) comme élément constitutif des anneaux	30
2.2.1 Premiers exemples construits autour de cations alcalins ou alcalino-terreux	30
2.2.2 Les caténanes assemblés par des liaisons de coordination réversibles	32
2.2.3 Les caténanes assemblés par des liaisons de coordination inertes	36
3. Les caténanes porphyriniques	37
3.1 Les caténanes porphyriniques cyclisés de manière covalente	37
3.2 Les [2]caténanes cyclisés par la coordination axiale des porphyrines	39
4. Applications des caténanes	41
4.1 Les machines moléculaires	41
4.2 Les nouveaux matériaux	42
4.3 Transfert d'énergie et transfert d'électron	44
4.4 Les polycaténanes	45
5. Projets de thèse	46

Références 1	47
Chapitre 2: <i>Bis-macrocyclique pentaporphyrinique assemblé par des liaisons</i>	
<i>Zn-N</i>	51
1. Une bis-porphyrine oblique	51
1.1 <i>Introduction</i>	51
1.2 <i>Synthèse</i>	52
1.2.1 Synthèse de la bis-porphyrine ZnP₂ selon la voie A	53
1.2.2 Synthèse de la bis-porphyrine selon la voie B	55
1.2.3 Synthèse de la bis-porphyrine selon la voie C	57
2. Un assemblage pentaporphyrinique non-covalent	58
2.1 <i>Introduction</i>	58
2.2 <i>Synthèse et caractérisation du bis-macrocycle non-covalent</i>	60
2.3 <i>Structure obtenue par diffraction de rayons X</i>	62
2.4 <i>Etudes physico-chimiques</i>	64
2.4.1 Constante de stabilité	64
2.4.2 Processus photo-induit dans le complexe	65
3. Conclusion	66
Références 2	69
Chapitre 3: <i>Caténanes porphyriniques non-covalents assemblés par des liaisons</i>	
<i>Zn-N</i>	71
1. Introduction et stratégie	71
1.1 <i>Introduction</i>	71
1.2 <i>Stratégies de synthèse de caténanes non-covalents</i>	72
2. Premiers essais de synthèse de caténanes assemblés par des liaisons de coordination	73
2.1 <i>Essai de synthèse d'un [2]caténane de coordination</i>	73
2.2 <i>Essai de synthèse d'un dimère de [2]caténane</i>	75
2.2.1 Synthèse de la 2,9-dipyridyl-1,10-phénanthroline	75
2.2.2 Les essais d'enfilage	76
	14

3. Nouvelles bis-pyridines pour la synthèse de [2]caténanes assemblés par des liaisons de coordination	77
3.1 Synthèse des bis-pyridines	78
3.2 Formation de macrocycles non-covalents	79
3.2.1 Synthèse	79
3.2.2 Constantes d'association	83
4. Synthèse de [2]caténanes cyclisés par des liaisons Zn(II)-N	85
4.1 [2]caténane construit avec la 2,9-dipyridyl-1,10-phénanthroline	85
4.2 [2]caténane construit avec le 2,7-dipyridyl-naphtalène	93
4.3 Mesure des constantes d'association des [2]caténanes	95
5. Conclusion	96
Références 3	97
Chapitre 4: Utilisation de liaisons de coordination Rh(III)-N inertes pour la synthèse d'un [2]caténane tétraporphyrinique	99
1. Introduction	99
2. Objectif	102
3. Essais de synthèse de la bis-porphyrine de rhodium (III)	102
3.1. Métallation au rhodium de la bis-porphyrine base libre H_2P_2	103
3.2. Métallation au rhodium des précurseurs porphyriniques de la bis-porphyrine	105
4. Double rôle du cuivre (I): élément protecteur et effet <i>template</i> pour la synthèse d'un [2]caténane tétra-rhodium (III)-porphyrinique	107
5. Conclusion	116
Références 4	119
Chapitre 5: Série de ligands « étendus » pour la synthèse de caténanes assemblés par des liaisons de coordination	121
1. Introduction	121
2. Synthèse des nouveaux ligands et d'un [2]caténane assemblé par des liaisons labiles Zn(II)-N	123

2.1 Synthèse des ligands	123
2.1.1 Synthèse de la bis-porphyrine de zinc (II) ZnP₂'	123
2.1.2 Synthèse de la bis-pyridine (PhPy)₂Phen	124
2.2 Premiers travaux de coordination: synthèse d'un macrocycle et d'un [2]caténane	125
2.2.1 Synthèse d'un macrocycle formé par des interactions Zn-N	125
2.2.2 Synthèse d'un [2]caténane assemblé par des interactions Zn-N	127
2.2.3 Constantes d'association du macrocycle et du [2]caténane	129
3. Synthèse de [2]caténanes assemblés par des liaisons de coordination inertes	130
3.1 Essai de synthèse de [2]caténanes formés par des liaisons Rh(III)-N	130
3.1.1 Synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium (III)	130
3.1.2 Formation d'un macrocycle grâce aux interactions Rh-N	131
3.1.3 Réaction de cyclisation pour la synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh(III)-N	134
3.2 Essai de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru(II)-N	135
3.2.1 Synthèse d'une bis-porphyrine de ruthénium (II)	135
3.2.2 Formation d'un macrocycle grâce aux interactions Ru-N	136
3.2.3 Réactions d'enfilage et de cyclisation pour la synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru(II)-N	140
4. Vers la synthèse de caténanes dissymétriques ou de polycaténanes	140
5. Conclusion et perspectives	143
Références 5	145
Conclusion	147
Partie expérimentale	149
Publications et communications	185
Liste des molécules	187

Liste des figures

Chapitre 1: Introduction Générale

Figure 1.1. Représentation d'isomères topologiques.

Figure 1.2. Représentation (a) d'un [2]caténane, (b) d'un [2]rotaxane.

Figure 1.3. Molécules d'ADN cycliques formant un caténane. Afin d'améliorer la résolution de l'observation par microscopie à force atomique, le caténane d'ADN a été recouvert d'une protéine.

Figure 1.4. Structure en « cote de mailles » de la capsule du virus bactériophage HK97. Les constituants d'un même macrocycle sont représentés de la même couleur afin de mettre en avant les entrelacements.

Figure 1.5. Synthèse dirigée multi-étapes d'un [2]caténane selon G. Schill et A. Lüttringhaus.

Figure 1.6. Différentes synthèses de [2]caténanes par effet template: (a) du cuivre (I) (J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, 1983), (b) des interactions π -donneur et π -accepteur et liaisons hydrogène (Stoddart et coll., 1989), (c) des liaisons hydrogène et des interactions π - π (R= H: C. Hunter, 1992 ; R= OMe : Vögtle et coll., 1992).

Figure 1.7. Synthèses dirigées de [2]caténanes par: (a) des interactions hydrophobes (Stoddart et coll., 1993) ; (b) effet template d'un anion (Beer et coll., 2004).

Figure 1.8. Exemples de caténanes assemblés grâce aux interactions des cations alcalins et alcalino-terreux avec les éthers couronne selon: (a) Beer et coll. (1989); (b) Bickelhaupt et coll. (1993).

Figure 1.9. [2]caténane formé par auto-assemblage grâce à la labilité de la liaison Pd(II)-pyridine.

Figure 1.10. Synthèse inattendue d'une espèce doublement entrelacée en combinant l'effet de matrice du cuivre (I) et les liaisons palladium (II)-pyridine.

Figure 1.11. [2]caténane obtenu par des liaisons Cu(I)-N et Pd(II)-N.

Figure 1.12. [2]caténane construit en utilisant la première et la deuxième sphère de coordination du palladium (II).

Figure 1.13. [2]caténanes formés sous contrôle thermodynamique en une étape; (a) C. Piguet (1995), (b) J. K. M. Sanders (1999).

Figure 1.14. [2]caténanes non-covalents synthétisés par: (a) Puddephatt et coll. (2000), (b) Beer et coll. (2001).

Figure 1.15. Exemple de [2]caténanes synthétisés au laboratoire et cyclisés par des liaisons de coordination irréversibles: (a) Colasson et al. (2004), (b) Cardenas et al. (1997).

Figure 1.16. [2]caténanes porphyriniques: (a) Gunter et coll. (1994); (b) Sauvage et coll. (2001).

Figure 1.17. Structures chimiques de [2]caténanes porphyriniques assemblés par des interactions Zn(II)-N: (a) Schuster et Guldi (2004); (b) Li et Yu (2007).

Figure 1.18. Premier [2]caténane pirouettant réalisé au laboratoire en 1994.

Figure 1.19. [2]caténane pivotant synthétisé par Stoddart et coll. (1998).

Figure 1.20. [2]caténane pirouettant présentant trois couleurs différentes suivant le voltage appliqué (Stoddart et coll. 2005).

Figure 1.21. [2]caténane fonctionnalisé par des groupements mésogènes.

Figure 1.22. Représentation des différents polymères de caténanes: (a) un [2]polycaténane, (b) un poly[2]caténane, (c) et (d) des [2]caténanes greffés sur une chaîne linéaire.

Chapitre 2: Bis-macrocyclique pentaporphyrinique assemblé par des liaisons Zn-N

Figure 2.1. Structure chimique d'une bis-porphyrine oblique synthétisée au laboratoire.

Figure 2.2. Schéma rétro-synthétique des trois voies de synthèse envisagées.

Figure 2.3. Voie de synthèse A.

Figure 2.4. CCM du brut de réaction.

Figure 2.5. Voie de synthèse B.

Figure 2.6. Voie de synthèse C.

Figure 2.7. Macrocycle non-covalent assemblé par des liaisons Zn-N.

Figure 2.8. Schéma de synthèse du bis-macrocycle pentaporphyrinique.

Figure 2.9. Spectres RMN ^1H partiels de (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): (a) ZnP_2 , (b) TPyP et (c) $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$.

Figure 2.10. Structure cristallographique du bis-macrocycle (les molécules de solvants sont omises pour des raisons de clarté).

Figure 2.11. Structure cristallographique du bis-macrocycle où les groupements 3,5-di-tert-butylphényles, les hydrogènes et les molécules de solvants sont omises pour des raisons de clarté; (a) une vue où TPyP est dans le plan de la feuille, (b) une vue où TPyP est perpendiculaire au plan de la feuille.

Figure 2.12. Enchevêtrement des bis-macrocycles: (a) horizontalement, (b) verticalement. Les hydrogènes et les molécules de solvants sont omises pour des raisons de clarté. La porphyrine centrale TPyP est représentée en bleu.

Figure 2.13. Diagramme des niveaux énergétiques représentant les processus photo-induits qui peuvent avoir lieu; (1) transfert d'énergie de l'état excité $^*\text{ZnP}_2$ vers TPyP ($k_1 = 8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), (2) transfert d'électron de $^*\text{ZnP}_2$ vers TPyP ($k_2 = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), (3) transfert d'électron de ZnP_2 vers $^*\text{TPyP}$ ($k_3 = 6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), (4) recombinaison des charges ($k_4 = 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Chapitre 3: Caténanes porphyriniques non-covalents assemblés par des liaisons

Zn-N

Figure 3.1. Stratégies de synthèse de [2]caténane au laboratoire.

Figure 3.2. Stratégies de synthèse de caténanes porphyriniques non-covalents sous contrôle thermodynamique: (a) un [2]caténane, (b) un dimère de [2]caténane.

Figure 3.3. Schéma de synthèse de $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2] \cdot \text{PF}_6$.

Figure 3.4. Schéma de synthèse d'un [2]caténane non-covalent.

Figure 3.5. Synthèse de Py_2Phen .

Figure 3.6. Essai de synthèse d'un dimère de [2]caténane.

Figure 3.7. Structures chimiques et données géométriques des ligands à assembler.

Figure 3.8. Schéma de principe de formation de [2]caténanes sous contrôle thermodynamique.

Figure 3.9. Schéma de synthèse de **Py₂Napht**.

Figure 3.10. Principe de formation des macrocycles par des interactions Zn-N.

Figure 3.11. Spectre RMN ¹H de **(ZnP₂).(Py₂Phen)** (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz) de 5 à 9 ppm.

Figure 3.12. Spectres RMN de **(ZnP₂).(Py₂Phen)** (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz): (a) COSY de 6,8 à 9 ppm, (b) ROESY de 7 à 9 ppm.

Figure 3.13. Attribution des signaux des protons de **(ZnP₂).(Py₂Napht)** et spectre RMN ¹H partiel (CDCl₃, 298 K, 500 MHz).

Figure 3.14. Spectres d'absorption d'une solution de **ZnP₂** (C = 1,09 x 10⁻⁶ M) dans le toluène auquel sont ajoutés des aliquots de 10 μL (112 éq.) d'une solution de **Py₂Phen** (C = 5,68 x 10⁻⁵ M) dans le toluène.

Figure 3.15. Spectres d'absorption d'une solution de **ZnP₂** (C = 1,09 x 10⁻⁶ M) dans le toluène après chaque ajout de 10 μL (21 éq.) d'une solution de **Py₂Napht** (C = 3,26 x 10⁻⁵ M) dans le toluène.

Figure 3.16. Structures chimiques des trois caténanes pouvant être obtenus.

Figure 3.17. Synthèse de [2]caténane grâce aux interactions Zn-N.

Figure 3.18. Spectres RMN ¹H partiels (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): (a) **Py₂Phen**, (b) **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆**, (c) [2]caténane **22.PF₆**.

Figure 3.19. Spectre de masse du [2]caténane **22.PF₆**.

Figure 3.20. Spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz) du mélange 80/20 de **22⁺** et **23⁺**. Seuls les signaux des protons ayant permis l'identification de **23⁺** sont attribués sur le spectre.

Figure 3.21. Schéma réactionnel de synthèse du [2]caténane **23.PF₆** en deux étapes à partir de **Py₂Phen**.

Figure 3.22. Spectres RMN ¹H partiels du [2]caténane **23.PF₆** (CD₂Cl₂, 298 K, 500 MHz): (a) de 3,5 à 9 ppm, (b) de 7,6 à 9 ppm.

Figure 3.23. Spectres RMN partiels de **23.PF₆** (CD₂Cl₂, 298 K, 500 MHz): (a) COSY de 6,8 à 9 ppm, (b) ROESY de 7,6 à 9 ppm.

Figure 3.24. Spectres RMN ¹H de 6,5 à 9 ppm (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): (a) de **23.PF₆**, (b) du mélange 65/35 de respectivement **22.PF₆** et **23.PF₆**. Les flèches rouges montrent la décroissance des signaux caractéristiques de **23.PF₆**.

Figure 3.25. Schéma réactionnel menant à la formation quantitative du [2]caténane non-covalent **26.PF₆**.

Figure 3.26. Spectre RMN ¹H de 5 à 8,5 ppm de **26.PF₆** (CDCl₃, 298 K, 500 MHz).

Tableau 3.1. Constantes d'association des [2]caténanes non-covalents.

Chapitre 4: Utilisation de liaisons de coordination Rh(III)-N inertes pour la synthèse d'un [2]caténane tétraporphyrinique

Figure 4.1. (a) Dimère cyclique de porphyrines de rhodium (III) encapsulant une 4,4'-bipyridine (Sanders et coll., 1999), (b) tétramère de meso(4'-pyridyl)porphyrines de rhodium (III) (Imamura et coll., 2003).

Figure 4.2. Exemples de [2]rotaxanes où des porphyrines de rhodium (III) servent de groupements encombrants: (a) Sanders et coll. (2001), (b) Shimizu et coll. (2004).

Figure 4.3. Synthèse dirigée d'un [2]rotaxane grâce à la coordination d'un triazole à une porphyrine de rhodium (III) (Gunter et coll., 2008).

Figure 4.4. [2]caténane cible basé sur des interactions fortes Rh-N.

Figure 4.5. Schéma de principe de formation d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh(III)-N.

Figure 4.6. Stratégie de synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium (III).

Figure 4.7. Produit d'ortho-métallation obtenu après métallation au rhodium (III) de $\mathbf{H_2P_2}$.

Figure 4.8. Métallation au rhodium d'une iodo-phényl porphyrine.

Figure 4.9. Essai de synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium à partir de la porphyrine fonctionnalisée par un ester boronique.

Figure 4.10. Chemin réactionnel envisagé pour la synthèse d'un [2]caténane tétra-rhodium-porphyrinique utilisant le cuivre (I) comme groupe protecteur et comme effet template.

Figure 4.11. Synthèse du complexe de cuivre (I) d'une bis-porphyrine de rhodium (III).

Figure 4.12. Spectre de masse électrospray de $[\mathbf{Cu(RhP_2)_2}].\mathbf{PF_6}$.

Figure 4.13. Spectre RMN ^1H partiel (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 MHz) de $[\mathbf{Cu(RhP_2)_2}].\mathbf{PF_6}$.

Figure 4.14. Spectres RMN partiels de $[\mathbf{Cu(RhP_2)_2}].\mathbf{PF_6}$ (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz): (a) COSY de 7,4 à 9 ppm, (b) ROESY de 7,2 à 9 ppm.

Figure 4.15. Schéma de synthèse du [2]caténane $\mathbf{34.PF_6}$ grâce aux interactions Rh-N.

Figure 4.16. Spectres RMN partiels (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 MHz) de: (a) $\mathbf{Py_2Napht}$, (b) $\mathbf{34.PF_6}$.

Figure 4.17. Spectres COSY (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz) de $\mathbf{34.PF_6}$: (a) de 1 à 9 ppm; (b) de 6,8 à 9 ppm.

Chapitre 5: Série de ligands « étendus » pour la synthèse de caténanes assemblés par des liaisons de coordination

Figure 5.1. Structures chimiques et données géométriques: (a) de la bis-porphyrine $\mathbf{MP_2'}$, (b) de la bis-pyridine $(\mathbf{PhPy})_2\mathbf{Phen}$.

Figure 5.2. Synthèse de [2]caténanes dissymétriques et de polycaténanes.

Figure 5.3. Schéma réactionnel de synthèse de $\mathbf{ZnP_2'}$.

Figure 5.4. Synthèse de $(\mathbf{PhPy})_2\mathbf{Phen}$.

Figure 5.5. Synthèse d'un macrocycle assemblé par des interactions Zn-N.

Figure 5.6. Spectres RMN partiels (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz) de: (a) $(\mathbf{PhPy})_2\mathbf{Phen}$, (b) $\mathbf{ZnP_2'}$, (c) $(\mathbf{ZnP_2'}) \cdot ((\mathbf{PhPy})_2\mathbf{Phen})$.

Figure 5.7. Synthèse d'un [2]caténane en deux étapes sous contrôle thermodynamique.

Figure 5.8. Spectres RMN partiels (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): (a) $(\mathbf{ZnP_2'}) \cdot ((\mathbf{PhPy})_2\mathbf{Phen})$, (b) [2]caténane $\mathbf{40.PF_6}$.

Tableau 5.1. Constantes d'association des différents macrocycles assemblés par des liaisons Zn-N.

Figure 5.9. Voie de synthèse de la bis-porphyrine de rhodium $\mathbf{RhP_2'}$.

Figure 5.10. Synthèse du macrocycle **(RhP₂')₂(PhPy)₂Phen** assemblé grâce aux liaisons Rh(III)-N.

Figure 5.11. Spectres RMN partiels (300 MHz, CDCl₃, 298 K): (a) **(PhPy)₂Phen**, (b) **RhP₂'**, (c) **(RhP₂')₂(PhPy)₂Phen**.

Figure 5.12. Tentative de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh-N.

Figure 5.13. Voie de synthèse de **RuP₂'**.

Figure 5.14. Voie de synthèse d'un macrocycle construit grâce à des interactions Ru-N.

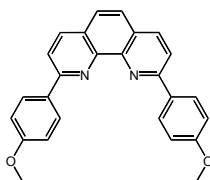
Figure 5.15. Spectres RMN partiels (300 MHz, CDCl₃, 298 K): (a) **(PhPy)₂Phen**, (b) **RuP₂'**, (c) **(RuP₂')₂(PhPy)₂Phen**.

Figure 5.16. Essai de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru-N en deux étapes.

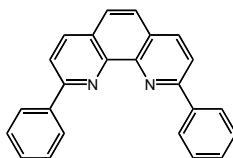
Figure 5.17. Schéma réactionnel d'enfilage de **(ZnP₂')₂(PhPy)₂Phen** avec le DAP.

Abréviations

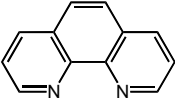
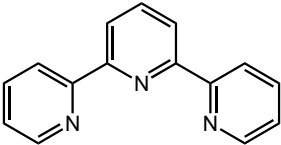
δ	Déplacement chimique
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
ADN	Acide Desoxyribonucléique
BZD	Benzidine
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
COSY	Correlation Spectroscopy
CPK	Corey-Pauling-Koltun (modèles)
DABCO	1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane
DAP	2,9-dianisyle-1,10-phénanthroline



DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DNP	1,5-dioxynaphthalène
DOSY	Diffusion-Ordered Spectroscopy
dpp	2,9-diphényl-1,10-phénanthroline



dppf	1-1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
EDTA	Acide éthylène diamine tétra-acétique
ES-MS	Electro-Spray Mass Spectrometry
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
J	Constante de couplage

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
<i>m/z</i>	Rapport masse-sur-charge
NBS	N-bromosuccinimide
phen	1,10-phénanthroline
	
ppm	Partie par million
R_f	Rapport frontal
RMN (NMR)	Résonance Magnétique Nucléaire
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy
terpy	2,2' :6' :2''-terpyridine
	
Tf-	Triflyl- F ₃ C-(SO ₂)-
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TLC	Thin Layer Chromatography
TTF	Tétrathiafulvalène

Introduction générale

1. Topologie chimique

1.2 Notions de base

La topologie¹ est une branche des mathématiques qui s'intéresse à l'étude des déformations spatiales par des transformations continues. Une déformation continue est un changement de forme qui ne fait intervenir aucun déchirement, perforation ou découpage d'une ligne, d'une surface ou d'un volume.

Par exemple, il est possible de déformer un anneau circulaire (b) pour en faire un "huit" (a) sans couper le brin dont il est formé. Mais il n'est pas permis de le couper, de faire un nœud simple puis de le ressouder: le nœud final (c) est topologiquement différent de l'anneau initial, (b) et (c) sont des isomères topologiques (Figure 1.1).

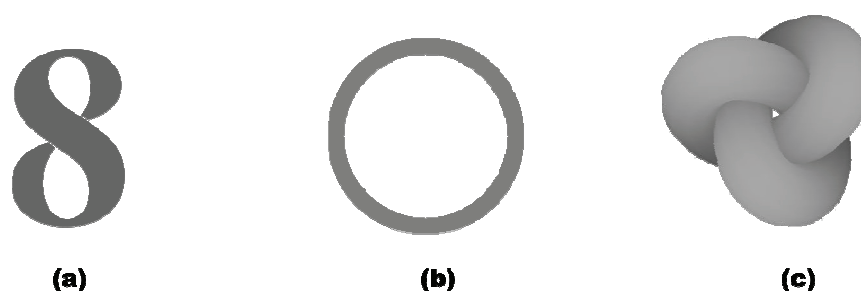


Figure 1.1. Représentation d'isomères topologiques.

La topologie chimique est l'application de la topologie à des molécules chimiques. Plus précisément, le topologue s'intéresse à la synthèse de molécules ayant une topologie non triviale. Une molécule est dite à topologie non triviale si elle ne peut plus être représentée en deux dimensions sans faire intervenir de croisements. Deux grandes familles de molécules à topologie non-triviale se distinguent.

1.2 Caténanes et rotaxanes

Un **caténane** est une architecture moléculaire formée d'au moins deux anneaux entrelacés. Les deux anneaux ne peuvent pas être séparés sans casser au moins une liaison d'un des deux cycles. L'exemple le plus simple est le [2]caténane qui comme son nom l'indique, est formé de deux anneaux qui s'entrelacent (Figure 1.2 (a)).

Un **rotaxane** est une molécule constituée d'un anneau enfilé par un fragment linéaire. Les extrémités du fragment linéaires sont bloquées par des groupements volumineux plus gros que le diamètre interne du cycle. Ainsi les deux composants du rotaxane ne peuvent se dissocier sans rupture d'une liaison. L'exemple le plus élémentaire est le [2]rotaxane constitué d'un anneau et d'un fragment linéaire (Figure 1.2 (b)).

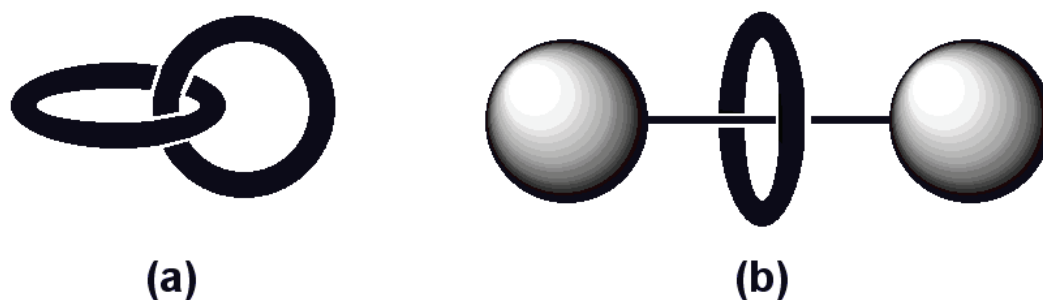


Figure 1.2. Représentation (a) d'un [2]caténane, (b) d'un [2]rotaxane.

Selon la définition mathématique, un rotaxane n'est pas un objet à topologie non-triviale car si l'anneau est étiré il est possible de le dissocier de l'axe. Or si les groupements qui bloquent l'axe sont suffisamment volumineux il est physiquement impossible de désenfiler l'anneau de l'axe. De plus, si on imagine que les extrémités de l'axe sont étirées à l'infini on obtient un axe infini enfilé dans un anneau; ce qui constitue une topologie proche de celle du caténane. C'est pourquoi, par abus de langage les chimistes considèrent le rotaxane comme un objet à topologie non-triviale.

1.3 La topologie dans la nature

Les molécules à topologie non-triviale représentent un réel défi synthétique pour les chimistes. Un défi d'autant plus important que des molécules topologiquement non-triviales naturelles ont été observées.

En 1967, J. Vinograd et *coll.* ont découvert la présence, à l'intérieur des mitochondries, de molécules d'ADN cycliques entrelacées les unes dans les autres formant ainsi un caténane (Figure 1.3).²

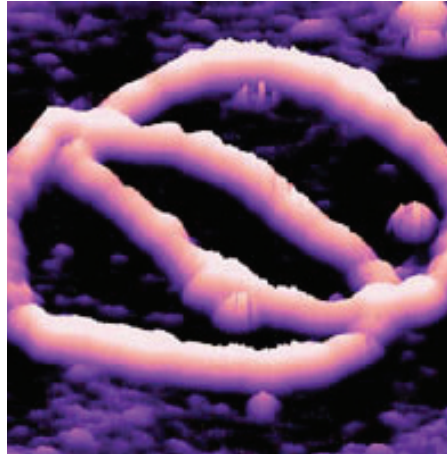


Figure 1.3. Molécules d'ADN cycliques formant un caténane. Afin d'améliorer la résolution de l'observation par microscopie à force atomique, le caténane d'ADN a été recouvert d'une protéine.

Plus récemment, la capsule vide d'un virus bactériophage, le HK97, a été cristallisée et la structure de ses cristaux a pu être déterminée par diffraction des rayons X (Figure 1.4).³ Cette capsule est constituée d'une véritable cote de mailles protéique contenant douze anneaux pentamériques et soixante anneaux hexamériques organisés suivant une géométrie globalement icosaédrique.

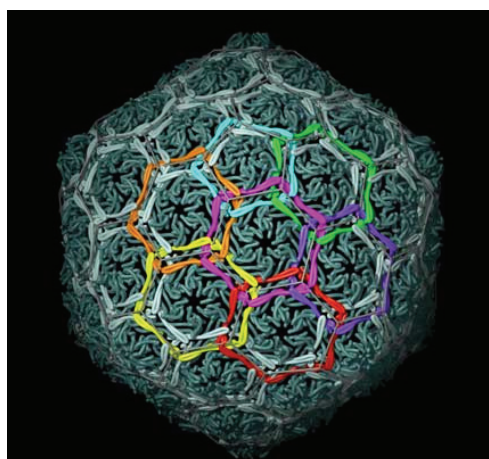


Figure 1.4. Structure en « cote de mailles » de la capsule du virus bactériophage HK97. Les constituants d'un même macrocycle sont représentés de la même couleur afin de mettre en avant les entrelacements.

2. La synthèse de caténanes

2.1 De la synthèse statistique à la synthèse dirigée

Dès le début des années 60, les premières synthèses de caténanes ont été publiées. Les caténanes étaient obtenus de manière statistique et donc avec un faible rendement.⁴ Afin d'augmenter les rendements, les chimistes ont dû mettre au point des synthèses dirigées. L'idée était de pré-organiser et de rapprocher les précurseurs du caténane dans l'espace afin de favoriser sa formation.

Les premières synthèses dirigées de caténanes ont été proposées par G. Schill et A. Lüttringhaus.⁵ Malgré l'élégance de la stratégie, le grand nombre d'étapes nécessaires a conduit à un très faible rendement global (Figure 1.5).

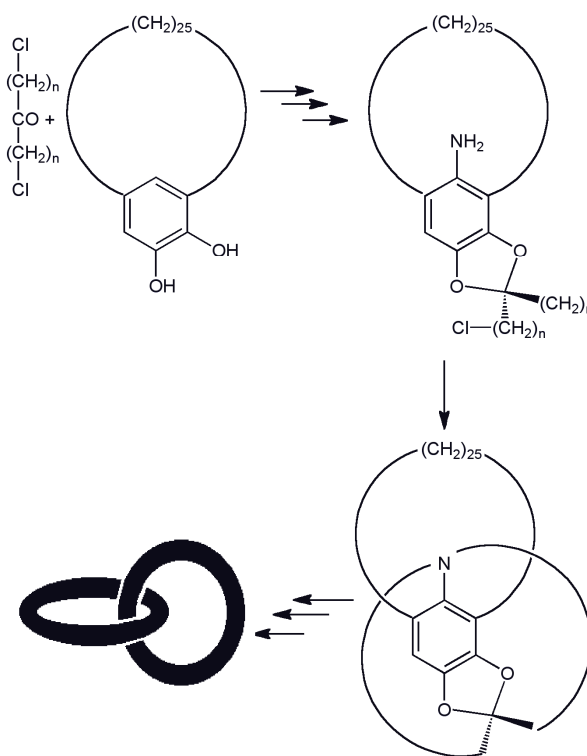


Figure 1.5. Synthèse dirigée multi-étapes d'un [2]caténane selon G. Schill et A. Lüttringhaus.

Il aura fallu plus de 20 ans avant l'apparition de nouvelles méthodes de synthèses dirigées. Au début des années 1980, C. O. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage développent la stratégie de l'effet de matrice (ou effet *template*). Après avoir démontré que la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) forme avec le cuivre (I) un complexe

pseudo-tétraédrique très stable dans lequel les deux ligands dpp sont encastrés l'un dans l'autre,⁶ des métallo-caténanes ont pu être obtenus.⁷ Des dérivés fonctionnalisés de la dpp sont coordonnés et orientés autour du cuivre (I), puis cyclisés pour former deux anneaux entrelacés. Le cuivre (I) peut être retiré chimiquement, les deux anneaux ne sont plus liés par liaisons de coordination mais ils restent entrelacés, il s'agit d'un [2]caténane au sens strict du terme^{NB} (Figure 1.6 (a)).⁸

En 1987, le groupe de J. F. Stoddart démontre qu'en solution, l'éther couronne *bis-paraphénylène*-[34]-couronne-10 et le 1,1'-diméthyl-4-4'-bipyridium (méthylviologène) forment un complexe d'inclusion 1:1 grâce aux interactions entre groupements π -donneur et π -accepteur et aux liaisons hydrogène.⁹ En 1989, le groupe utilise ces propriétés afin de synthétiser un [2]caténane (Figure 1.6 (b)).¹⁰

En 1992, C. A. Hunter et le groupe de F. Vögtle décrivent quasi simultanément un nouvel exemple de [2]caténane. Pendant l'étape de cyclisation de multiples liaisons hydrogène et interactions π - π mènent à une conformation où deux macrocycles sont entrelacés (Figure 1.6 (c)).¹¹

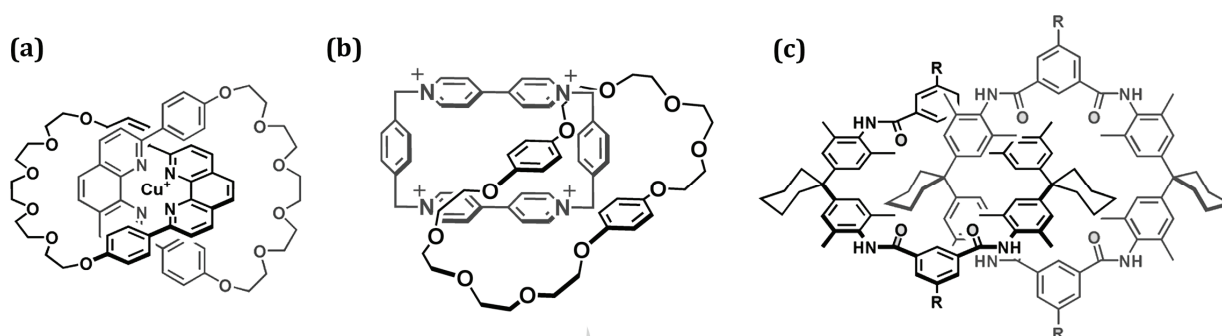


Figure 1.6. Différentes synthèses de [2]caténanes par effet template: (a) du cuivre (I) (J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, 1983), (b) des interactions π -donneur et π -accepteur et liaisons hydrogène (Stoddart et coll., 1989), (c) des liaisons hydrogène et des interactions π - π (R= H: C. Hunter, 1992 ; R= OMe : Vögtle et coll., 1992).

Nota Bene: On parle de caténane lorsqu'il n'y a aucun lien autre que le lien mécanique entre les deux anneaux. Lorsque les deux anneaux sont reliés par un métal on parle de caténate (ou métallo-caténane). Cependant l'emploi indifférencié de caténane et caténate s'étant généralisé, nous utiliserons dans ce manuscrit uniquement le mot caténane même en présence de métal comme lien entre les anneaux.

Plus tard, J. F. Stoddart et *coll.* synthétisent un [2]caténane en exploitant l'hydrophobie des cavités des cyclodextrines (Figure 1.7 (a)).¹² En effet, leurs cavités apolaires permettent de former des complexes d'inclusion en milieux aqueux avec des molécules-hôtes hydrophobes.

Plus récemment encore, le groupe de P. D. Beer a utilisé l'effet de matrice d'anions pour assembler les constituants d'un [2]caténane.¹³ Un fragment fonctionnalisé par deux fonctions amides est enfilé dans un macrocycle contenant également deux fonctions amides en présence d'ions chlorure. Des interactions π - π renforcent le précurseur de caténane obtenu (Figure 1.7 (b)).

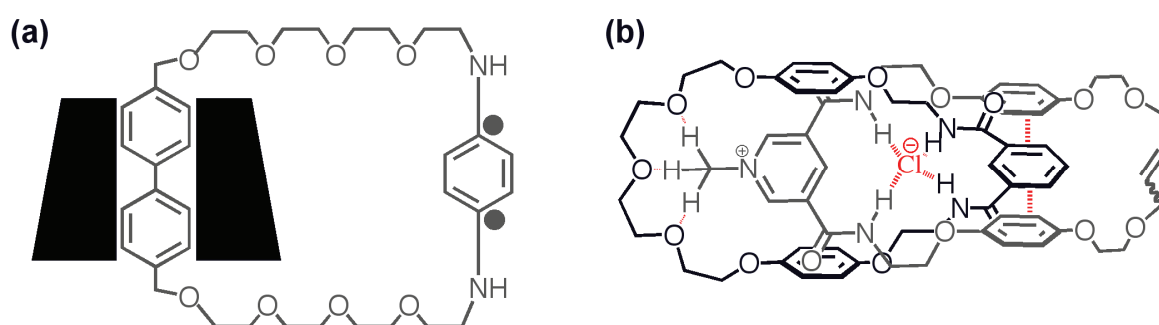


Figure 1.7. Synthèses dirigées de [2]caténanes par: (a) des interactions hydrophobes (Stoddart et coll., 1993); (b) effet template d'un anion (Beer et coll., 2004).

Dans tous ces exemples les macrocycles entrelacés sont formés exclusivement par des liaisons covalentes. Dans certains cas, des métaux ont permis de pré-disposer les précurseurs avant cyclisation. Mais les métaux peuvent également être utilisés lors de l'étape de cyclisation pour lier de façon non covalente les atomes des macrocycles.

2.2 Caténanes contenant un métal (ou plusieurs) comme élément constitutif des anneaux

2.2.1 Premiers exemples construits autour de cations alcalins ou alcalino-terreux

Les premiers exemples de caténanes où les macrocycles sont cyclisés par chimie de coordination reposent sur la capacité des éthers couronne à complexer des cations alcalins ou alcalino-terreux.

En 1989, P. D. Beer et *coll.* synthétisent une bipyridine fonctionnalisée par deux éthers couronne. Le cuivre (I) permet de former un complexe où deux ligands sont encastrés l'un dans l'autre. Les deux éthers couronne d'un même ligand peuvent complexer le même cation K^+ ce qui permet de cycliser le ligand initial. En combinant ces deux propriétés, un [2]caténane a pu être obtenu quantitativement (Figure 1.8 (a)).¹⁴

En 1993, le groupe de F. Bickelhaupt fait réagir un éther couronne et un diarylmagnésien dans lequel les deux aryles sont reliés par une longue chaîne alkyle. L'éther couronne complexe le cation Mg^{2+} du diarylmagnésien. Un complexe non-caténé est obtenu en équilibre avec son isomère topologique caténé dans une proportion respective de 2:1 (Figure 1.8 (b)).¹⁵

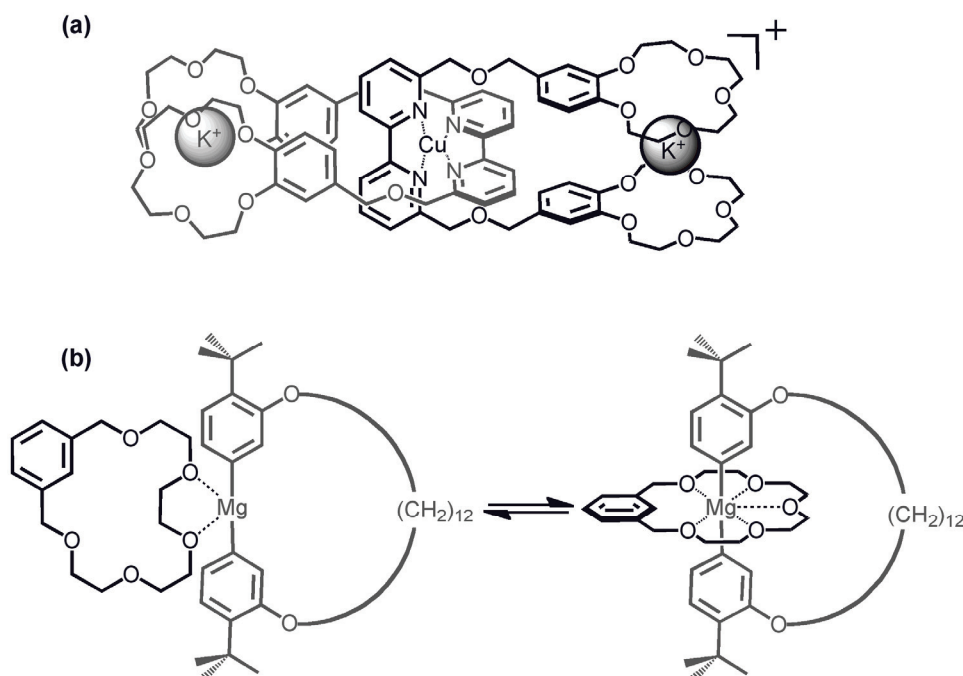


Figure 1.8. Exemples de caténanes assemblés grâce aux interactions des cations alcalins et alcalino-terreux avec les éthers couronne selon: (a) Beer et coll. (1989); (b) Bickelhaupt et coll. (1993).

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont plus les seuls métaux utilisés pour la synthèse de caténanes. La famille des métaux de transition est largement mise à contribution pour la cyclisation non-covalente. Suivant le métal utilisé et le type de liaisons générées, les caténanes sont formés sous contrôle thermodynamique ou sous contrôle cinétique.

2.2.2 Les caténanes assemblés par des liaisons de coordination réversibles

Un caténane est formé sous contrôle thermodynamique lorsque les liaisons métal-ligand qui le composent sont labiles. Le caténane est alors obtenu quantitativement ou en équilibre avec une autre espèce.

Dans les exemples cités précédemment (Sauvage, Stoddart, Hunter, Vögtle, Beer) la synthèse des caténanes était dirigée grâce à des effets *template*. En 1994, le groupe de M. Fujita publie un exemple de [2]caténane obtenu par auto-assemblage à partir de deux anneaux déjà construits.¹⁶ A faible concentration, seul le macrocycle est formé par quatre liaisons Pd(II)-N. Grâce à la labilité des liaisons Pd(II)-N, à des concentrations plus élevées, un nouveau composé en équilibre avec le macrocycle est détecté: il s'agit d'un [2]caténane (Figure 1.9). Leur proportion respective est fortement dépendante du milieu (concentration, polarité du solvant). Le [2]caténane est ainsi formé grâce à la labilité des liaisons Pd(II)-N en combinaison avec d'efficaces interactions hydrophobes dans les milieux aqueux.

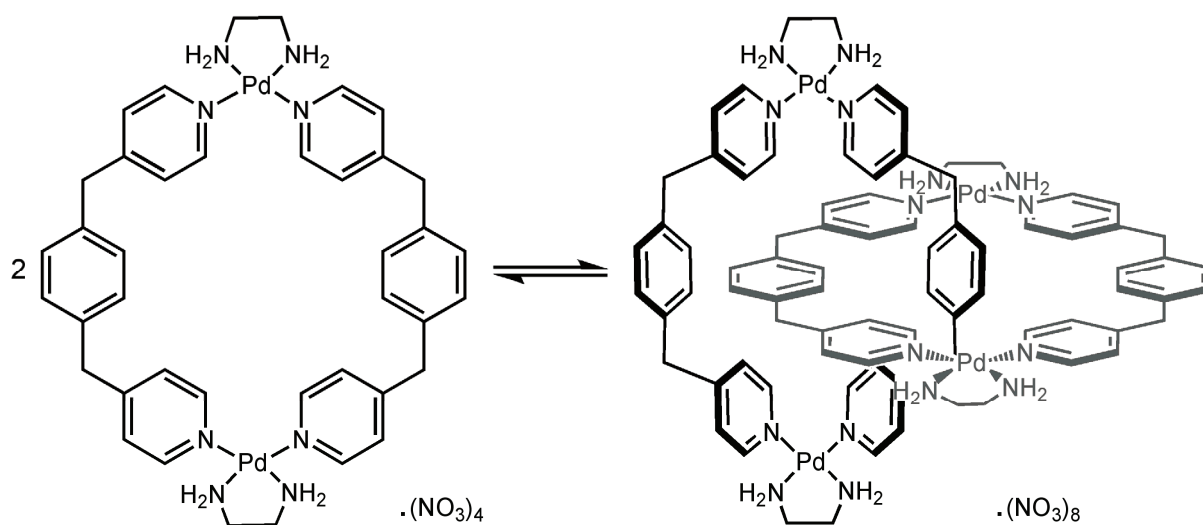


Figure 1.9. [2]caténane formé par auto-assemblage grâce à la labilité de la liaison Pd(II)-pyridine.

Notre laboratoire a collaboré avec l'équipe du Prof. Fujita afin de synthétiser en deux étapes des [2]caténanes en combinant l'effet *template* du cuivre (I) pour pré-organiser les précurseurs acycliques et les liaisons de coordination de type palladium(II)-N pour les cycliser.

Les premiers travaux ont été réalisés en 1999. Deux pyridyles sont liées *via* un pont méthylène à une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline. En présence de cuivre (I) le complexe pseudo-tétraédrique est formé, puis deux équivalents d'un complexe de palladium (II) sont ajoutés afin de cycliser les ligands et d'obtenir un [2]caténane. Une molécule à topologie non triviale est obtenue mais il ne s'agit pas d'un [2]caténane comme prévu. Le ligand est trop court pour que les deux pyridines des extrémités puissent lier le même atome de palladium c'est pourquoi une espèce doublement entrelacée est obtenue (Figure 1.10).¹⁷

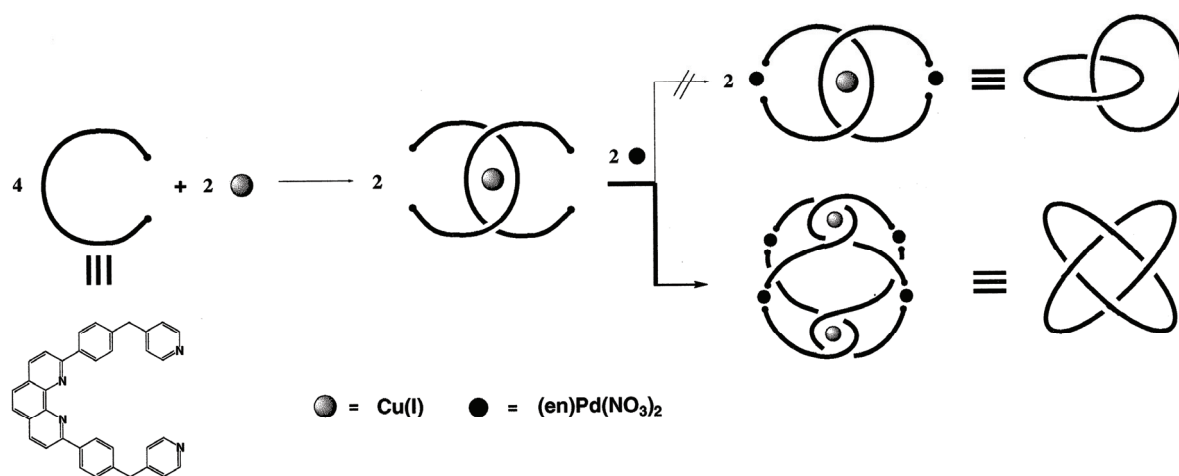


Figure 1.10. Synthèse inattendue d'une espèce doublement entrelacée en combinant l'effet de matrice du cuivre (I) et les liaisons palladium (II)-pyridine.

Quelques années plus tard, un nouveau ligand où les pyridines sont reliées à la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline par un pont oxydibenzène a été synthétisé par B. Colasson lors de sa thèse au laboratoire. La distance entre la dpp et les pyridines terminales est plus longue. Les deux azotes des pyridines peuvent cette fois coordiner le même atome de palladium. Le [2]caténane désiré est obtenu quantitativement, en deux étapes, en associant dans la même espèce moléculaire des liaisons Cu(I)-N et des liaisons Pd(II)-N (Figure 1.11).¹⁸

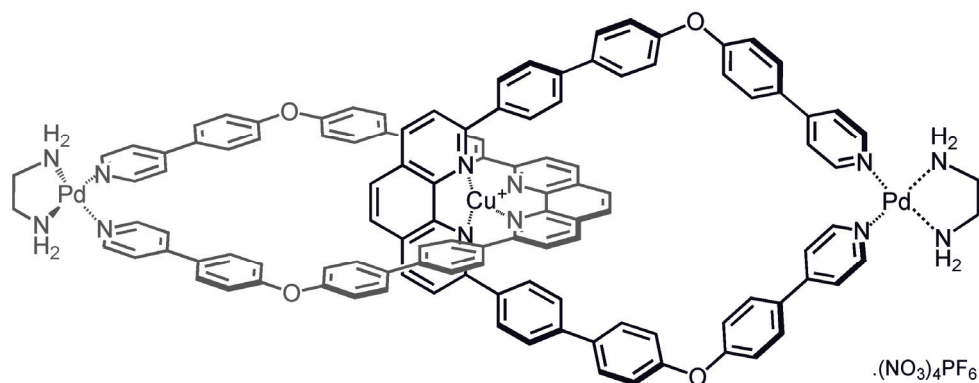


Figure 1.11. [2]caténane obtenu par des liaisons Cu(I)-N et Pd(II)-N.

D'autres groupes utilisent les liaisons de coordination entre le palladium (II) et les pyridines. Ainsi J. A. Wisner et *coll.* ont synthétisé sous contrôle thermodynamique un [2]caténane en une étape grâce à des liaisons hydrogène et des interactions Pd(II)-N. Un complexe *trans*-dichloropalladium (II) est ajouté à un ligand acyclique fonctionnalisé par quatre fonctions amides et deux pyridines terminales. Les liaisons hydrogène entre les hydrogènes des fonctions amides du ligand et les atomes de chlore du complexe de palladium servent d'effet *template*. Les liaisons Pd(II)-pyridine ferment les macrocycles entrelacés (Figure 1.12).¹⁹ En présence de DMSO le [2]caténane est totalement dissocié en macrocycle.

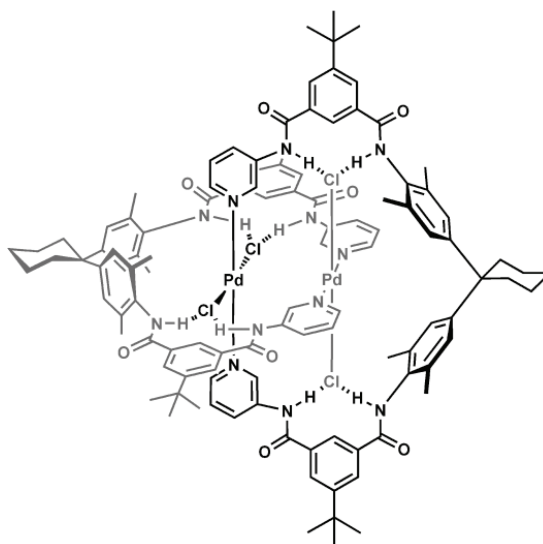


Figure 1.12. [2]caténane construit en utilisant la première et la deuxième sphère de coordination du palladium (II).

La chimie de coordination offre de nombreuses possibilités pour cycliser des molécules. C'est pourquoi, les exemples de fermeture de cycles par liaisons de coordination se sont

multipliés et surtout diversifiés par l'utilisation de différents métaux du bloc d et différents atomes coordinants.

Afin de renforcer la stabilité du complexe cyclisé grâce aux liaisons métal-ligand, les pyridines monodendates peuvent être substituées par des ligands multidendates.

En 1995, C. Piguet et *coll.* ont eu l'idée d'un ligand comportant à la fois un chélate tridendate qui, par coordination avec le fer (II), va former un complexe entrelacé, et un chélate bidentate qui, par coordination avec l'argent (I), va fermer les macrocycles. Il s'agit d'un caténane hétérométallique formé en une étape sous contrôle thermodynamique (Figure 1.13 (a)).²⁰

L'équipe de J. K. M. Sanders obtient également, sous contrôle thermodynamique en une étape, un [2]caténane à partir d'un dinaphtalo-éther couronne, d'un ligand bipyridyl et de zinc (II). Les interactions π -donneur et π -accepteur pré-disposent l'assemblage et les liaisons de coordination Zn(II)-N le cyclisent (Figure 1.13 (b)).²¹

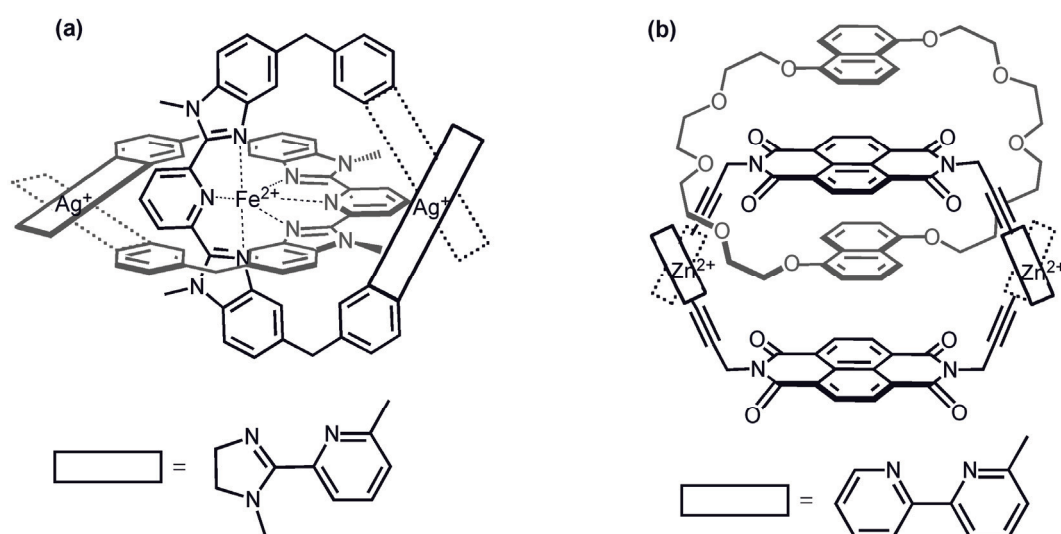


Figure 1.13. [2]caténanes formés sous contrôle thermodynamique en une étape; (a) C. Piguet (1995), (b) J. K. M. Sanders (1999).

Des caténanes dont la formation des anneaux implique des ligands non-azotés ont été décrits dans la littérature.

Le groupe de R. J. Puddephatt démontre en 1999 que par auto-assemblage entre un oligomère de coordination Au-acétylénique et une diphosphine un [2]caténane peut être obtenu par l'effet *template* d'interactions faibles Au-Au (Figure 1.14 (a)).²² Suivant la

longueur de la chaîne alkyle séparant les deux phosphines le [2]caténane est obtenu quantitativement ou, à cause de la labilité des liaisons Au-phosphine, en équilibre avec le macrocycle.

En 2001, P. D. Beer et son équipe synthétisent un métallomacrocycle formé de quatre liaisons Cu(II)-dithiocarbamate. Lorsqu'il est oxydé, la labilité des liaisons Cu(III)-dithiocarbamate permet au macrocycle de se dissocier et de se dimériser quasi-quantitativement en [2]caténane (Figure 1.14 (b)).²³ Le caténane contient quatre cuivres: deux sont au degré d'oxydation +II et deux sont au degré +III. Des transferts de charge entre cuivre (II)-dithiocarbamate et cuivre (III)-dithiocarbamate seraient la force motrice de l'entrelacement de deux anneaux.

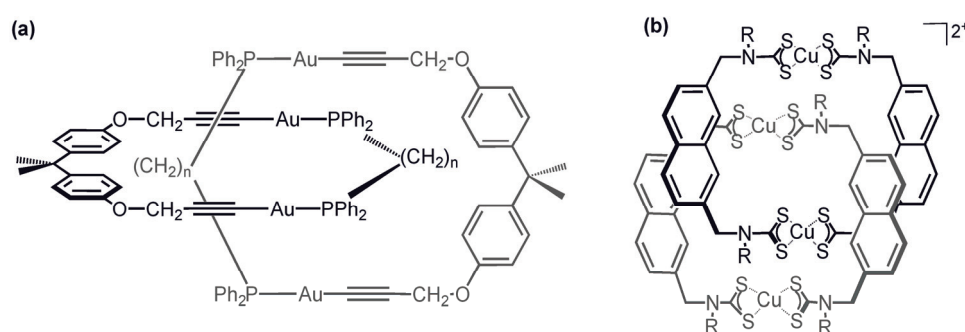


Figure 1.14. [2]caténanes non-covalents synthétisés par: (a) Puddephatt et coll. (2000), (b) Beer et coll. (2001).

La labilité de la sphère de coordination du métal utilisé lors de la cyclisation permet d'obtenir le caténane sous contrôle thermodynamique. Or d'autres métaux échangent très lentement leurs ligands et conduisent donc à des produits cinétiques plutôt qu'à des produits thermodynamiques.

2.2.3 Les caténanes assemblés par des liaisons de coordination inertes

Au laboratoire, des [2]caténanes ont été synthétisés en associant l'effet *template* du cuivre (I) et l'inertie des interactions métal-N.

Par exemple, le ligand synthétisé par B. Colasson et qui a permis la synthèse d'un [2]caténane en utilisant des liaisons Cu(I)-N et des liaisons labiles Pd(II)-N (Figure 1.11) peut également être utilisé pour la synthèse d'un [2]caténane cyclisé par des liaisons de

coordination inertes. L'effet *template* du cuivre (I) permet toujours de coordonner et d'orienter les intermédiaires acycliques et ce sous contrôle thermodynamique. Mais si les pyridines terminales sont mises en présence d'un complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2]_2^{2+}$ elles vont se fixer de manière irréversible au ruthénium (II) (Figure 1.15 (a)).²⁴ La réaction de cyclisation est sous contrôle cinétique.

Par effet *template* du cuivre (I), une dpp portant deux terpyridines (terpy) terminales *via* un éther est enfilée dans un macrocycle. Le ligand linéaire enfilé est ensuite cyclisé par complexation du Ru (II) aux deux terpyridines terminales (Figure 1.15 (b)).²⁵

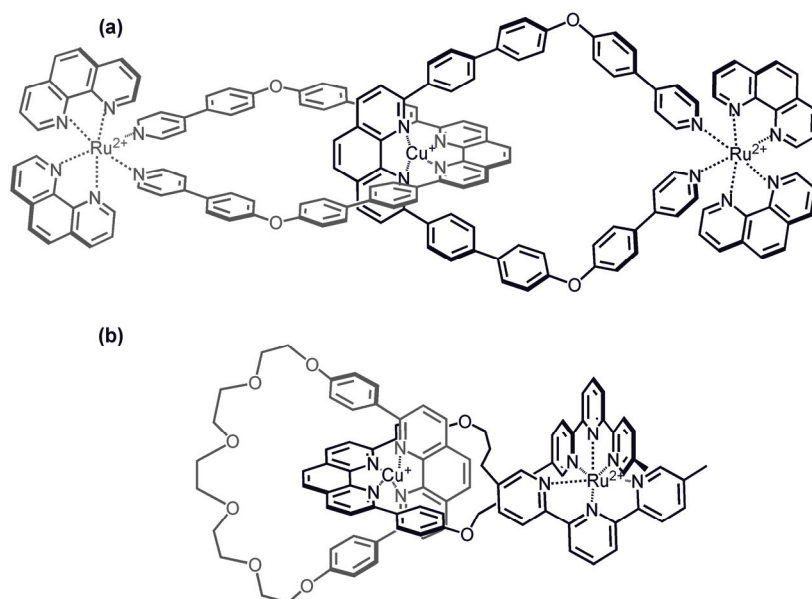


Figure 1.15. Exemple de [2]caténanes synthétisés au laboratoire et cyclisés par des liaisons de coordination irréversibles: (a) Colasson et al. (2004), (b) Cardenas et al. (1997).

Les caténanes apparaissent comme des objets moléculaires très prometteurs en termes de propriétés physiques, notamment ceux comportant des porphyrines.

3. Les caténanes porphyriniques

3.1 Les caténanes porphyriniques cyclisés de manière covalente

Les premières molécules à topologie non-triviale contenant des porphyrines qui ont été synthétisés ont été des rotaxanes. Leur synthèse a été décrite en 1992, parallèlement dans notre laboratoire²⁶ et celui de J. F. Stoddart.²⁷

Il aura fallu attendre 1994 pour voir apparaître le premier [2]caténane contenant une porphyrine. Ces travaux ont été réalisés par M. J. Gunter et son équipe. Ils construisent un macrocycle constitué d'une *trans*-diphényl-porphyrine, où les deux phényles sont reliés par une chaîne polyéthylène glycol. Grâce aux interactions π -donneur et π -accepteur le macrocycle peut complexer dans sa cavité un méthylviologène. Suite à ces observations, un caténane a ainsi pu être obtenu suivant la méthode développée par le groupe de J. F. Stoddart (Figure 1.16 (a)).²⁸

Au laboratoire c'est en 1996 que le premier [2]caténane porphyrinique est synthétisé par D. Amabilino.²⁹ Les chaînes éthers de chaque macrocycle sont reliées par un phényle qui porte une porphyrine.

En 2001 un nouvel exemple de [2]caténane porphyrinique est publié. Chaque macrocycle est formé d'une métalloporphyrine doublement liée à une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline grâce à un diéther (Figure 1.16 (b)).³⁰

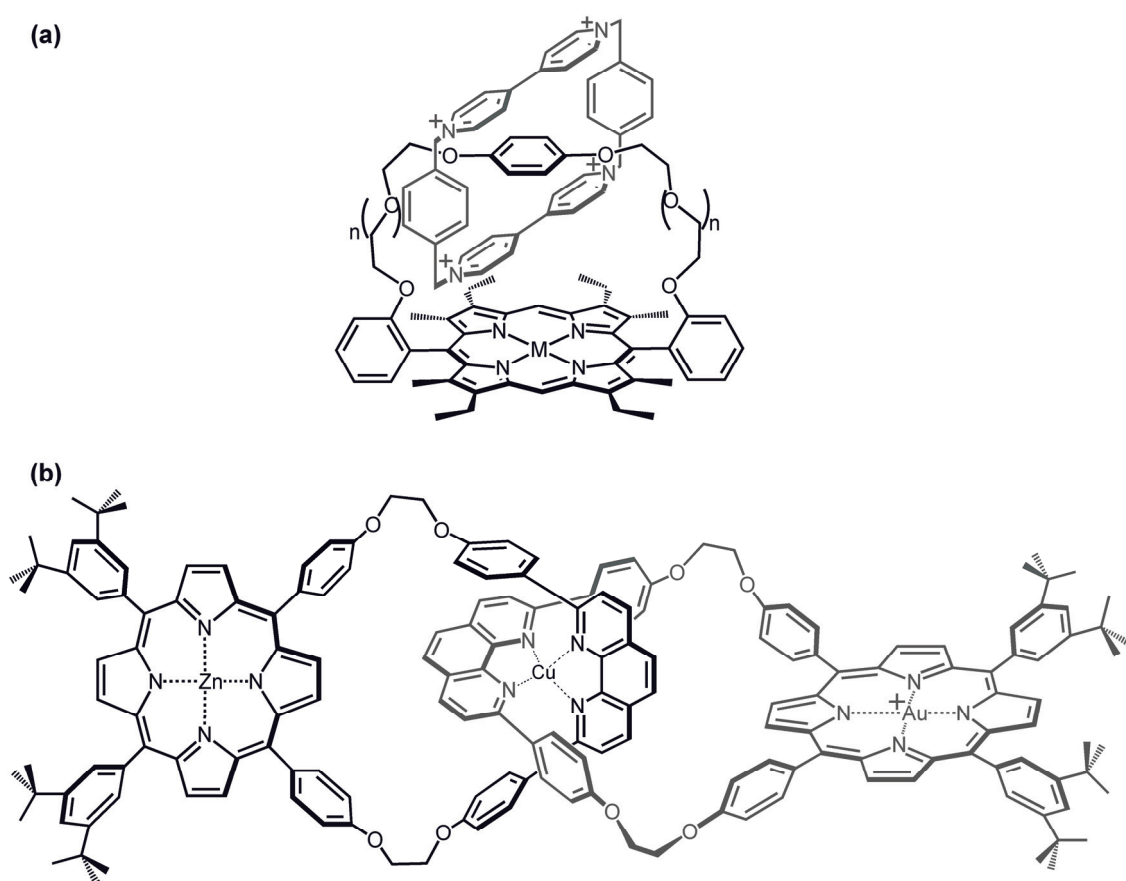


Figure 1.16. [2]caténanes porphyriniques: (a) Gunter et coll. (1994); (b) Sauvage et coll. (2001).

La capacité des métaux complexés par les porphyrines à coordonner un ligand axial a très vite été mise à profit afin de synthétiser des assemblages à topologie non-triviale.

3.2 Les [2]caténanes cyclisés par la coordination axiale des porphyrines

Les porphyrines métallées (au zinc (II), au ruthénium (II) ou encore au rhodium (III)) ont une grande affinité pour la pyridine et ses dérivés. Ainsi dans le cas des rotaxanes, si le fragment linéaire enfilé dans l'anneau se termine par des groupements pyridyles, ceux-ci peuvent coordonner des métalloporphyrines qui servent de groupements volumineux et empêchent l'axe de se désenfiler de l'anneau.³¹

Jusqu'à aujourd'hui, peu d'exemples de caténanes cyclisés grâce à la coordination axiale des porphyrines ont été rapportés.

Le premier exemple est le résultat d'une collaboration entre les groupes de D. I. Schuster et D. M. Guldi. Ils synthétisent un [2]rotaxane. Grâce à l'effet de matrice du cuivre (I), un dérivé de la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline est enfilé dans un macrocycle comportant également une unité dpp. Des porphyrines liées de manière covalente au fragment linéaire empêchent l'axe de se désenfiler de l'anneau. Un ligand ditopique azoté peut se coordonner au zinc complexant les porphyrines et un [2]caténane est ainsi formé. Ceci est vérifié en présence de DABCO ou de 4,4'-bipyridine (Figure 17 (a)).³²

En 2007, les équipes de Z.-T. Li et Y.-H. Yu, synthétisent un pseudo-rotaxane où un ammonium lié par une chaîne propyle à deux pyridines est enfilé dans un éther couronne. Une bis-porphyrine de zinc (II) où les deux porphyrines sont séparées par un oligoamide aromatique y est ajoutée afin d'empêcher le désenfilage de l'ammonium de l'éther couronne. Grâce aux liaisons hydrogène formées par les amides, la bis-porphyrine adopte la bonne conformation pour complexer les deux pyridines et donc former un [2]caténane (Figure 17 (b)).³³

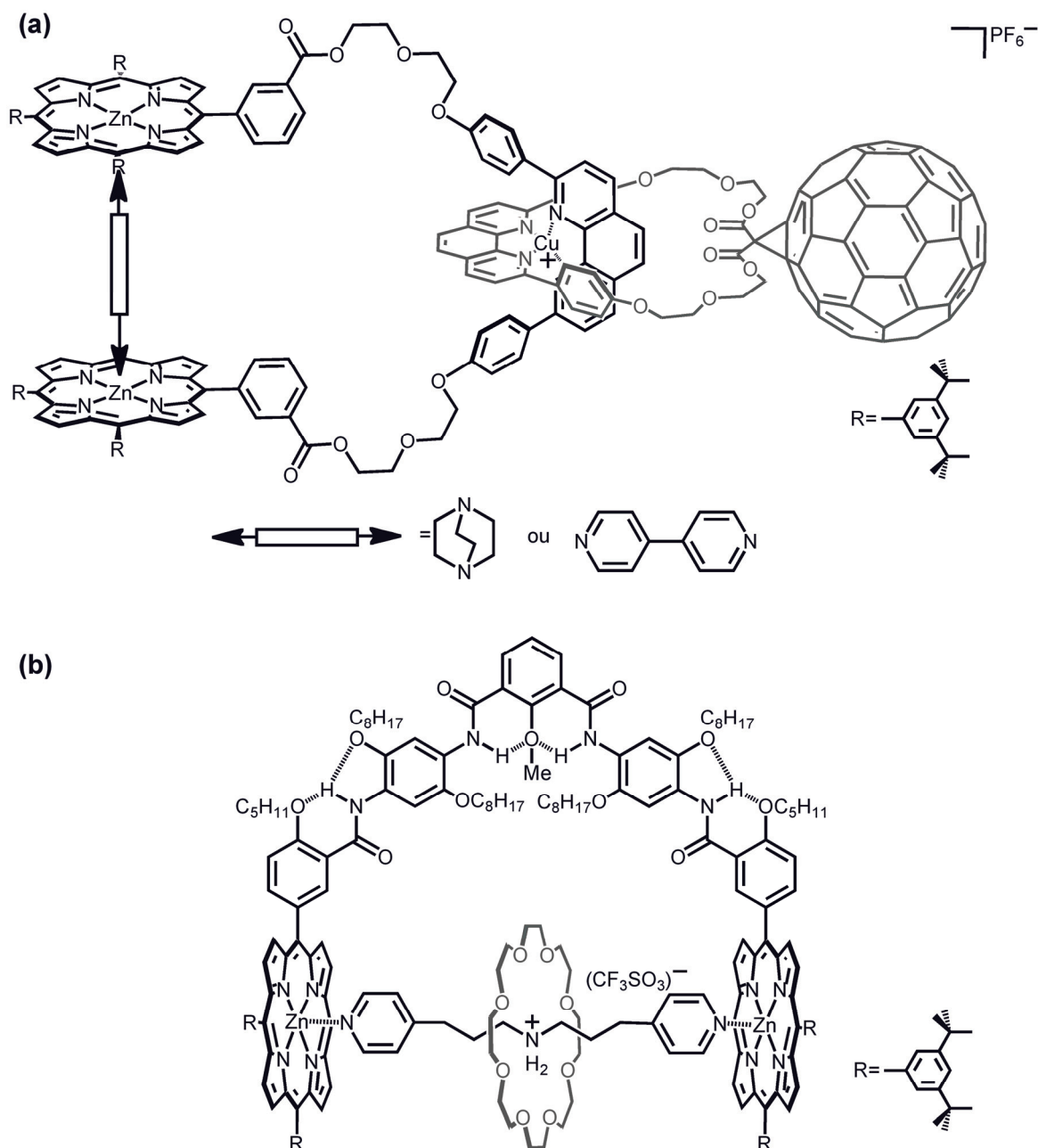


Figure 1.17. Structures chimiques de [2]caténanes porphyriniques assemblés par des interactions Zn(II)-N: (a) Schuster et Guldi (2004); (b) Li et Yu (2007).

Les liaisons de coordination sont très intéressantes car elles permettent de synthétiser des [2]caténanes avec une dernière étape de formation ayant un rendement très élevé voire quantitatif si la formation est sous contrôle thermodynamique. Bien sûr, cela nécessite une bonne complémentarité entre les différents constituants de l'assemblage, complémentarité qui peut également avoir un impact sur la stabilité de l'édifice obtenu. Avoir des composés stables est important si on veut exploiter leur potentiel.

4. Applications des caténanes

Si à l'origine la synthèse de caténanes représentait surtout un défi synthétique pour les chimistes, de nos jours ces molécules sont conçues et étudiées comme des espèces dynamiques (machines moléculaires), des nouveaux matériaux ou encore des systèmes pouvant présenter des propriétés de transfert d'électron et/ou d'énergie.

4.1 Les machines moléculaires

Une machine moléculaire est une molécule constituée de deux parties au moins, reliées entre elles au moins par un lien mécanique et dont une partie peut se déplacer par rapport à l'autre sous l'influence d'un signal extérieur. Le signal peut être de nature photochimique, photonique, électrochimique, thermique ou chimique (variation du pH ou ajout d'un réactif). Le mouvement doit être de grande amplitude afin de le distinguer des mouvements induits par l'agitation thermique.

Si les premières machines moléculaires étaient des systèmes à topologie triviale,³⁴ les topochimistes ont très vite compris qu'en faisant tourner l'anneau d'un caténane par rapport à l'autre, ils créeraient ainsi une machine moléculaire (de même avec les rotaxanes en faisant bouger l'anneau par rapport à l'axe).

En 1994, est conçu au laboratoire le premier exemple de caténane où l'un des anneaux est mis en mouvement par rapport à l'autre.³⁵ Le premier anneau est fonctionnalisé par une phénanthroline, alors que le second porte à la fois un ligand phénanthroline et un ligand terpyridine. Le mouvement est contrôlé de manière électrochimique. Quand le cuivre est au degré d'oxydation +I, il adopte préférentiellement une géométrie tétraédrique et est coordonné aux deux phénanthrolines. Mais s'il est oxydé en cuivre (II), il sera préférentiellement pentacoordiné et se décoordinera d'une des phénanthrolines pour se lier grâce à un mouvement de pirouette à la terpyridine. Pour cela, l'un des anneaux doit bouger par rapport à l'autre. (Figure 1.18). Ce mouvement est réversible par réduction du cuivre (II) en cuivre (I).

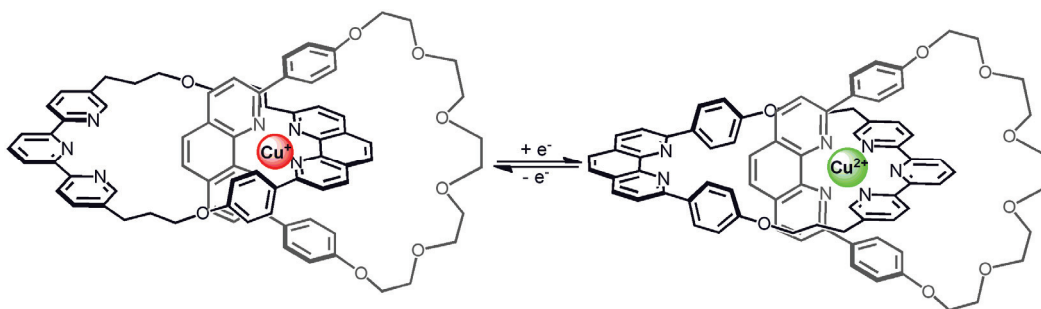


Figure 1.18. Premier [2]caténane pirouettant réalisé au laboratoire en 1994.

En 1998, le groupe de J. F. Stoddart publie à son tour un caténane pirouettant grâce à un signal chimique ou électrochimique (Figure 1.19).³⁶ Le caténane est composé d'un macrocycle π -accepteur : le cyclo-*bis*(méthylviologène-*p*-phénylène) et d'un macrocycle ayant deux sites π -donneur : un 1,5-dioxynaphtalène (DNP) et un tétrathiafulvalène (TTF). Spontanément, le TTF se positionne à l'intérieur du macrocycle tétracationique, mais s'il est oxydé, il est repoussé et c'est le DNP qui va venir se positionner au niveau du macrocycle π -accepteur. Ce mouvement est réversible si le TTF est réduit, toujours chimiquement ou électrochimiquement.

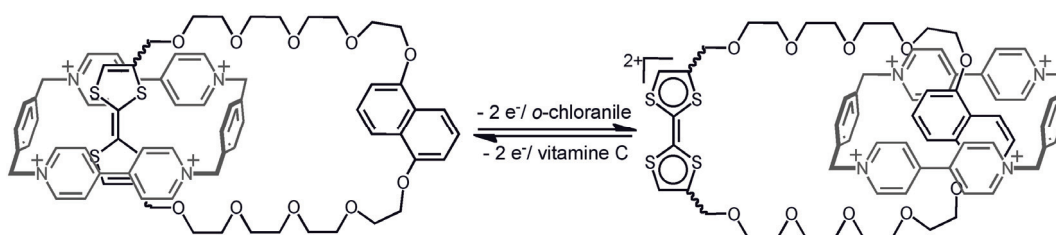


Figure 1.19. [2]caténane pivotant synthétisé par Stoddart et coll. (1998).

4.2 Les nouveaux matériaux

En 2000, J. F. Stoddart et *coll.* démontrent la possibilité de déposer des [2]caténanes pirouettant sur des films de Langmuir et des films de Langmuir-Blodgett. Pouvoir induire un mouvement d'une partie de la molécule grâce à un *stimulus* extérieur revient à stocker de l'information. Donc déposer une telle molécule sur des films est un premier pas vers la construction de nouveaux matériaux pouvant stocker de l'information.³⁷

En 2005, le même groupe publie de nouveaux travaux portant cette fois sur la synthèse d'un [2]caténane dont la couleur en solution change suivant le voltage appliqué (Figure

1.20).³⁸ Il s'agit d'un [2]caténane constitué d'un macrocycle cyclo-bis(méthylviologène-*p*-phénylène) (π -accepteur) et d'un macrocycle ayant trois sites π -donneur: le 1,5-dioxynaphtalène (DNP), le tétrathiafulvalène (TTF) et un site benzidine (BZD). Si aucun voltage n'est appliqué, le TTF se positionne au niveau du macrocycle tétracationique ce qui engendre une coloration verte de la solution. Si un potentiel positif est appliqué c'est le site benzidine qui va se placer à l'intérieur de l'anneau bis(méthylviologène) et la solution devient bleue. Si un potentiel encore supérieur est appliqué la solution est rouge car le DNP est positionné au niveau du macrocycle π -accepteur. La couleur obtenue dans chaque cas provient d'un transfert de charge de la couche HOMO du site donneur (DNP, TTF ou BZD) vers la LUMO du site accepteur (méthylviologène).

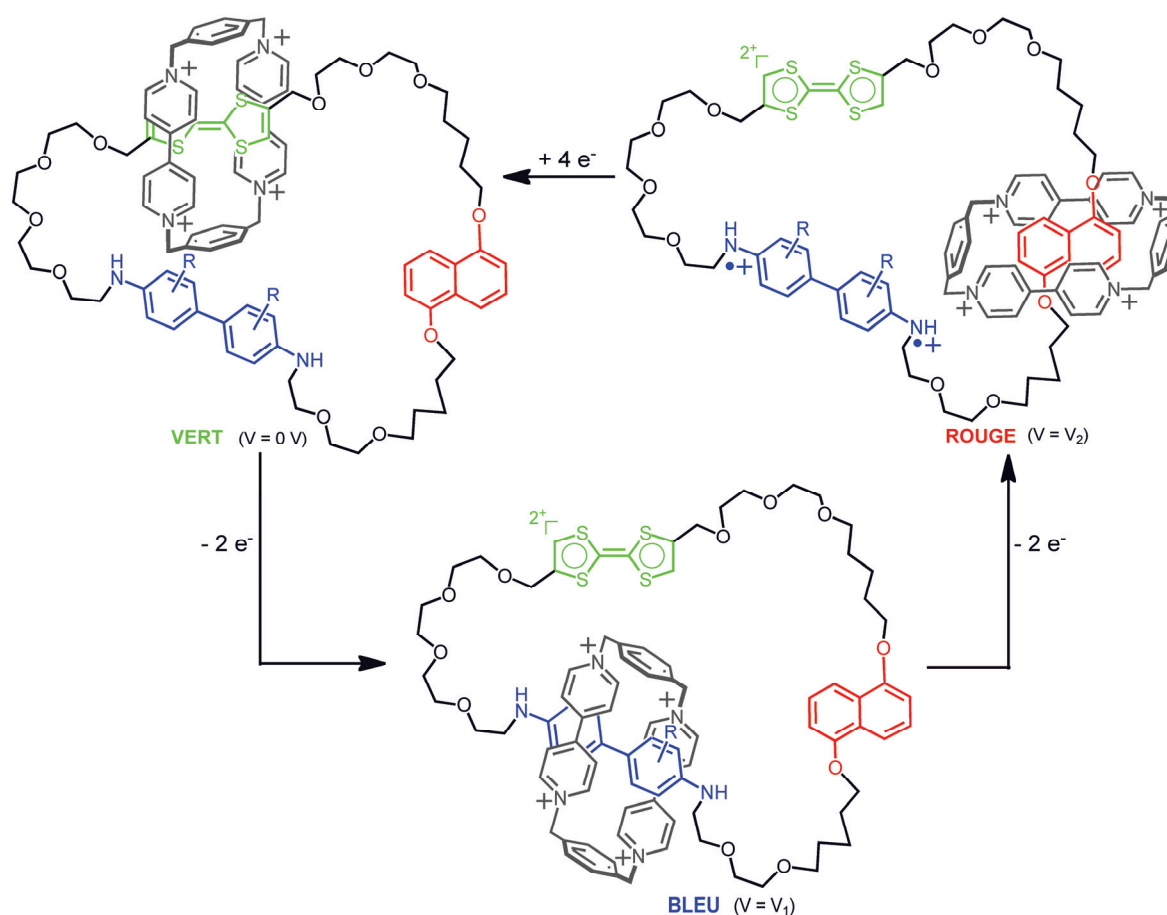


Figure 1.20. [2]caténane pirouettant présentant trois couleurs différentes suivant le voltage appliqué (Stoddart et coll. 2005).

Cette molécule dont on peut contrôler la couleur peut être un composant très intéressant pour réaliser des papiers électroniques (*e*-papier). En effet, elle peut être utilisée comme un pixel qui comporte les trois couleurs RGB.

Récemment, au laboratoire un [2]caténane fonctionnalisé par des fragments mésogènes présentant des propriétés de cristal liquide a été synthétisé, en collaboration avec l'équipe du Prof. Kato, par J. Voignier pendant sa thèse (Figure 1.21).³⁹ Ainsi il a été démontré qu'il est possible d'organiser des molécules topologiquement non-triviales à l'échelle du nanomètre en utilisant l'orientation induite par les cristaux liquides.

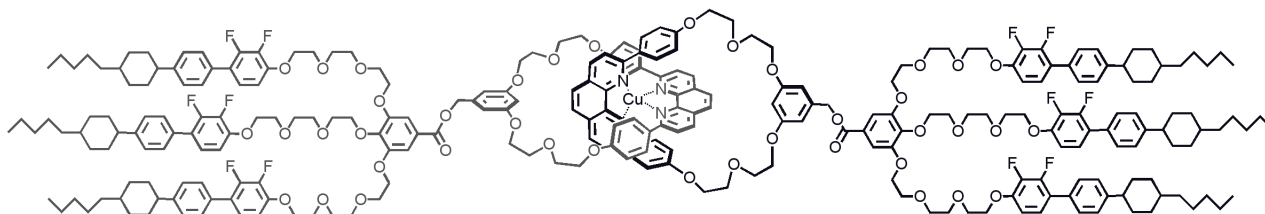


Figure 1.21. [2]caténane fonctionnalisé par des groupements mésogènes.

4.3 Transfert d'énergie et transfert d'électron

Comme nous l'avons évoqué plus tôt, les caténanes comprenant des porphyrines peuvent présenter des propriétés intéressantes de transfert d'électron et/ou d'énergie.

Le caténane représenté sur la Figure 1.16 (b) montre par exemple des propriétés de transfert d'électron. L'excitation de la porphyrine de zinc (II) conduit à un transfert d'électron vers la porphyrine d'or (III) alors que les deux porphyrines ne sont pas liées par un lien covalent. Le mécanisme de transfert d'électron est modulé par la complexation ou non de cuivre (I) par les phénanthrolines.⁴⁰

Le caténane représenté sur la Figure 1.17 (a) présente quant à lui à la fois des propriétés de transfert d'énergie et de transfert d'électron. L'excitation de la porphyrine de zinc (II) est suivie d'un transfert d'énergie vers le complexe de cuivre $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ qui présente un état excité MLCT. Puis intervient un transfert d'électron vers le fullerène conduisant à un état à charges séparées. Si ce système est greffé sur une surface métallique, il peut avoir un potentiel en tant que convertisseur d'énergie solaire en énergie électrique pour les cellules solaires.⁴¹

4.4 Les polycaténanes

Jusqu'à présent, seuls des exemples de [2]caténanes, objets topologiquement non-triviaux les plus simples, ont été présentés. Bien entendu, il existe des exemples de [n]caténanes, où n est supérieur à 2. Aujourd'hui un défi majeur des topochimistes est la synthèse de polycaténanes⁴² qui sont des polymères de caténanes.

Différents types de polymères de caténanes peuvent être imaginés (Figure 1.22). Il peut y avoir les polymères constitués d'un enchaînement d'anneaux entrelacés: les [2]polycaténanes (a), ceux formés d'un enchaînement de [2]caténanes: les poly[2]caténanes (b) ou encore ceux basés sur des chaînes linéaires sur lesquelles sont greffées les caténanes (c) et (d) (Figure 1.22).

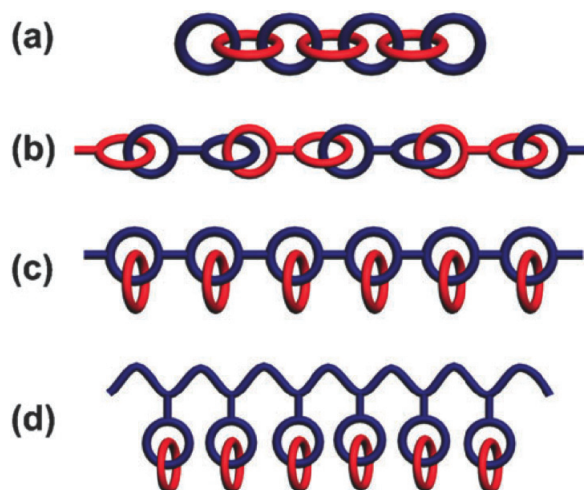


Figure 1.22. Représentation des différents polymères de caténanes: (a) un [2]polycaténane, (b) un poly[2]caténane, (c) et (d) des [2]caténanes greffés sur une chaîne linéaire.

Jusqu'alors aucun exemple de [2]polycaténanes n'a été publié. Les progrès les plus impressionnants ont été réalisés par le groupe de J. F. Stoddart par la synthèse d'un [5]caténane (appelé « Olympiadane »).⁴³

Si les chimistes s'intéressent autant à la synthèse des polycaténanes c'est parce que ces polymères peuvent présenter des propriétés uniques en terme de rhéologie (élasticité, viscosité, plasticité) comparés à des polymères plus classiques. Il est même envisageable de faire un polymère de caténane pirouettant où le polymère présenterait ainsi des propriétés conductrices.

5. Projets de thèse

Le but de ce travail de thèse est la synthèse et l'étude de caténanes porphyriniques assemblés grâce à des liaisons de coordination.

Les sites de coordination axiaux des porphyrines sont utilisés pour la cyclisation des anneaux des caténanes. Cette voie n'avait pas encore été exploitée au laboratoire. C'est pourquoi, aussi bien les caténanes que les macrocycles qui les constituent ont été synthétisés et étudiés.

La première partie des travaux décrit la synthèse d'un bis-macrocycle pentaporphyrinique. Deux bis-porphyrines de zinc (II) sont liées grâce à des interactions Zn(II)-N à une *meso*-tétrakis(4'-pyridyl)porphyrine base libre. Cet assemblage présente des propriétés photo-physiques originales.

La deuxième partie porte sur la synthèse de [2]caténanes multiporphyriniques non-covalents. Différentes métallos bis-porphyrines et différents ligands ditopiques azotés ont été préparés. Les ligands acycliques ont été coordonnés et orientés grâce à l'effet *template* du cuivre (I) puis cyclisés grâce aux interactions entre les métaux des porphyrines et les azotes des ligands ditopiques.

Suivant la nature du métal complexé par les porphyrines, la formation des différents assemblages a eu lieu sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique. Trois cations métalliques ont été utilisés pour complexer les porphyrines: Zn²⁺, Rh³⁺ et Ru²⁺.

Il a été montré que la complémentarité géométrique entre les ligands à assembler détermine la stabilité de l'édifice final si celui-ci a été obtenu sous contrôle thermodynamique.

Dans une dernière partie il a été montré que certains des systèmes synthétisés constituent de bons précurseurs pour la réalisation de caténanes dissymétriques voire de polycaténanes.

1. C. Adams, *The knot book-An elementary introduction to the mathematical theory of knots*, American Mathematical Society, Providence, RI, **2004**.
2. D. A. Clayton, J. Vinograd, *Nature*, **1967**, *216*, 652-657.
3. W. R. Wikoff, L. Liljas, R. L. Duda, H. Tsuruta, R. W. Hendrix, J. E. Johnson, *Science*, **2000**, *289*, 2129-2133.
4. (a) E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4433-4434; (b) G. Agam, A. Zilhka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 5214-5216.
5. (a) G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 567-568; (b) G. Schill, *Chem. Ber.*, **1967**, *100*, 2021-2037.
6. C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, *Chem. Commun.*, **1983**, 513-515.
7. C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5095-5098.
8. C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3043-3045.
9. B. L. Allwood, H. Shariari-Zavareh, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1064-1066.
10. 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. Engl.*, **1989**, *28*, 1396-1399.
11. (a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5303-5311; (b) F. Vögtle, S. Meir, R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1619-1622.
12. (a) D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 854-858; (b) D. Armspach, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Godi, C. P. Moore, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, T. J. Wear, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 33-55.
13. M. R. Sambrook, P. D. Beer, J. A. Wisner, R. L. Paul, A. R. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15364-15365.
14. P. D. Beer, A. S. Rothin, *Polyhedron*, **1989**, *9*, 1251-1252.

15. G.-J. M. Gunter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 12179-12180.
16. M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature*, **1994**, *367*, 720-722.
17. F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11014-11015.
18. C. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5717-5725.
19. B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2835-2838.
20. C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 582-584.
21. A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, **1998**, 723-724.
22. (a) C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3571-3573; (b) C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3376-3378.
23. M. E. Padilla-Tosta, O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4235-4239.
24. B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1895-1901.
25. D. J. Cárdenas, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2656-2664.
26. J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1131-1132.
27. P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1128-1130.
28. M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4810-4823.
29. D. B. Amabilino, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **1996**, 2441-2442.
30. M. Linke, N. Fujita, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 790-796.
31. K. Chichak, M. C. Walsh, N. R. Branda, *Chem. Commun.*, **2000**, 847-848; (b) M. J. Gunter, N. Bampos, K. D. Johnstone, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 166-173; (c) T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 870-873.
32. D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, J. Ramey, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1919-1922.

33. J. Wu, F. Fang, W.-Y. Lu, J.-L. Hou, C. Li, Z.-Q. Wu, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, Y.-H. Yu, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2897-2905.
34. S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 111-115.
35. A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399-9400.
36. M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 333-337.
37. C. L. Brown, U. Jonas, J. A. Preece, H. Ringsdorf, M. Seitz, J. F. Stoddart, *Langmuir*, **2000**, *16*, 1924-1930.
38. W.-Q. Deng, A. H. Flood, J. F. Stoddart, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15994-15995.
39. E. D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, J.-P. Sauvage, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4680-4683.
40. L. Flamigni, A. M. Talarico, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, N. Fujita, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2689-2699.
41. T. Da Ros, D. M. Guldi, A. F. Morales, D. A. Leigh, M. Prato, R. Turco, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 689-691.
42. (a) Z. Niu, H. W. Gibson, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6024-6046; (b) L. Fang, M. A. Olson, D. Benítez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 17-29.
43. (a) D. A. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1286-1290; (b) P. R. Ashton, V. Baldoni, V. Balzani, C. G. Claessens, A. Credi, H. D. A. Hoffmann, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. William, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1121-1130.

Bis-macrocyclique pentaporphyrinique assemblé par des liaisons Zn-N

Un bis-macrocycle pentaporphyrinique a été obtenu à partir de deux bis-porphyrines de zinc (II) et une tétra-pyridylporphyrine grâce à des interactions Zn(II)-N. A partir de ce bis-anneau la synthèse de caténanes a été envisagée.

1. Une bis-porphyrine oblique

1.1 Introduction

Dès le début des années 1980, les bis-porphyrines obliques ont été synthétisées et étudiées comme modèles de différents systèmes biologiques tels que ceux de la photosynthèse ou de l'hémoglobine.

Le premier exemple de cette famille de molécules est une molécule appelée porphyrine « pignon » (en anglais « gable porphyrin ») synthétisée en 1982 par le groupe de I. Tabushi.¹ Deux *meso*-tri-phényl-porphyrines de cobalt (II) sont liées en position *méta* d'un phényle. Cette bis-porphyrine a pour but l'étude de l'effet coopératif de la coordination de l'oxygène dans l'hémoglobine.

Depuis, de nombreux groupes se sont intéressés à la synthèse de bis-porphyrines et beaucoup d'exemples où les porphyrines sont reliées par différents « espaceurs » ont été décrits dans la littérature.

Au laboratoire, S. Chardon-Noblat a synthétisé une bis-porphyrine oblique où les deux porphyrines sont reliées *via* un espaceur rigide: la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (Figure 2.1).²

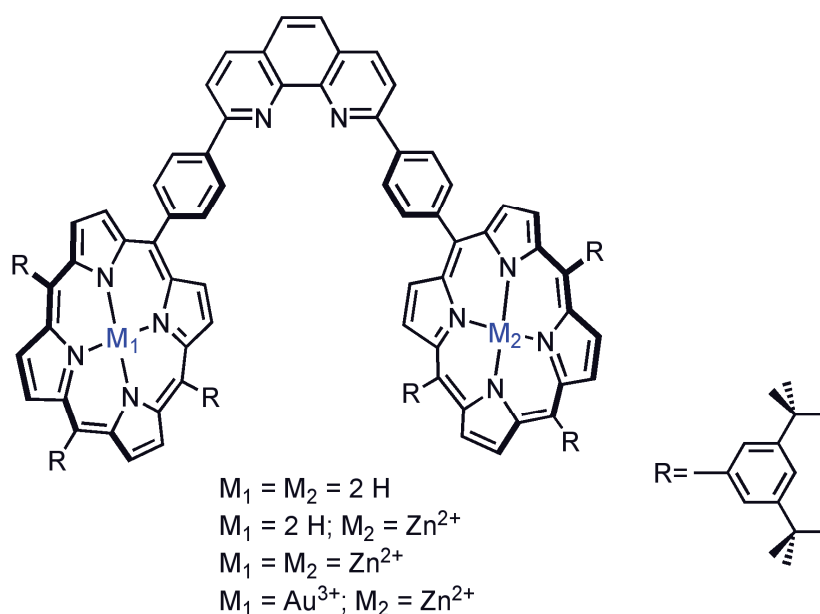


Figure 2.1. Structure chimique d'une bis-porphyrine oblique synthétisée au laboratoire.

Initialement, cette molécule ayant une géométrie semblable à l'une des sous-unités composant le centre réactionnel présent chez les bactéries pourpres (*Rhodospseudomonas viridis*), constitue un modèle de transfert d'énergie lorsque $M_1 = 2 \text{ H}$ et $M_2 = \text{Zn}^{2+}$.³ Par la suite, ce projet a été étendu à la synthèse d'une bis-porphyrine où $M_1 = \text{Au}^{3+}$ et $M_2 = \text{Zn}^{2+}$. Dans ce cas, c'est un transfert d'électron photoinduit de l'état excité de la porphyrine de zinc vers la porphyrine d'or qui est observé.⁴

Cette molécule s'avère également être très intéressante dans le cas où $M_1 = M_2 = \text{Zn}^{2+}$. Elle peut être une brique essentielle pour la construction d'assemblages obtenus grâce à des interactions non-covalentes du type Zn(II)-N et permet d'envisager des édifices plus complexes grâce à la présence du site chélatant dpp. C'est pourquoi la synthèse de cette molécule a été reprise et optimisée.

1.2 Synthèse

Trois différentes voies de synthèses ont été explorées afin de trouver un compromis entre le nombre d'étapes nécessaires et la quantité finale de bis-porphyrine de zinc **ZnP₂** pouvant être obtenue. Les différentes voies rétro-synthétiques envisagées sont représentées sur la Figure 2.2.

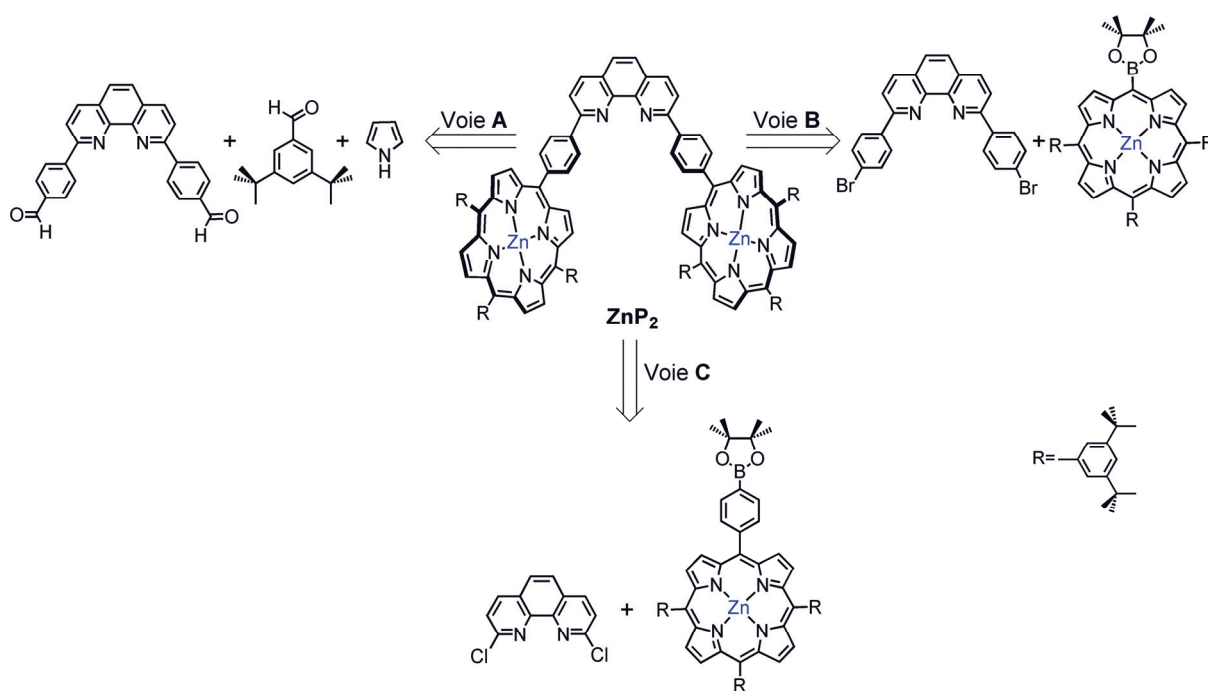


Figure 2.2. Schéma rétro-synthétique des trois voies de synthèse envisagées.

1.2.1 Synthèse de la bis-porphyrine ZnP_2 selon la voie A

La première voie décrite est celle qui avait été utilisée par S. Chardon-Noblat.² Elle est basée sur une double condensation de Rothmund⁵ selon les conditions de formation de porphyrines d'Adler.⁶ La condensation se fait à partir de la 2,9-bis(4-formylphényl)-1,10-phénanthroline (**1**), le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde et le pyrrole (Figure 2.3). Ce chemin réactionnel semble simple puisqu'une seule étape est nécessaire à partir de **1** pour obtenir ZnP_2 .

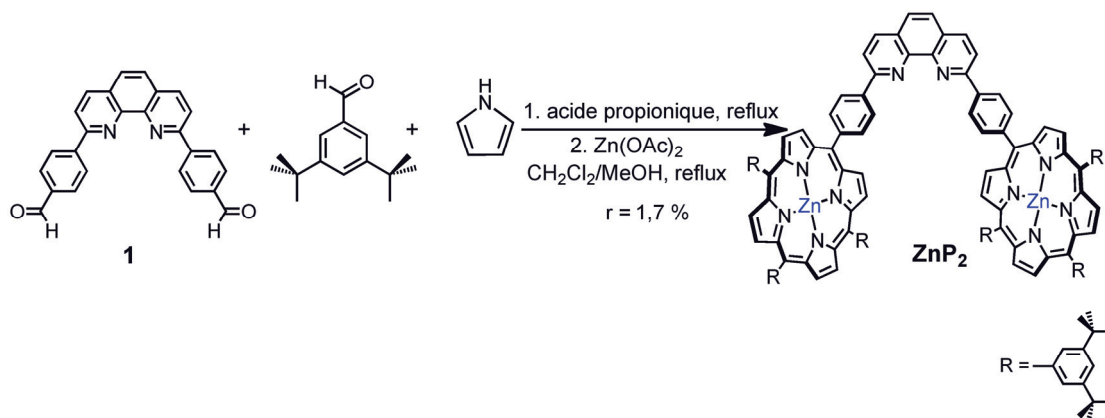


Figure 2.3. Voie de synthèse A.

Le composé de départ **1** était disponible au laboratoire. Il a été obtenu en deux étapes selon la littérature.⁷ Une double substitution nucléophile aromatique est effectuée en position 2,9 d'une 1,10-phénanthroline par réaction avec le *para*-(5,5-diméthyl-1,3-dioxan-2-yl)lithiobenzène, réactif préparé au préalable. Puis une hydrolyse acide des acétals permet l'obtention de **1**.

1 est mis en réaction avec le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde et le pyrrole, dans des proportions respectives de 1 :24 :25, à reflux dans l'acide propionique pendant 16 heures.

Dans les conditions de synthèse de porphyrines selon Adler, le rendement de formation d'une porphyrine où les quatre positions *meso* portent le même substituant ne dépasse pas les 20 %. Dans le cas présent, il s'agit de la préparation d'une porphyrine A₃B nécessitant la condensation entre le pyrrole et deux aldéhydes différents. Ainsi, de nombreux produits secondaires ont été formés comme le montre la chromatographie sur couche mince (CCM) sur la Figure 2.4. C'est pourquoi de nombreuses chromatographies et recristallisations ont été nécessaires avant d'isoler la bis-porphyrine base libre désirée avec un rendement de 1,7 %. Une double métallation avec l'acétate de zinc conduit finalement à **ZnP₂**. Cette deuxième étape est quantitative.

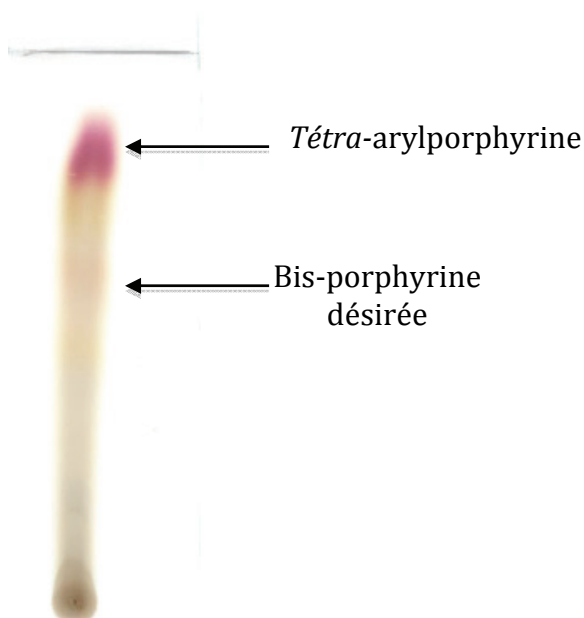


Figure 2.4. CCM du brut de réaction.

Finalement, à cause de la faible quantité de **ZnP₂** obtenue (45 mg à partir de 500 mg de **1**) et des multiples étapes de purification nécessaires, d'autres voies de synthèse ont été explorées.

1.2.2 Synthèse de la bis-porphyrine selon la voie **B**

Cette nouvelle voie est basée sur un double couplage de Suzuki entre la 2,9-bis(4-bromophényl)-1,10-phénanthroline (**9**) et une porphyrine portant une fonction ester boronique en position *meso* (**8**). Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure 2.5.

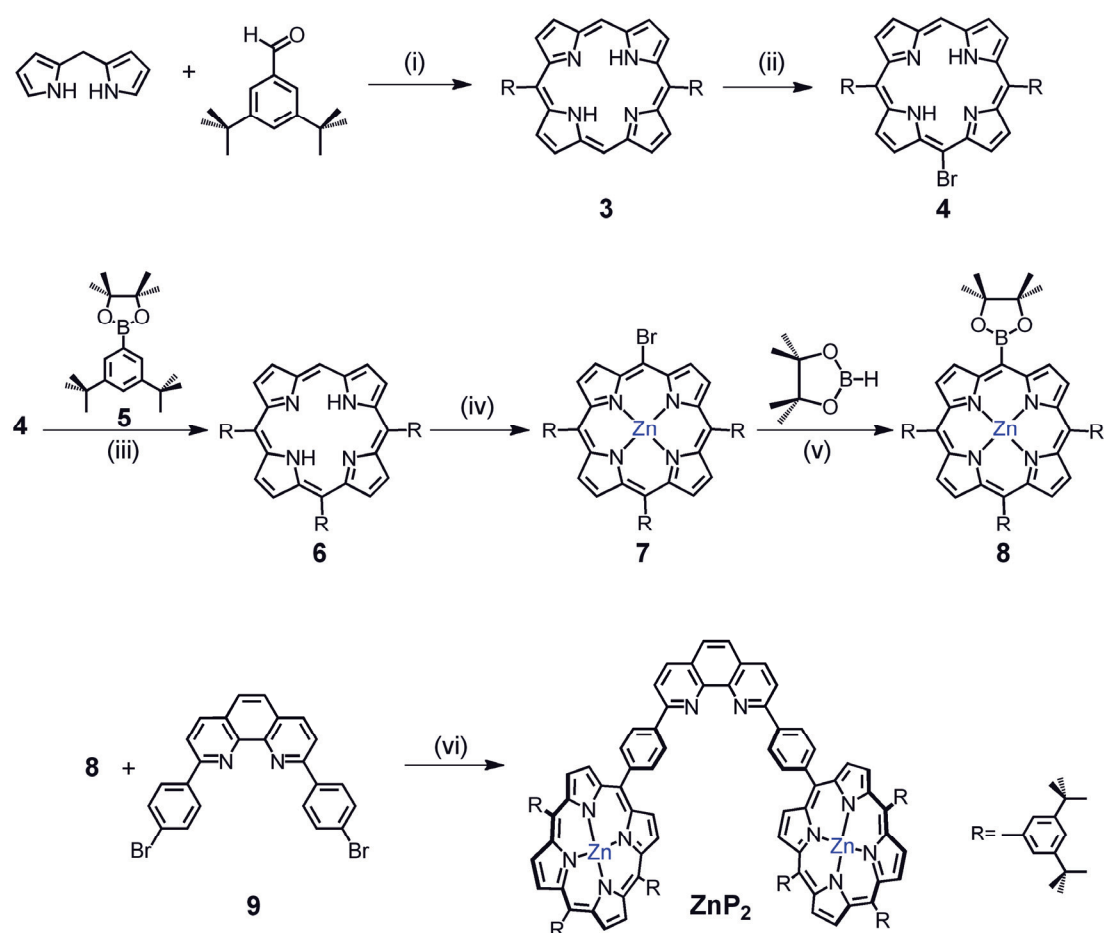


Figure 2.5. Voie de synthèse **B**.

Conditions réactionnelles : (i) TFA, CH₂Cl₂, t.a., 3 h, puis DDQ, CH₂Cl₂, t.a., 1 h, 45 %; (ii) 0,9 éq. N-bromosuccinimide (NBS), pyridine, CH₂Cl₂, 0°C, 10 min, 55 %; (iii) Pd₂(dba)₃, PPh₃, Ba(OH)₂·8H₂O, H₂O, 1,2-diméthoxyéthane (DME), 80°C, 16 h, 50 %; (iv) NBS, CH₂Cl₂, 0°C, 1 h, puis Zn(OAc)₂·2H₂O, CH₂Cl₂/MeOH, reflux, 95 %; (v) Pd(PPh₃)₂Cl₂, Et₃N, 1,2-dichloroéthane, reflux, 2 h, 45 %; (vi) Pd(PPh₃)₄, Ba(OH)₂·8H₂O, H₂O, DME, 80°C, 16 h, 53 %.

Une synthèse multi-étape conduit à la porphyrine **8**. La première étape consiste en la condensation d'après la méthode de Lindsey⁸ du 2,2'-dipyrrrométhane avec le 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde catalysée par l'acide trifluoroacétique (TFA). La porphyrine **3** est convertie en **6** en deux étapes selon une méthode décrite par F. Odobel et *coll.*⁹ Une étape de bromation à l'aide du N-bromosuccinimide (NBS) conduit à **4** avec un rendement de 55 %. A cette étape, de nombreuses chromatographies sont nécessaires pour isoler **4** des produits secondaires non-bromés (**3**) et di-bromés également formés. Puis un couplage de Suzuki de **4** avec l'ester 3,5-di(*tert*-butyl)phényl-pinacolboronique **5** conduit à la porphyrine **6** avec 50 % de rendement. Lors de la purification, un des produits secondaires isolé est **3**, cela signifie que lors de la réaction une partie de **4** perd sa fonction bromo. Il est à noter que l'ester boronique **5** a été synthétisé selon les conditions de Miyaura¹⁰ par couplage du 1-bromo-3,5-di-*tert*-butylbenzène avec le bis-(pinacolato)-diborane.

La dernière position *meso* libre subit ensuite une bromation, toujours en présence de NBS. Puis la métallation avec Zn(OAc)₂.2H₂O dans un mélange de solvant CH₂Cl₂/MeOH mène à la bromoporphyrine de zinc (II) **7**. Un rendement global de 95 % est obtenu sur ces deux étapes. La fonction bromo est convertie en fonction ester boronique par une réaction de couplage avec le pinacolborane selon les conditions générales développées par Y. Matsuda¹¹ et appliquées aux porphyrines par le groupe de M. Therien.¹² La porphyrine **8** nécessaire pour l'étape finale de couplage est obtenue avec 45 % de rendement.

La 2,9-bis(4-bromophényl)-1,10-phénanthroline (**9**) est obtenue par deux mono-substitutions successives, selon une méthode mise au point au laboratoire.¹³ Un stock de ce produit était disponible au laboratoire.

Finalement, un double couplage C-C de Suzuki entre **9** et deux équivalents de **8** permet d'isoler **ZnP₂** avec 53 % de rendement.

Cette voie permet d'obtenir des intermédiaires avec des rendements raisonnables mais dont les purifications sont souvent délicates. De plus, le grand nombre d'étapes mises en jeu ne permet pas un rendement global nettement supérieur à celui de la voie **A** ($r_{\text{global}} = 3\%$). C'est pourquoi une troisième voie a été envisagée.

1.2.3 Synthèse de la bis-porphyrine selon la voie C

La dernière étape de cette dernière stratégie repose sur un double couplage C-C entre la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline (**14**) et une porphyrine fonctionnalisée par un ester boronique (**11**). La différence résulte dans le fait que l'ester boronique n'est pas en position *meso* de la porphyrine mais en *para* du phényle en position *meso* de la porphyrine. Le schéma réactionnel est décrit sur la Figure 2.6.

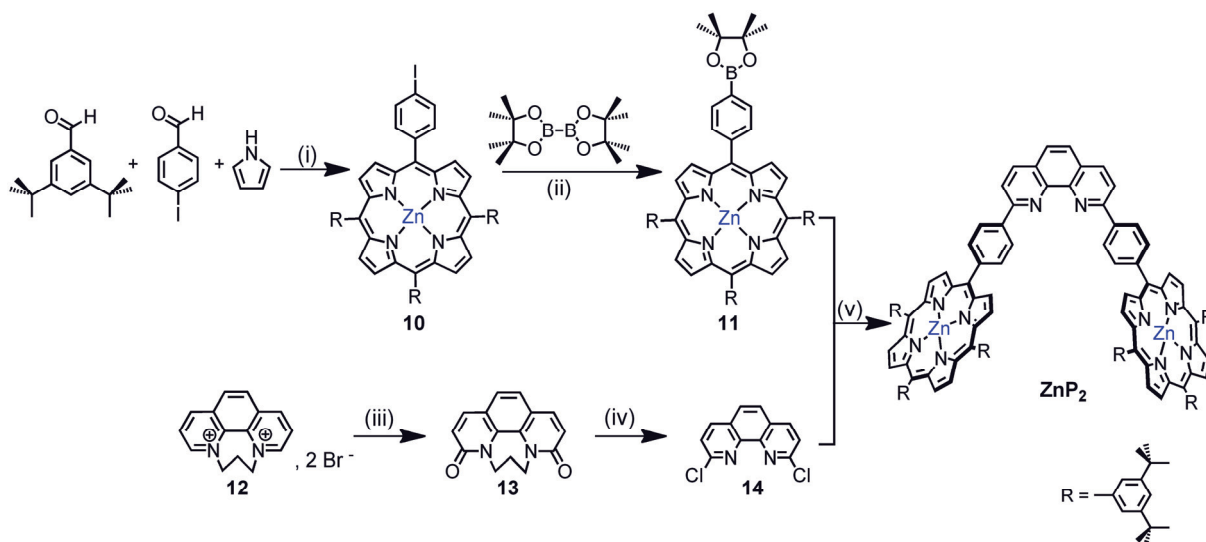


Figure 2.6. Voie de synthèse C.

Conditions réactionnelles : (i) Acide propionique, reflux, 6 h, puis Zn(OAc)₂, CH₂Cl₂/MeOH, reflux, 1 h, 12 %; (ii) PdCl₂(dppf), KOAc, dioxane, 85°C, 30-50 %; (iii) K₃Fe(CN)₆, NaOH, H₂O, 2-5°C, 35 %; (iv) PCl₅, POCl₃, 110°C, 88 %; (v) Pd(PPh₃)₄, Ba(OH)₂·8 H₂O, DME, 85°C, 65 %.

La porphyrine **10** est obtenue en une étape à partir de pyrrole, de 3,5-di-*tert*-butylbenzaldéhyde et de 4-iodobenzaldéhyde selon une réaction de condensation d'Adler.¹⁴ Au brut de réaction est ajouté de l'acétate de zinc afin de métaller les différentes porphyrines formées. Après chromatographies et recristallisations, **10** est isolé avec un rendement d'environ 10 %. Certes le rendement paraît faible mais il est meilleur comparé à celui obtenu dans les conditions de Lindsey¹⁵, et des quantités importantes de porphyrines peuvent être obtenues (500 mg de **10** obtenu à partir de 1,1 g de 4-iodobenzaldéhyde). La deuxième étape consiste en un couplage de Miyaura¹⁰ avec le bis-(pinacolato)-diborane. Selon le suivi CCM, la réaction semble quasi-quantitative, cependant à cause de l'instabilité des fonctions boroniques sur les supports chromatographiques, **11** n'a pu être isolé qu'avec un rendement moyen (entre 30 et 50

%).

La 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline **14** est synthétisée en trois étapes à partir de la 1,10-phénanthroline monohydrate comme décrit dans la littérature.¹⁶

Seules les deux dernières étapes ont été reproduites. Les azotes de la 1,10-phénanthroline monohydrate (**12**) sont protégés par une chaîne propylène avant d'oxyder les positions 2 et 9 en présence de $K_3Fe(CN)_6$ afin d'obtenir **13**. Ces positions sont finalement chlorées grâce à un mélange $POCl_3/PCl_5$ pour obtenir **14**. Cette même étape déprotège les azotes de la phénanthroline. Ces réactions sont très intéressantes puisqu'elles peuvent être conduites sur des grandes quantités (7,6 g de phénanthroline protégée).

Finalement deux équivalents de la porphyrine **11** sont couplés avec la phénanthroline **14** dans les conditions de Suzuki. **ZnP₂** est purifié et isolé avec un bon rendement de 65 %.

Cette voie est la plus intéressante car c'est celle qui permet d'avoir le rendement global le plus élevé ($r = 4\%$ sans compter la formation de **14**). Elle permet aussi de trouver un bon compromis entre le nombre d'étapes à réaliser, la capacité à pouvoir purifier les intermédiaires plus ou moins aisément et la quantité finale de **ZnP₂** obtenue.

2. Un assemblage pentaporphyrinique non-covalent

2.1 Introduction

En 2003, **ZnP₂** a été utilisé pour édifier un macrocycle tris-porphyrinique non-covalent grâce à des liaisons Zn-N.¹⁷

La structure cristallographique de **ZnP₂** a montré que la distance Zn-Zn séparant les deux unités porphyriniques est de 13,5 Å. Ces données cristallographiques ont prouvé une bonne complémentarité en terme de distance entre **ZnP₂** et la *meso*-5,10-bis(4'-pyridyl)-15,20-diphénylporphyrine (**4'-cisDPyP**) pour laquelle la distance N-N des deux groupements pyridyles est de 10,7 Å.

Les deux porphyrines sont reliées par la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline qui impose un angle de 60° entre les porphyrines. Comme les pyridines coordinent les porphyrines perpendiculairement, une complémentarité angulaire parfaite entre les deux composants implique que les axes de rotations contenant les deux pyridines forment un

angle de 120°. Ici elles forment un angle de 90°. L'importance de ce facteur géométrique sera démontrée plus en détail dans le Chapitre 3.

Néanmoins, il a été démontré expérimentalement qu'en solution le macrocycle **ZnP₂·(4'-cisDPyP)** est obtenu quantitativement à partir d'un mélange équimolaire de **ZnP₂** et de **4'-cisDPyP** (Figure 2.7).

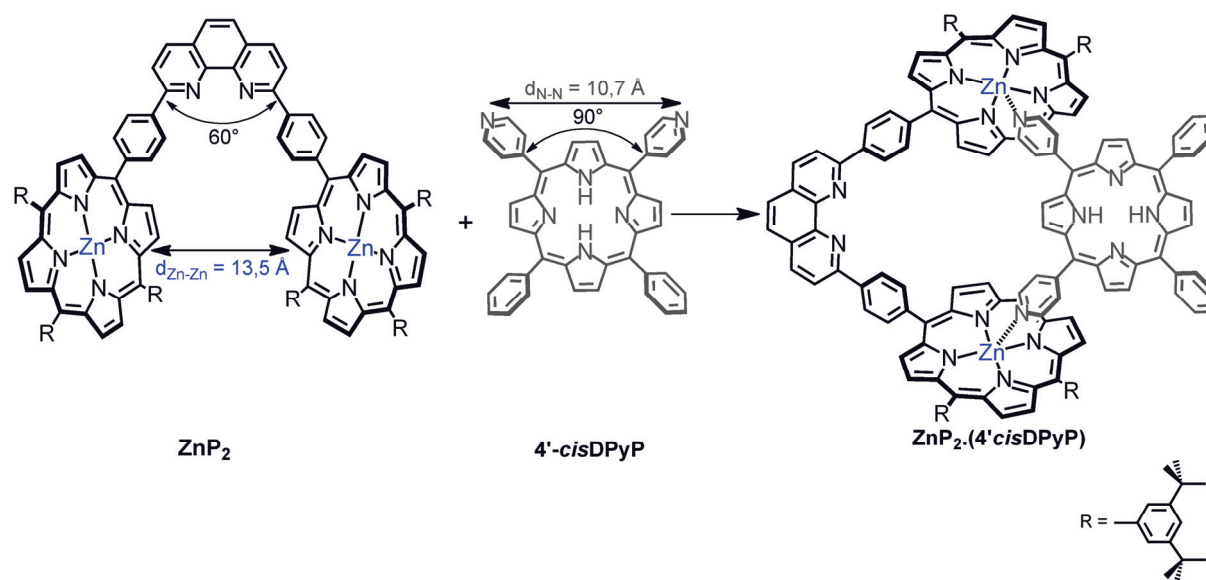


Figure 2.7. Macrocycle non-covalent assemblé par des liaisons Zn-N.

La valeur de la constante de stabilité, déterminée par spectroscopie d'absorption et d'émission, est de $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$. Elle montre la remarquable stabilité de cet édifice qui est due à la bonne complémentarité géométrique des deux sous-unités en interaction. La structure aux rayons X de l'assemblage a permis de montrer que la distance Zn-Zn (13,8 Å) était légèrement supérieure dans l'assemblage par rapport à **ZnP₂** libre (13,5 Å) ce qui prouve que la libre rotation autour des liaisons C-C (phen-phényle-porphyrine) autorise des optimisations angulaires.

Cet exemple montre la possibilité de former quantitativement des assemblages stables de grande taille par coordination de fragments porphyriniques. La formation d'un bis-macrocycle est envisageable si l'unité **4'-cisDPyP** est remplacée par un composé comportant quatre fonctions pyridyles, comme la 5,10,15,20-tétra(4'-pyridyl)porphyrine (**TPyP**).

2.2 Synthèse et caractérisation du bis-macrocycle non-covalent

Le bis-macrocycle $(\text{ZnP}_2)_2\cdot(\text{TPyP})$ est obtenu en une étape à partir de ZnP_2 et de TPyP grâce à quatre interactions Zn(II)-pyridine, suivant le principe réactionnel représenté sur la Figure 2.8. La synthèse de ZnP_2 est décrite dans le paragraphe 1.2 et le réactif TPyP est un produit commercial qui a nécessité une purification par chromatographie avant d'être utilisé.

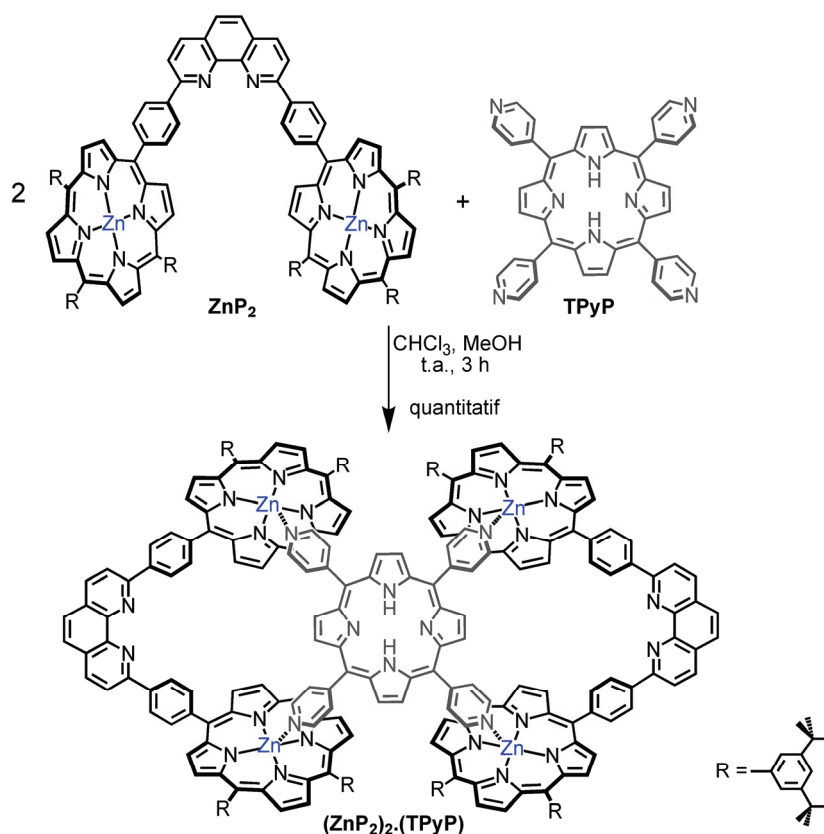


Figure 2.8. Schéma de synthèse du bis-macrocycle pentaporphyrinique.

Une solution de TPyP (1 éq.) dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ est ajoutée à une solution de ZnP_2 (2 éq.) dans CHCl_3 ($C = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$). Après évaporation des solvants, le bis-macrocycle $(\text{ZnP}_2)_2\cdot(\text{TPyP})$ a été obtenu quantitativement. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse (ES-MS) et par RMN ^1H , incluant des expériences COSY, ROESY et DOSY.

La DOSY démontre qu'un seul produit de complexation est obtenu en solution ayant un coefficient de diffusion de $320 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Les spectres RMN ^1H des constituants ZnP_2 et TPyP ainsi que de l'assemblage $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$ sont donnés sur la Figure 2.9.

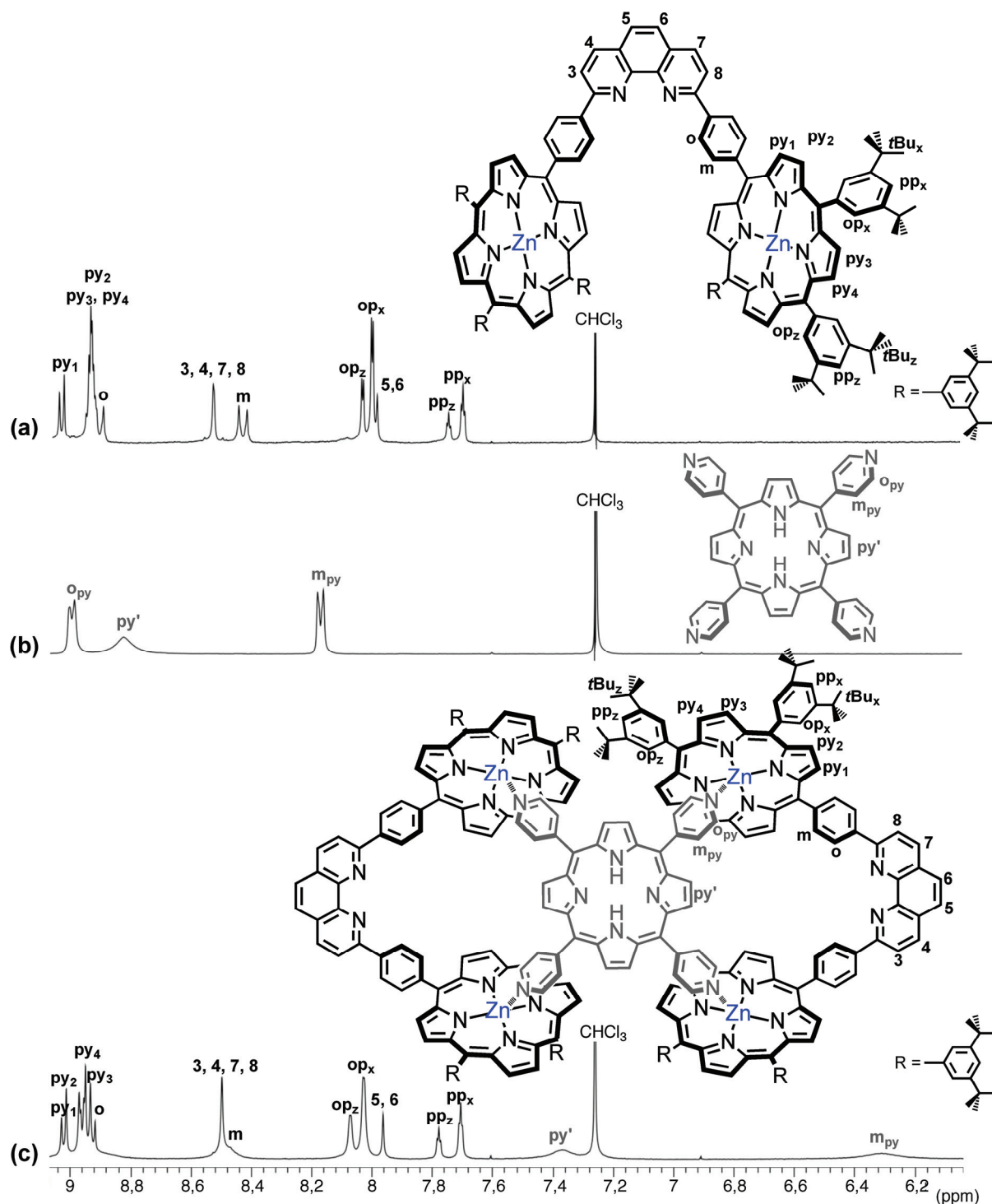


Figure 2.9. Spectres RMN ^1H partiels de (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): (a) ZnP_2 , (b) TPyP et (c) $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$.

Les protons des pyridines de TPyP , m_{py} et o_{py} , sont fortement blindés quand ils se trouvent dans l'assemblage $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$ (de -1,86 et -5,51 ppm respectivement par

rapport à **TPyP** libre) car ils se situent dans le courant de cycle des porphyrines de zinc. Ces signaux sont très larges. Dans le cas du macrocycle **ZnP₂.(4'-cisDPyP)** les signaux de ces protons étaient également larges. Il avait été prouvé que c'est parce que **4'-cisDPyP** participait dans l'assemblage à un équilibre de dissociation rapide à l'échelle de la RMN.¹⁷ Nous pouvons supposer que le même phénomène a lieu dans le bis-macrocycle. Une diffusion lente de toluène dans une solution de **(ZnP₂)₂.(TPyP)** dans le chloroforme a permis d'obtenir des monocristaux de l'édifice non-covalent.

2.3 Structure obtenue par diffraction de rayons X

La structure obtenue par diffraction de rayons X a été résolue par le Prof. Kari Rissanen (University of Jyväskylä, Finlande).

Elle montre la formation du bis-macrocycle à l'état solide (Figure 2.10).

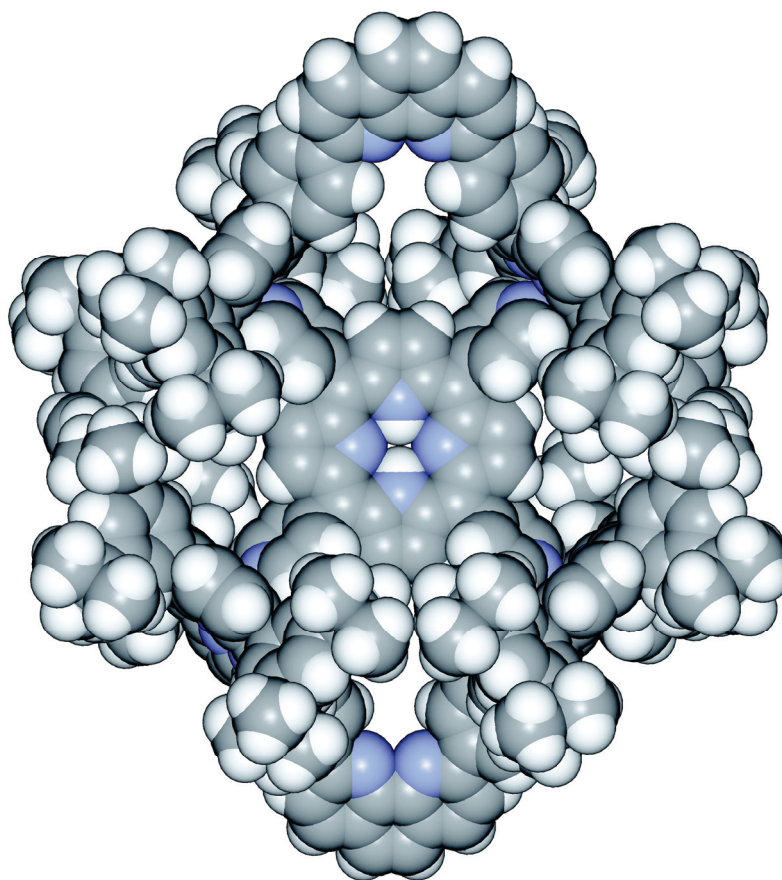


Figure 2.10. Structure cristallographique du bis-macrocycle (les molécules de solvants sont omises pour des raisons de clarté).

Les groupements 3,5-di-*tert*-butylphényles empêchant d'avoir une bonne vision de la structure, ils ont été omis pour des raisons de clarté sur la Figure 2.11.

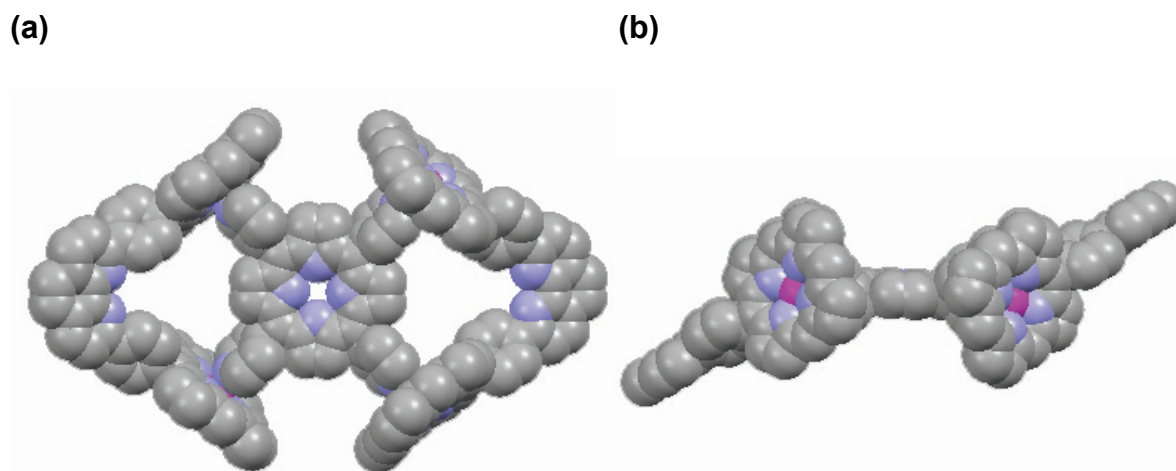


Figure 2.11. Structure cristallographique du bis-macrocycle où les groupements 3,5-di-*tert*-butylphényles, les hydrogènes et les molécules de solvants sont omis pour des raisons de clarté; (a) une vue où **TPyP** est dans le plan de la feuille, (b) une vue où **TPyP** est perpendiculaire au plan de la feuille.

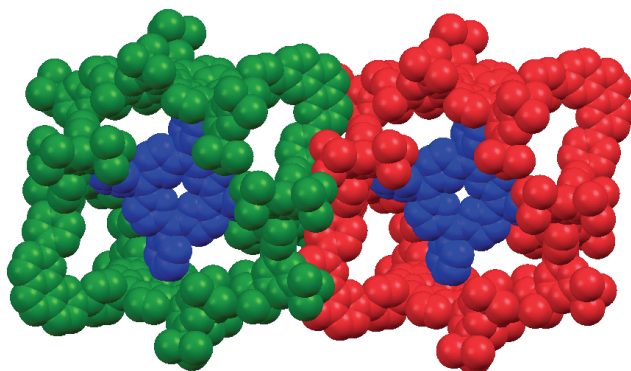
L'assemblage cristallise dans un réseau monoclinique selon un groupe d'espace $C2/c$.

Les distances entre les atomes de zinc de **ZnP₂** et les atomes d'azote des pyridyles de **TPyP** sont normales (2,15 Å). Les atomes de zinc pointent légèrement en dehors du plan des porphyrines en adoptant une géométrie pyramide à base carrée légèrement déformée. La porphyrine centrale **TPyP** ne subit aucune déformation. La distance entre deux zincs de la même bis-porphyrine **ZnP₂** est de 14,2 Å alors qu'elle n'est que de 13,5 Å pour **ZnP₂** libre et l'angle séparant les porphyrines est de 62,2°. **ZnP₂** subit des déformations pour optimiser la géométrie de l'assemblage **(ZnP₂)₂.(TPyP)**. De plus, la distance Zn-Zn est plus grande dans **(ZnP₂)₂.(TPyP)** que dans **ZnP₂.(4'-cisDPyP)** à cause de la répulsion stérique entre les groupements *tert*-butyles des phényles de deux porphyrines qui se font faces. Cette répulsion se constate également par les deux phénanthrolines des bis-porphyrines qui sont inclinées de part et d'autre du plan de la porphyrine centrale **TPyP** (Figure 2.11). En effet, à cause des gênes stériques, ces trois éléments ne sont pas coplanaires comme attendu.

Une maille contient deux bis-macrocycles. Les deux bis-macrocycles interagissent côte à côte *via* des interactions CH- π entre une phénanthroline d'une bis-porphyrine d'un

assemblage avec les hydrogènes des *tert*-butyles des phényles d'une bis-porphyrine de l'assemblage adjacent (Figure 2.12 (a)). Elles sont en contact l'une au-dessus de l'autre par des interactions de Van der Waals entre les *tert*-butyles des phényles des bis-porphyrines qui se superposent (Figure 2.12 (b)).

(a)



(b)

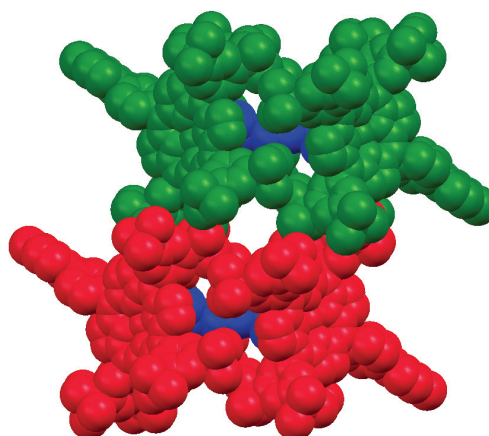


Figure 2.12. Enchevêtrement des bis-macrocycles: (a) horizontalement, (b) verticalement. Les hydrogènes et les molécules de solvants sont omis pour des raisons de clarté. La porphyrine centrale **TPyP** est représentée en bleu.

2.4 Etudes physico-chimiques

Des études physico-chimiques ont été réalisées sur l'assemblage afin de déterminer sa constante de stabilité et afin de vérifier s'il présente des propriétés de transfert d'énergie. Ces études ont été menées par Lucia Flamigni et Barbara Ventura (ISO CNR, Bologne, Italie).

2.4.1 Constante de stabilité

J'ai pu passer deux semaines au laboratoire du Prof. Flamigni afin de réaliser des études préliminaires pour déterminer la constante de stabilité de l'édifice par des titrages par spectroscopie UV-visible et de fluorescence. La méthode utilisée pour déterminer la

constante de stabilité est celle spécifique aux assemblages multiporphyriniques décrite par L. Flamigni et *al.*¹⁸

Les études ont été poursuivies après mon départ et ont mené aux conclusions suivantes: une première constante d'association, correspondant à la complexation d'une bis-porphyrine **ZnP₂** à **TPyP**, de l'ordre de $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ a été calculée. Une stœchiométrie de 2:1 a été déterminée par la méthode « Job plot ». De plus, pendant les différents dosages par spectroscopie d'absorption ou d'émission, il a pu être démontré que les deux **ZnP₂** se coordinaient simultanément à **TPyP**. C'est pourquoi la deuxième constante d'association est estimée du même ordre de grandeur que la première et donc une constante globale de l'ordre de 10^{14} M^{-2} a été déduite.

2.4.2 Processus photo-induit dans le complexe

Quelques années plus tôt des études physico-chimiques sur le macrocycle **ZnP₂.(4' cisDPyP)** ont montré un transfert d'énergie efficace de l'état excité de la porphyrine de zinc (II) de **ZnP₂** vers la porphyrine base libre **4' cisDPyP**.¹⁷ L'émission de la porphyrine est piégée alors que la fluorescence de la porphyrine base libre est exaltée. Un tel comportement était attendu pour le bis-macrocycle **(ZnP₂)₂.(TPyP)**. En réalité un piégeage de la luminescence des porphyrines de zinc de **ZnP₂** est effectivement constaté mais aucune exaltation de la fluorescence de la porphyrine base libre **TPyP**.

Ceci est un comportement inhabituel pour ce genre de couple typiquement donneur-accepteur d'énergie. Quelques rares cas similaires, tous impliquant la porphyrine base libre **TPyP** comme accepteur d'énergie, ont été rapportés, mais aucune explication n'a vraiment été donnée.¹⁹

L. Flamigni et B. Ventura se sont lancées dans la compréhension de ce phénomène grâce à des expériences de spectroscopies résolues en temps.

Les différents processus photo-induits pouvant avoir lieu sont représentés sur la Figure 2.13. Il a été démontré qu'après excitation de la porphyrine de zinc, un transfert d'énergie vers la porphyrine base libre a bien lieu (80 %) (1) ainsi que, dans une moindre mesure, d'un transfert d'électron LUMO-LUMO de ***ZnP₂** vers **TPyP** (10-20 %) (2). Suite au transfert d'énergie, l'état excité de ***TPyP** peut se comporter comme un

accepteur d'électron vis à vis de ZnP_2 à l'état fondamental pour donner un état à charges séparées (3).

Ce comportement s'explique par le diagramme des niveaux énergétiques représenté sur la Figure 2.13.

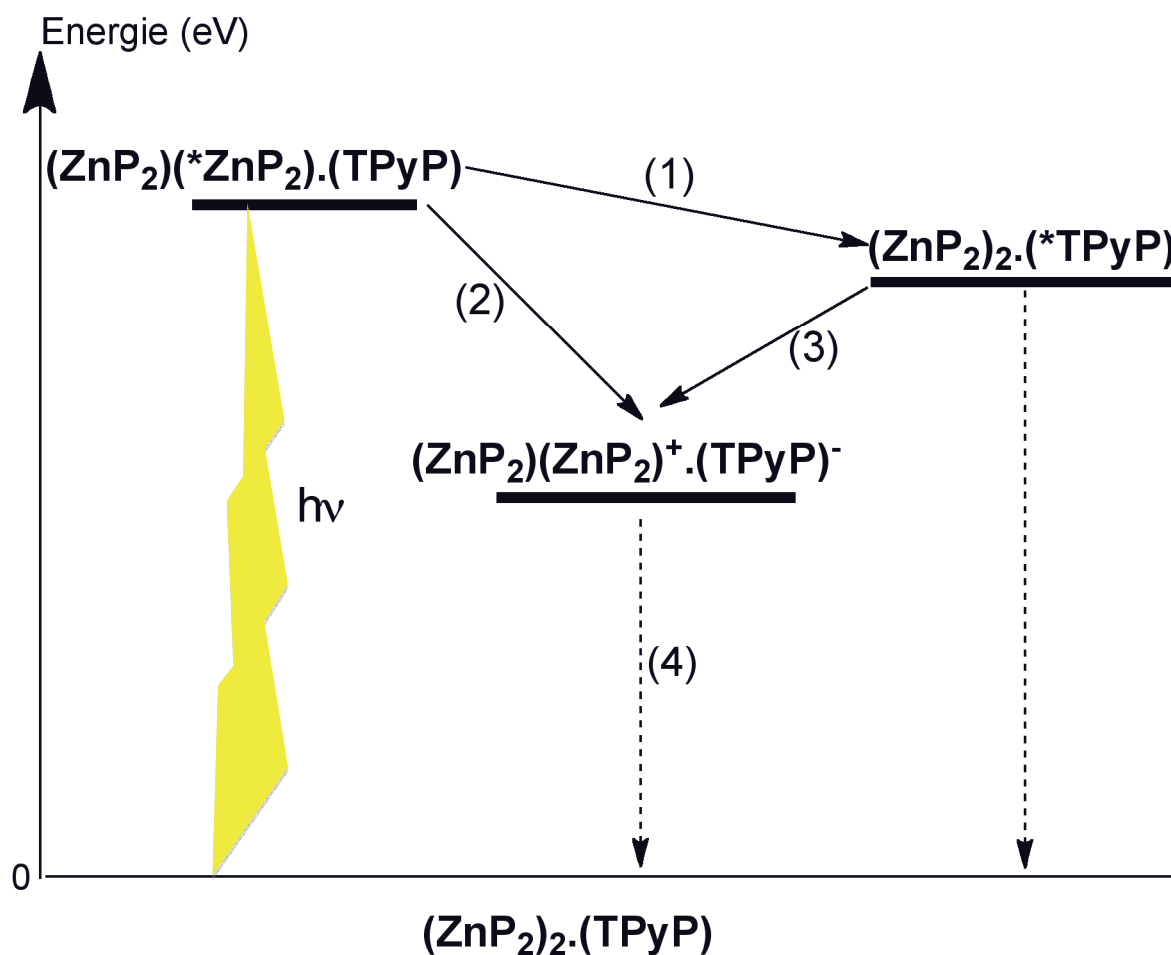


Figure 2.13. Diagramme des niveaux énergétiques représentant les processus photo-induits qui peuvent avoir lieu; (1) transfert d'énergie de l'état excité $^*\text{ZnP}_2$ vers TPyP ($k_1 = 8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), (2) transfert d'électron de $^*\text{ZnP}_2$ vers TPyP ($k_2 = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$), (3) transfert d'électron de ZnP_2 vers $^*\text{TPyP}$ ($k_3 = 6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), (4) recombinaison des charges ($k_4 = 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

3. Conclusion

La synthèse d'une bis-porphyrine de zinc où les deux porphyrines sont liées *via* une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline a été optimisée. Les nouvelles voies explorées mettent en jeu des couplages de Suzuki pour la formation de liaisons C-C. Finalement, la meilleure

stratégie semble être celle reposant sur une double réaction de couplage selon Suzuki entre la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline et une porphyrine de zinc (II) fonctionnalisée en position *meso* par un phénylborolane.

La bis-porphyrine a pu être utilisée pour la construction d'un bis-macrocycle pentaporphyrinique non-covalent formé grâce à quatre interactions Zn-pyridine. Le bis-macrocycle a été formé quantitativement. Des études physico-chimiques en solution ont montré la grande stabilité de l'édifice et la formation inattendue d'un état à charges séparées (ZnP_2)⁺.(TPYP)⁻. A l'état solide, la formation du bis-anneau a été confirmée par la structure cristalline obtenue.

ZnP₂ est fonctionnalisé par une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) qui, en plus d'être un « espaceur » de choix pour fixer la distance Zn-Zn, est également une unité chélatante qui permet de coordiner des métaux de transition. Ainsi l'assemblage pentaporphyrinique obtenu contient deux sites dpp et, par effet *template* du cuivre (I), peut constituer un précurseur de choix pour la synthèse de caténanes.

1. I. Tabushi, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2901-2902.
2. S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 5123-5132.
3. S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, P. Mathis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 593-594.
4. (a) V. Heitz, S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 197-198; (b) A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5940-5946.
5. P. Rothermund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 2010-2011.
6. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476.
7. M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, S. Encinas, F. Barigelletti, L. Flamigni, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11834-11844.
8. J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Shreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969-4970.
9. F. Odobel, S. Suresh, E. Blart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. Le Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Häupl, S. Wallin, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3027-3046.
10. T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
11. M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 6458-6459.
12. A. G. Hyslop, M. A. Kellett, P. M. Iovine, M. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12676-12677.
13. C. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5717-5725.
14. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476.
15. N. Solladié, M. Gross, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 3359-3362.
16. (a) J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7584-7594; (b) J. E. Dickeson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.*, **1970**, *23*, 1023-1027.

17. E. Iengo, E. Zangrando, E. Alessio, J.-C. Chambron, V. Heitz, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5879-5887.
18. L. Flamigni, A. M. Talarico, B. Ventura, *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2003**, *7*, 318-327.
19. (a) A. V. Chernook, U. Rempel, C. Von Borczyskowski, A. M. Shulga, E. I. Zenkevich, *Chem. Phys. Lett*, **1996**, *254*, 229-241; (b) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1096-1099.

Caténanes porphyriniques non-covalents assemblés par des liaisons Zn-N

L'ensemble des [2]caténanes construits par coordination d'un ligand ditopique azoté à une bis-porphyrine de zinc (II) a été présenté en introduction générale. Le but de ce chapitre est la synthèse de caténanes multiporphyriniques en utilisant l'effet de matrice du cuivre (I) pour assembler les précurseurs acycliques et les interactions Zn(II)-N pour les cycliser.

1. Introduction et stratégie

1.1 Introduction

Au laboratoire, deux stratégies de synthèse de caténanes ont été développées et généralisées (Figure 3.1).¹

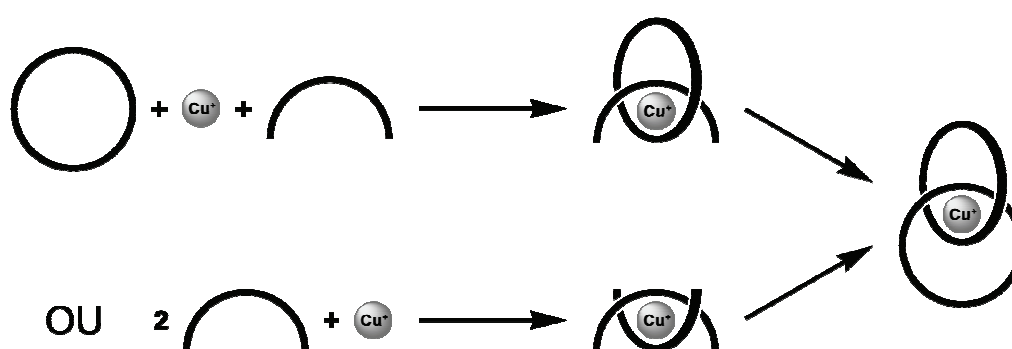


Figure 3.1. Stratégies de synthèse de [2]caténane au laboratoire.

La première stratégie consiste à enfiler un fragment chélatant dans un macrocycle grâce à l'effet de matrice du cuivre (I). Un anneau est déjà formé, le deuxième est obtenu grâce à une réaction de cyclisation reliant les deux extrémités du fragment chélatant.

La deuxième stratégie repose sur la coordination du cuivre (I) à deux précurseurs acycliques puis une double réaction de cyclisation est nécessaire afin de former les deux anneaux entrelacés.

Les réactions de cyclisation les plus documentées sont celles menant à la formation de liaisons covalentes non réversibles. Les réactions de cyclisation sous contrôle thermodynamique menant à des liaisons réversibles covalentes sont moins répandues. Quelques rares exemples décrivant la formation d'imines ont été publiés.² Une autre manière de cycliser sous contrôle thermodynamique est de faire intervenir des liaisons de coordination labiles.³ Par exemple, si les précurseurs acycliques sont fonctionnalisés par des porphyrines de zinc (II), la coordination axiale de ces dernières peut être mise à profit pour la formation d'anneaux.⁴

1.2 Stratégies de synthèse de caténanes non-covalents

Dans le Chapitre 1, nous avons mentionné que le chélate dpp forme avec le cuivre (I) un complexe pseudo-tétraédrique très stable. Le cuivre (I) permet de préorganiser deux ligands **ZnP₂** grâce aux interactions Cu(I)-phénanthroline. De plus, au Chapitre 2, nous avons vu que **ZnP₂** forme un macrocycle remarquablement stable avec **4'-cisDPyP** grâce à des interactions Zn(II)-pyridine. Ainsi, il est envisageable de former quantitativement un [2]caténane sous contrôle thermodynamique, en deux étapes, en combinant les interactions Cu(I)-N et Zn(II)-N. Le principe est schématisé sur la Figure 3.2 (a).

Le bis-macrocycle **(ZnP₂)₂.(TPyP)** comporte deux sites dpp. Par effet *template* du cuivre (I), deux fragments chélatants peuvent être enfilés dans le bis-macrocycle, puis cyclisés par des interactions Zn(II)-N. Un dimère de [2]caténane devrait être obtenu en deux étapes sous contrôle thermodynamique. Le schéma de principe est représenté sur la Figure 3.2 (b).

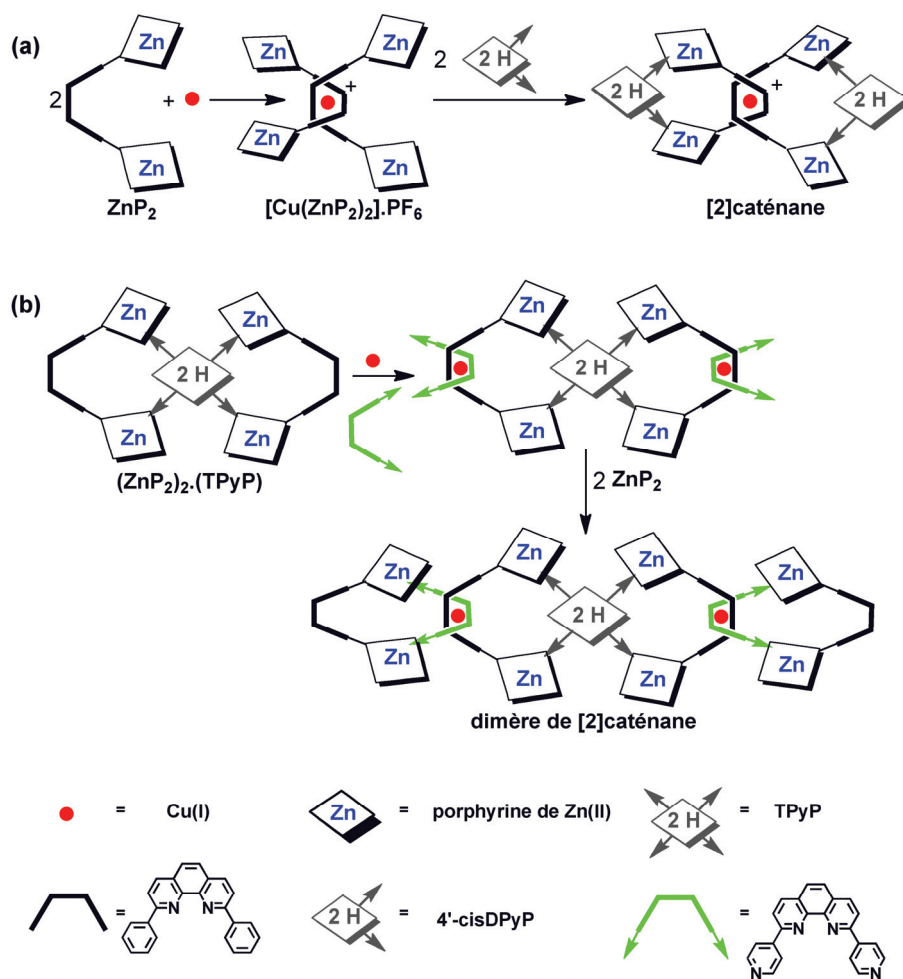


Figure 3.2. Stratégies de synthèse de caténanes porphyriniques non-covalents sous contrôle thermodynamique: (a) un [2]caténane, (b) un dimère de [2]caténane.

2. Premiers essais de synthèse de caténanes assemblés par des liaisons de coordination

2.1 Essai de synthèse d'un [2]caténane de coordination

Des essais de synthèse d'un [2]caténane à partir de ZnP_2 , $4'\text{-cisDPyP}$ et de cuivre (I) ont été réalisés.

En 1992, au laboratoire, deux complexes de cuivre (I) de bis-porphyrines ont été synthétisés pour leurs propriétés photo-physiques. Le premier est un complexe symétrique obtenu avec la bis-porphyrine d'or (III) ($M_1 = M_2 = \text{Au}^{3+}$), le second est

dissymétrique et est obtenu avec une bis-porphyrine hétérométallique où $M_1 = Au^{3+}$ et $M_2 = Zn^{2+}$.⁵

Nous avons synthétisé le complexe où $M_1 = M_2 = Zn^{2+}$. Une solution de $[Cu(CH_3CN)_4].PF_6$ (1 éq.) dans l'acétonitrile est ajoutée à une solution de **ZnP₂** (2 éq.) dans le dichlorométhane. Le mélange est agité sous argon à température ambiante. Après évaporation des solvants **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** est obtenu quantitativement (Figure 3.3).

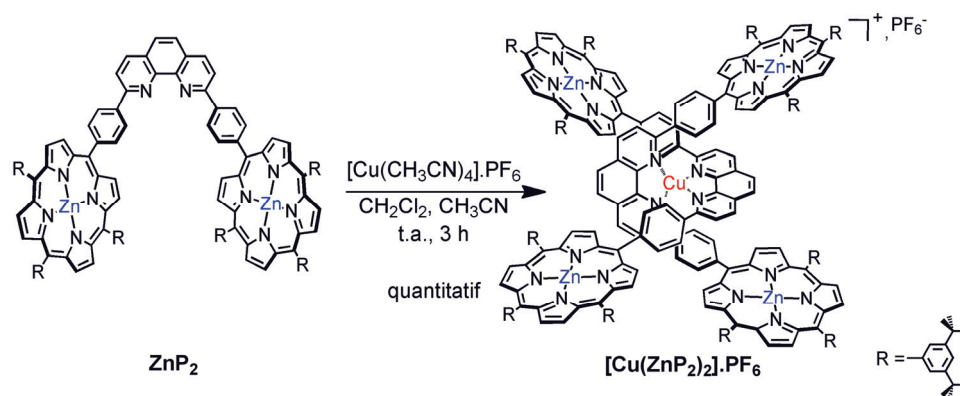


Figure 3.3. Schéma de synthèse de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆**.

[Cu(ZnP₂)₂].PF₆ a été caractérisé par spectrométrie de masse ES-MS, spectroscopie RMN ¹H et UV-visible.

L'ajout de deux équivalents de **4'-cisDPyP** à **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** devait mener à la formation d'un [2]caténane sous contrôle thermodynamique. Ce travail a été testé par E. Iengo post-doctorante au laboratoire de E. Alessio (Université de Trieste, Italie). Malheureusement le [2]caténane n'a pu être obtenu.

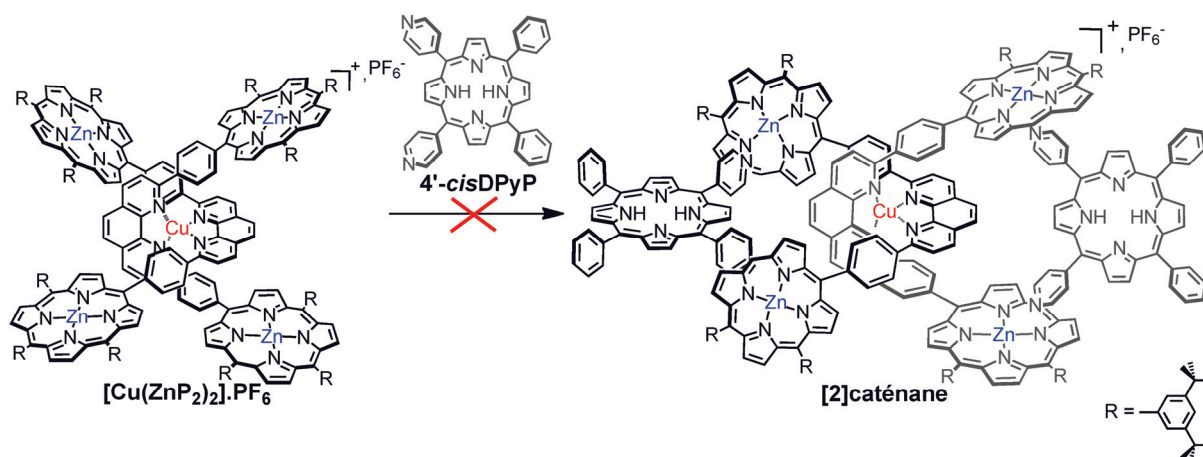


Figure 3.4. Schéma de synthèse d'un [2]caténane non-covalent.

Afin de comprendre pourquoi le [2]caténane n'a pas été formé, il faut s'aider de la structure cristallographique de $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$ (Figure 2.10 du Chapitre 2). La cavité du macrocycle formé par ZnP_2 et TPyP (ou par conséquent par ZnP_2 et $4'$ -*cis*DPyP) est très petite. Il est donc compréhensible que la coordination de $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2]^+$ à $4'$ -*cis*DPyP ne puisse se faire en raison de gênes stériques trop importantes.

2.2 Essai de synthèse d'un dimère de [2]caténane

En parallèle à l'étude menée en Italie, nous avons tenté la synthèse d'un dimère de [2]caténane à partir du bis-macrocycle $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$. Un ligand chélatant fonctionnalisé par deux pyridines a été synthétisé. Il s'agit de la 2,9-di-(4'-pyridyl)-1,10-phénanthroline (**Py₂Phen**). Après sa synthèse, deux équivalents de ce ligand ont été enfilés par effet *template* du Cu(I) dans le bis-macrocycle $(\text{ZnP}_2)_2 \cdot (\text{TPyP})$.

2.2.1 Synthèse de la 2,9-dipyridyl-1,10-phénanthroline

La synthèse de **Py₂Phen** est décrite sur la Figure 3.5.

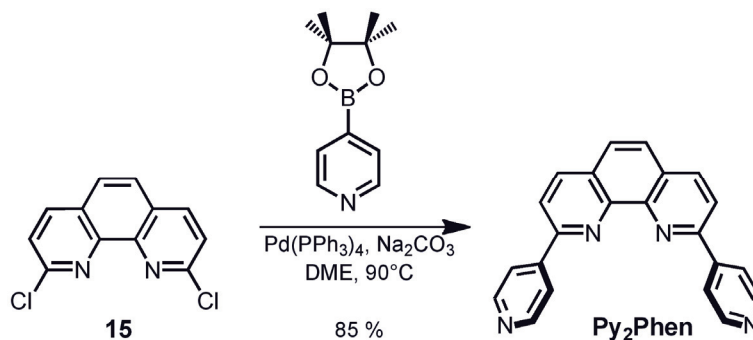


Figure 3.5. Synthèse de **Py₂Phen**.

Le ligand est obtenu en une étape grâce à une double réaction de Suzuki entre la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline, dont la synthèse a été décrite au Chapitre 2, et l'acide (4-pyridinyl)boronique commercial. Le couplage est réalisé selon des conditions décrites dans la littérature.⁶ La réaction se fait avec un bon rendement de 85 % et permet d'obtenir environ 200 mg de **Py₂Phen** après purification. Le produit a été caractérisé par RMN ¹H, ES-MS et analyse élémentaire.

2.2.2 Les essais d'enfilage

Le principe d'enfilage de **Py₂Phen** dans **(ZnP₂)₂.(TPyP)** est représenté sur la Figure 3.8.

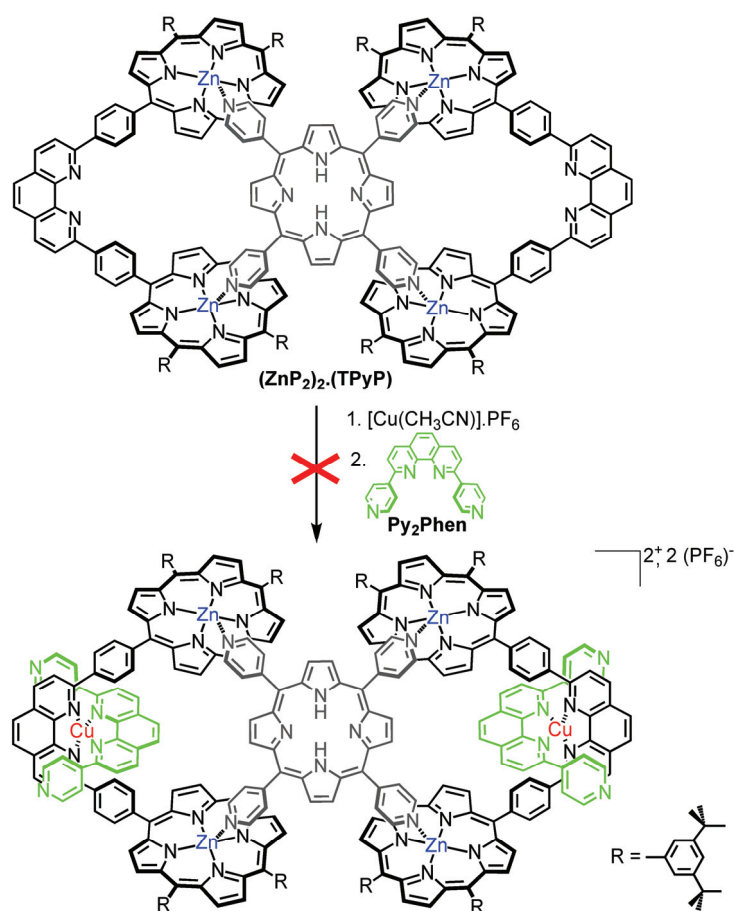


Figure 3.6. Essai de synthèse d'un dimère de [2]caténane.

(ZnP₂)₂.(TPyP) (1 éq.) est dissout dans le chloroforme et une solution de **[Cu(CH₃CN)₄].PF₆** (2 éq.) dans l'acétonitrile y est ajoutée. Le mélange est agité sous argon pendant 15 min avant d'y ajouter une solution de **Py₂Phen** (2 éq.). Au bout de 3 heures les solvants sont évaporés. Le spectre RMN ¹H montre la formation d'un mélange de produit. Afin de s'assurer que l'équilibre thermodynamique a bien été atteint, le mélange est remis en solution. Aucune évolution n'a été constatée, le produit d'enfilage n'a pas été obtenu. Ce résultat justifie les hypothèses de gênes stériques. La cavité formée par **ZnP₂** et **TPyP** est trop restreinte pour pouvoir y enfiler ce ligand chélatant.

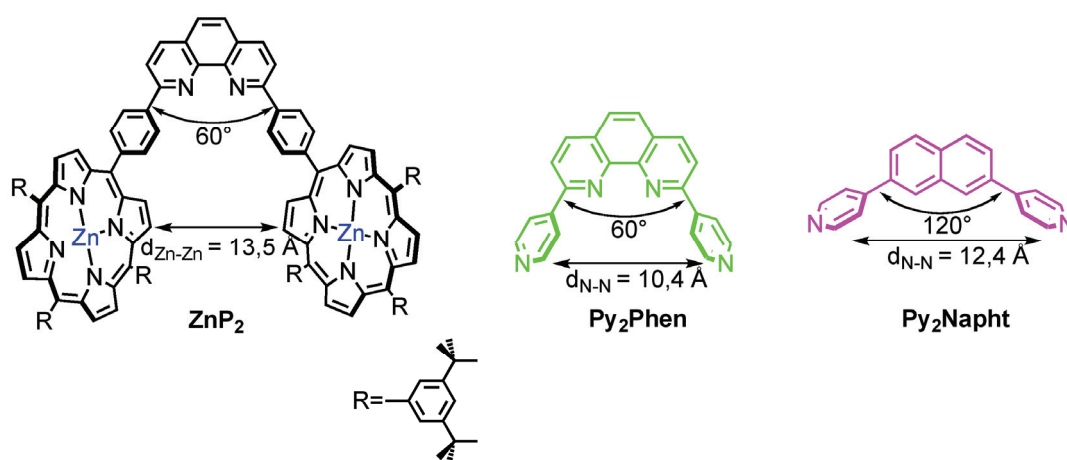
Ces premiers essais de formation de caténanes assemblés par des liaisons de coordination n'ont pas abouti même si les stratégies envisagées semblaient raisonnables.

3. Nouvelles bis-pyridines pour la synthèse de [2]caténanes assemblés par des liaisons de coordination

Afin d'obtenir des édifices non covalents stables, il doit y avoir une bonne complémentarité géométrique en termes de distances et d'angles entre les fragments à assembler sans qu'il y ait de gênes stériques.

Nous avons vu au Chapitre 2, que la distance Zn-Zn dans **ZnP₂** est de 13,5 Å et que les deux porphyrines sont séparées par un angle de 60°. D'autre part, les pyridines coordinent les atomes de zinc perpendiculairement. Ainsi, une complémentarité géométrique parfaite impliquerait un ligand où les axes de rotations contenant les deux pyridines forment un angle de 120° et où la distance N-N devrait être d'environ 10,5 Å.

Afin d'éviter les problèmes stériques rencontrés plus tôt, deux nouvelles bis-pyridines ont été synthétisées pour la formation de [2]caténanes. Il s'agit de la 2,9-di-(4'-pyridyl)-1,10-phénanthroline (**Py₂Phen**) et du 2,7-di-(4'-pyridyl)naphtalène (**Py₂Napht**) (Figure 3.7).



Pour **Py₂Phen**, la distance N-N est idéale mais l'angle séparant les deux pyridines est éloigné de la valeur idéale. Pour **Py₂Napht**, l'angle de 120° séparant les deux pyridines est parfait, même si la distance N-N semble un peu trop grande. La différence entre ces deux ligands est également la présence ou non d'un chélate comme « espaceur ».

Le schéma de principe de formation d'un [2]caténane est rappelé sur la Figure 3.8.

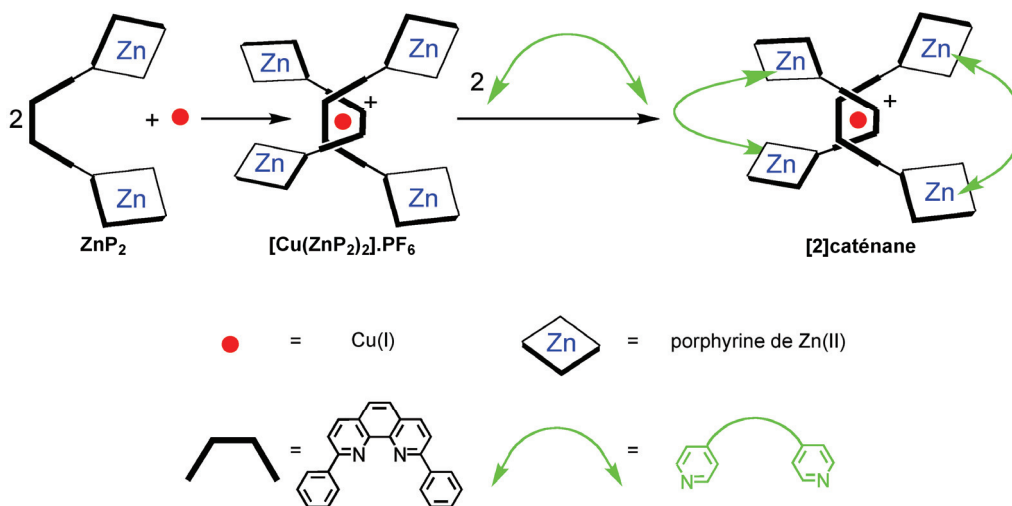


Figure 3.8. Schéma de principe de formation de [2]caténanes sous contrôle thermodynamique.

3.1 Synthèse des bis-pyridines

La synthèse de **Py₂Phen** est décrite au paragraphe 2.2.1.

La synthèse de **Py₂Napht** se fait en deux étapes à partir du 2,7-dihydroxynaphtalène commercial comme montré sur la Figure 3.9.

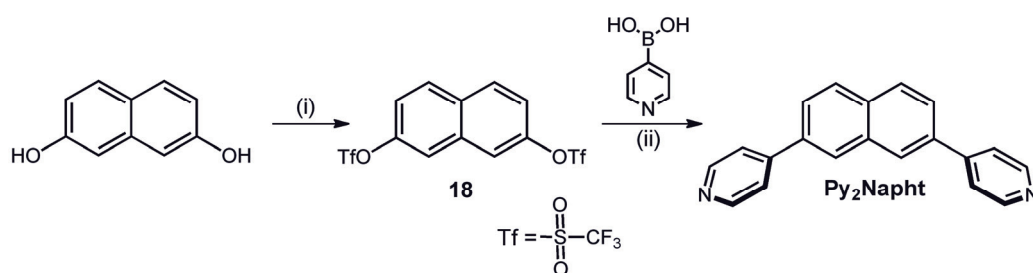


Figure 3.9. Schéma de synthèse de **Py₂Napht**.

Conditions réactionnelles : (i) Anhydride trifluorométhanesulfonique (Tf₂O), pyridine, 0°C, 94 %; (ii) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, toluène/ EtOH/ H₂O, 90°C, 60 %.

Lors d'une première étape les deux fonctions hydroxyles du 2,7-dihydroxynaphtalène ont été transformées en fonctions triflates par action de l'anhydride triflique dans la pyridine à 0°C afin d'obtenir **18**. La réaction est quasi quantitative, après purification **18** est obtenu avec 94 % de rendement. Un double couplage de Suzuki est ensuite réalisé

sur **18** avec l'acide (4-pyridinyl)boronique commercial.⁷ **Py₂Napht** est isolé après purification avec 60 % de rendement puis caractérisé par RMN ¹H, ES-MS et analyse élémentaire.

3.2 Formation de macrocycles non-covalents

3.2.1 Synthèse

Les essais de coordination de **Py₂Phen** et de **Py₂Napht** avec **ZnP₂** ont été effectués afin de s'assurer que les macrocycles puissent être obtenus puisqu'ils seront les constituants des [2]caténanes.

Le principe de synthèse des anneaux est schématisé sur la Figure 3.10.

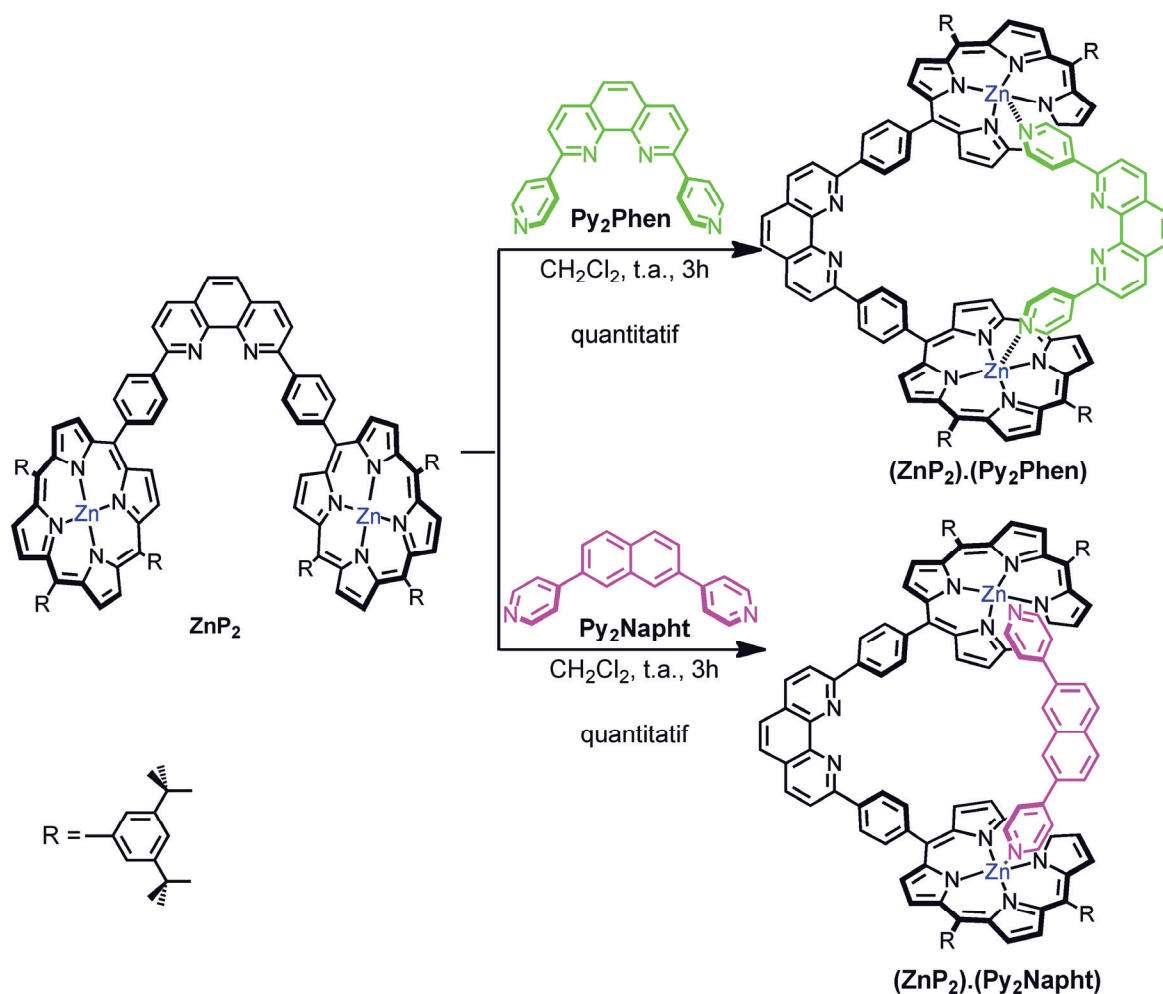


Figure 3.10. Principe de formation des macrocycles par des interactions Zn-N.

ZnP₂ et **Py₂Phen** sont introduits en quantité équimolaire et dissous dans le dichlorométhane. Un changement de couleur est observé, la solution devient violette-vertâtre. Le mélange est agité sous argon à température ambiante. Après trois heures, le solvant est évaporé et le macrocycle **(ZnP₂).(Py₂Phen)** est formé quantitativement. Il est caractérisé par spectrométrie ES-MS et par RMN ¹H, incluant les expériences COSY et ROESY.

Le spectre RMN ¹H est donné sur la Figure 3.11.

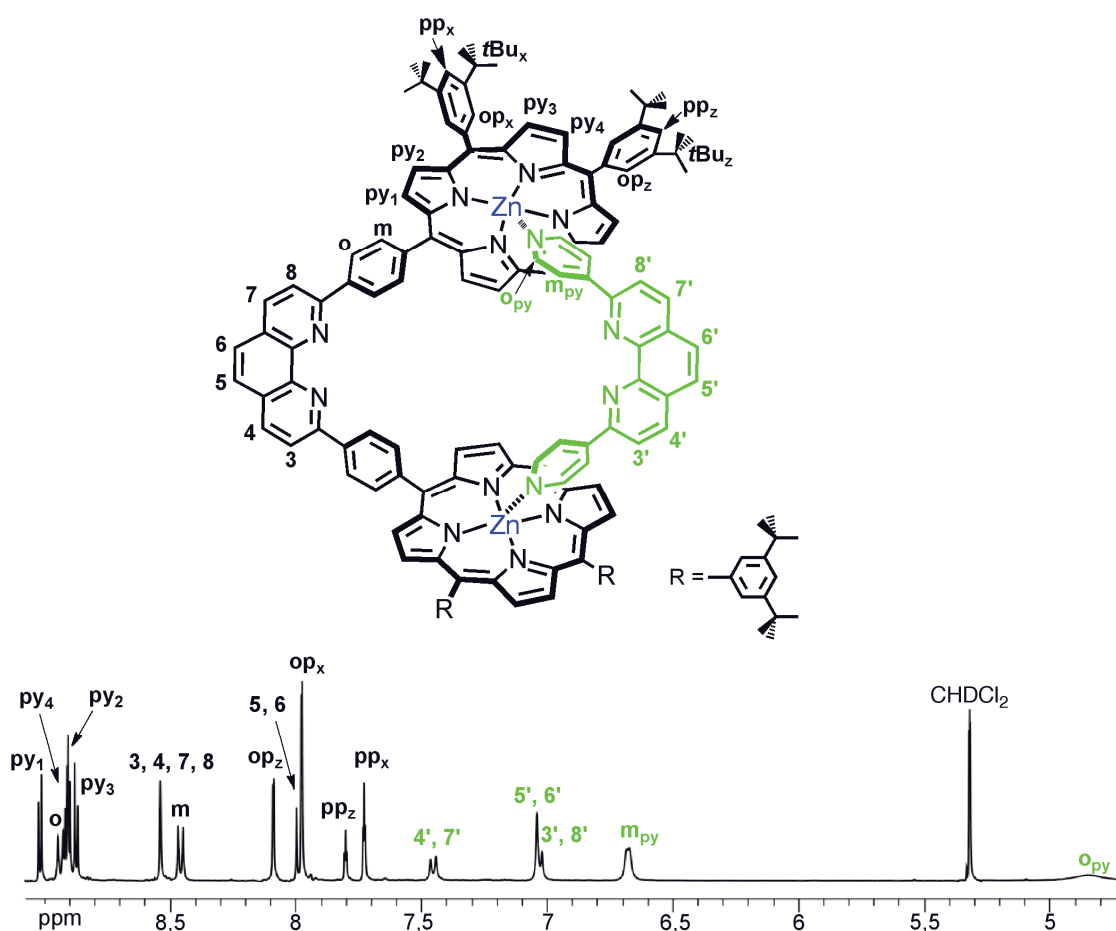


Figure 3.11. Spectre RMN ¹H de **(ZnP₂).(Py₂Phen)** (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz) de 5 à 9 ppm.

ZnP₂ est peu affecté par la coordination contrairement à **Py₂Phen**. En effet, ses signaux sont blindés lorsqu'ils se trouvent dans l'assemblage. Ils subissent le courant de cycle des porphyrines. Cet effet est particulièrement notable pour les protons des pyridines **m_{py}** et **o_{py}**, ils sont blindés de 1,69 ppm et 4,03 ppm respectivement par rapport à **Py₂Phen** libre. De plus, les signaux de ces deux protons sont larges. Ceci montre que **Py₂Phen** est impliqué dans un équilibre de dissociation rapide à l'échelle de temps de la

RMN. Si l'équilibre était lent deux signaux seraient visibles: l'un correspond à **Py₂Phen** complexé et l'autre à **Py₂Phen** décomplexé.⁸

Sur la Figure 3.12 sont représentés le spectre COSY de 6,8 à 9 ppm (a) et le spectre ROESY de 7 à 9 ppm (b) qui permettent l'attribution des signaux des protons du macrocycle.

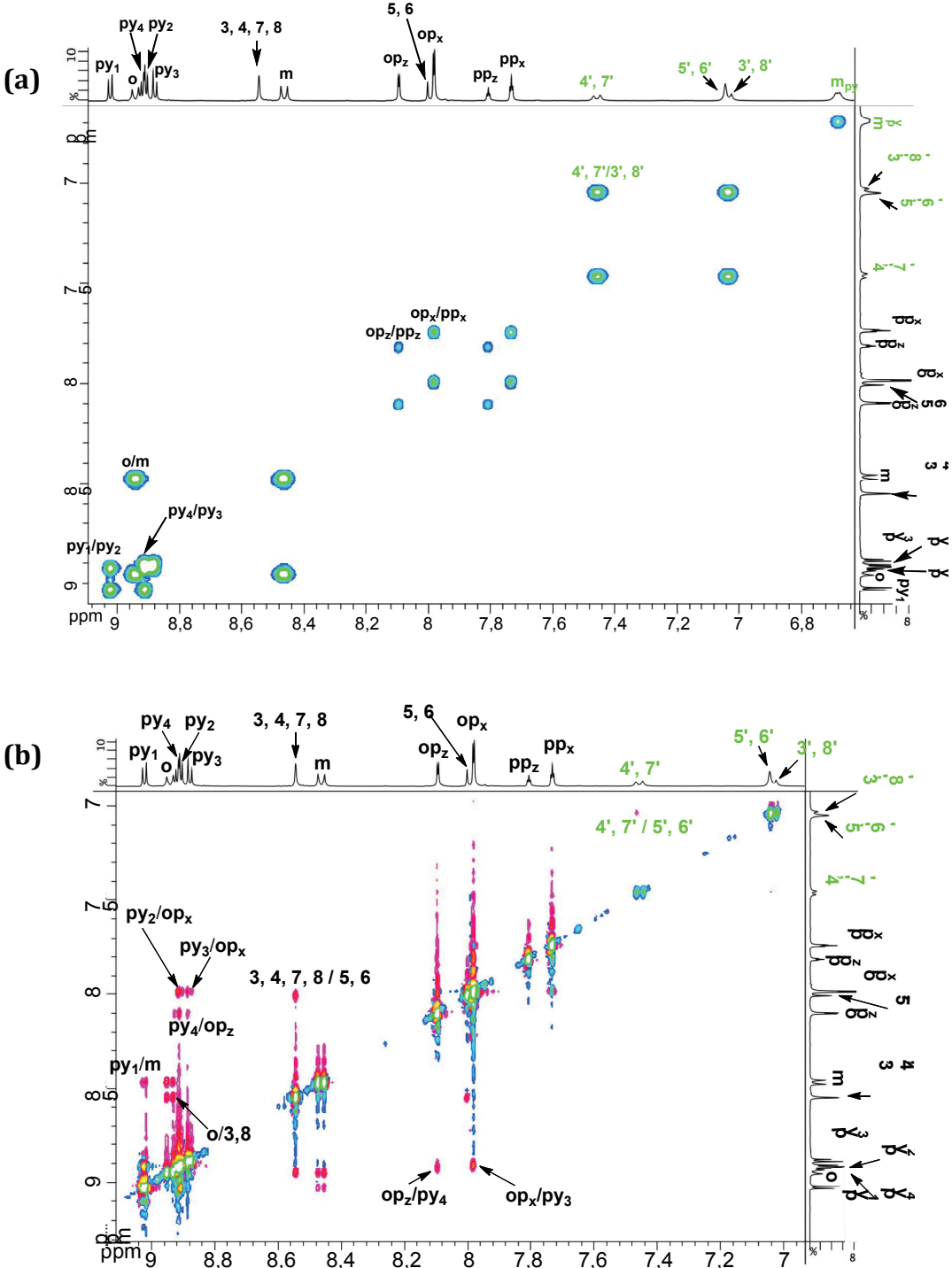


Figure 3.12. Spectres RMN de **(ZnP₂).(Py₂Phen)** (CD₂Cl₂, 298 K, 400 MHz): (a) COSY de 6,8 à 9 ppm, (b) ROESY de 7 à 9 ppm.

Les corrélations qui correspondent aux couplages dans l'espace entre les signaux des protons du fragment **ZnP₂** et ceux du fragment **Py₂Phen** ne sont pas visibles. Ces expériences permettent d'attribuer les signaux des protons appartenant au même fragment. Cependant le blindage des signaux des protons de **Py₂Phen** après complexation, confirme bien la formation du macrocycle.

De la même manière, le macrocycle **(ZnP₂).(Py₂Napht)** est obtenu en mélangeant dans des quantités stœchiométriques de 1 : 1 **ZnP₂** et **Py₂Napht** dans le dichlorométhane sous argon à température ambiante. Après évaporation du solvant, le macrocycle **(ZnP₂).(Py₂Napht)** est isolé quantitativement et caractérisé par RMN ¹H, incluant les expériences COSY et ROESY.

Une partie du spectre RMN ¹H est présentée sur la Figure 3.13.

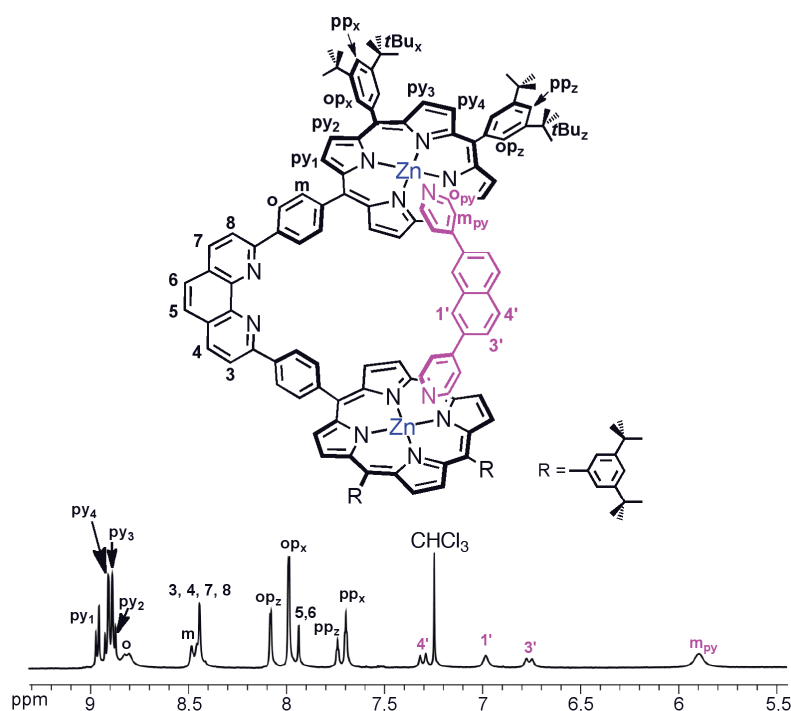


Figure 3.13. Attribution des signaux des protons de **(ZnP₂).(Py₂Napht)** et spectre RMN ¹H partiel (CDCl₃, 298 K, 500 MHz).

A nouveau, les signaux des protons de **ZnP₂** sont très peu affectés par la complexation, contrairement aux signaux de **Py₂Napht** qui sont blindés, tout particulièrement les

signaux des protons des pyridines m_{py} et o_{py} ($\Delta\delta = -1,70$ ppm et $-5,35$ ppm respectivement par rapport à Py_2Napht libre).

3.2.2 Constantes d'association

Des titrages par spectroscopie UV-visible ont été réalisées afin de déterminer les constantes d'association des complexes formés.

Une solution de ZnP_2 ($C = 1,09 \times 10^{-6}$ M) dans le toluène est préparée. A cette solution sont ajoutés des volumes constants ($10 \mu L$) d'une solution de bis-pyridine Py_2Phen ($C = 5,68 \times 10^{-5}$ M). A chaque ajout, un spectre UV-visible est enregistré. La coordination axiale d'une pyridine sur une porphyrine de zinc entraîne un déplacement bathochrome de quelques nanomètres des bandes d'absorption de la porphyrine de zinc.⁹ La bande de Soret de ZnP_2 se trouve à 424 nm, dans l'assemblage elle se situe à 429 nm (Figure 3.14). Dans cette même bande de Soret, un seul point isosbestique à 428 nm est observé montrant bien la formation d'une seule espèce.

Sur la Figure 3.14 sont donnés les spectres UV-visible à chaque ajout de Py_2Phen à une solution de ZnP_2 .

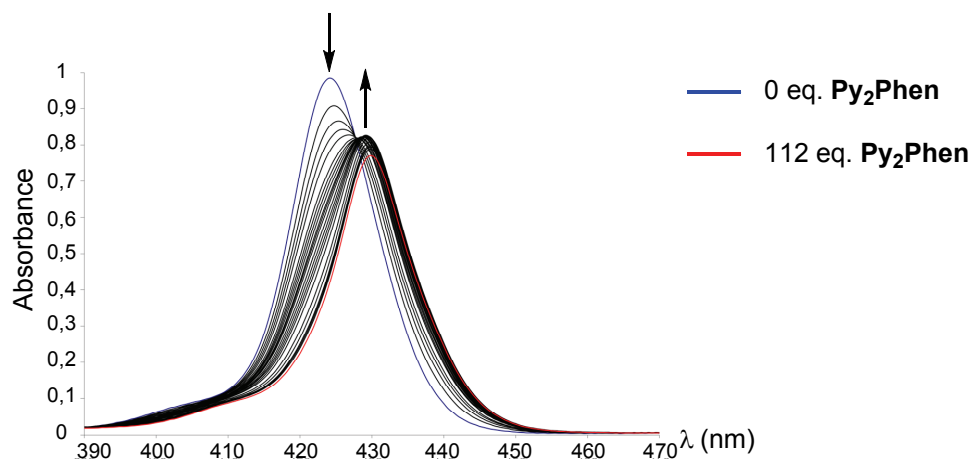
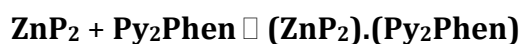


Figure 3.14. Spectres d'absorption d'une solution de ZnP_2 ($C = 1,09 \times 10^{-6}$ M) dans le toluène auquel sont ajoutés des aliquots de $10 \mu L$ (112 éq.) d'une solution de Py_2Phen ($C = 5,68 \times 10^{-5}$ M) dans le toluène.

Après ajout de 112 éq. de Py_2Phen , les données sont traitées avec le logiciel Specfit, afin de calculer la constante d'association de l'équilibre suivant :



$$K_{ass} = \frac{[(\text{ZnP}_2).(\text{Py}_2\text{Phen})]}{[\text{ZnP}_2] \times [\text{Py}_2\text{Phen}]}$$

Un $\log K_{ass} = 4,87 \pm 0,01$ est calculé.

Le même protocole est réitéré pour déterminer la constante de stabilité de $(\text{ZnP}_2).(\text{Py}_2\text{Napht})$. Sur la Figure 3.15 sont donnés les spectres UV-visible à chaque ajout de Py_2Napht ($C = 3,26 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans le toluène à une solution à concentration constante de ZnP_2 ($C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$) dans le toluène.

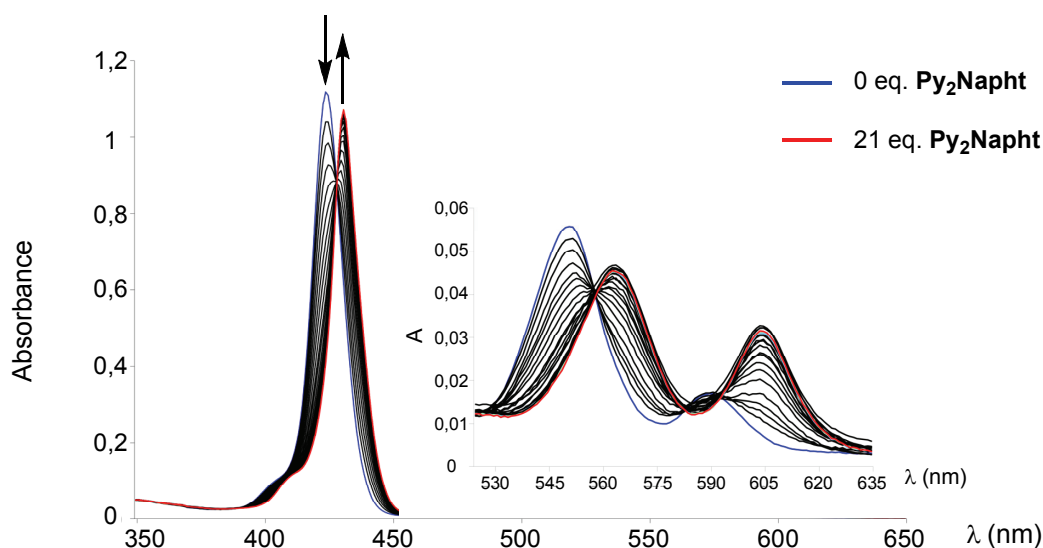
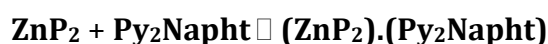


Figure 3.15. Spectres d'absorption d'une solution de ZnP_2 ($C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$) dans le toluène après chaque ajout de $10 \mu\text{L}$ (21 éq.) d'une solution de Py_2Napht ($C = 3,26 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans le toluène.

Le logiciel Specfit permet de calculer un $\log K_{ass} = 7,03 \pm 0,03$ pour l'équilibre suivant :



$$K_{ass} = \frac{[(\text{ZnP}_2).(\text{Py}_2\text{Napht})]}{[\text{ZnP}_2] \times [\text{Py}_2\text{Napht}]}$$

La constante d'association calculée pour le macrocycle $(\text{ZnP}_2).(\text{Py}_2\text{Napht})$ est supérieure à celle trouvée pour le macrocycle $(\text{ZnP}_2).(\text{Py}_2\text{Phen})$. Ceci démontre qu'il y a une meilleure complémentarité géométrique entre ZnP_2 et Py_2Napht qu'entre ZnP_2 et

Py₂Phen, et prouve qu'une bonne complémentarité peut mener à des assemblages non-covalents très stables. Cette tendance devrait être similaire pour les [2]caténanes.

4. Synthèse de [2]caténanes cyclisés par des liaisons Zn(II)-N

4.1 [2]caténane construit avec la 2,9-dipyridyl-1,10-phénanthroline

La synthèse d'un [2]caténane a été envisagée à partir de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** et de **Py₂Phen** selon la stratégie décrite sur la Figure 3.8.

Cependant, **Py₂Phen** possède une unité chélatante et peut donc se coordonner au Cu(I), de plus, les liaisons Cu(I)-N et les liaisons Zn(II)-N sont labiles. Finalement, trois caténanes sont susceptibles d'être formés à partir de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** et de **Py₂Phen**. Les structures chimiques de ces trois différents [2]caténanes sont représentées sur la Figure 3.16.

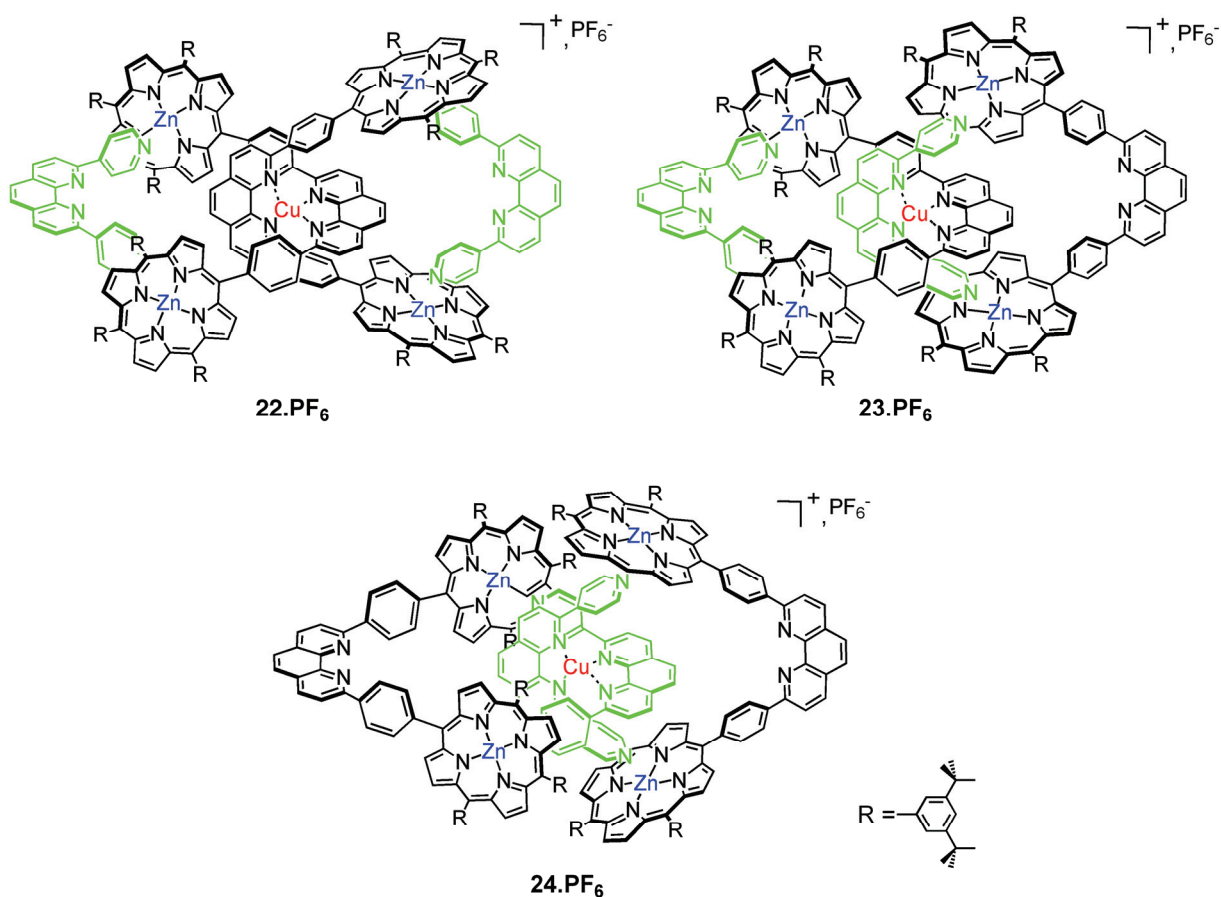


Figure 3.16. Structures chimiques des trois caténanes pouvant être obtenus.

A une solution de $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ dans le dichlorométhane sont ajoutés deux équivalents de **Py₂Phen**. Le mélange est agité sous argon à température ambiante. Après 3 heures, le solvant est évaporé et un unique [2]caténane est formé, il s'agit de **22.PF₆** (Figure 3.17).

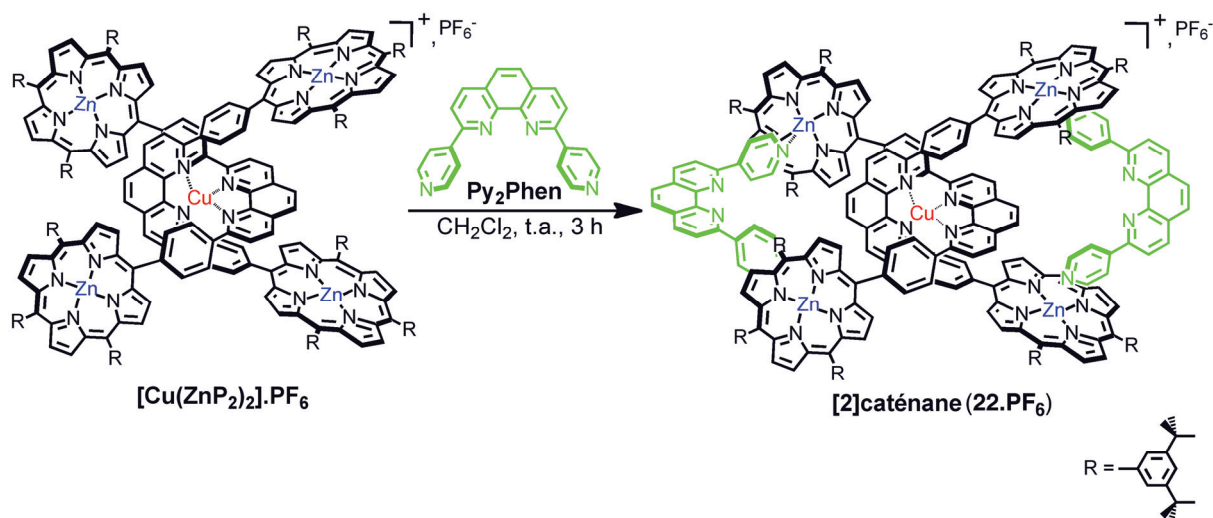


Figure 3.17. Synthèse de [2]caténane grâce aux interactions Zn-N.

Le composé a été caractérisé par RMN ^1H , incluant les expériences 2D COSY et ROESY et par spectrométrie de masse ES-MS. Sur la Figure 3.18 sont comparés les déplacements chimiques du [2]caténane **22.PF₆** et de ses constituants: $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ et **Py₂Phen**. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être tirées. Les signaux des protons de $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ sont peu affectés par la coordination, contrairement aux signaux des protons de **Py₂Phen** qui sont blindés et larges. Ceci montre qu'ils se trouvent dans le cône de blindage des porphyrines et qu'à cause de la labilité de la liaison Zn(II)-N, un processus rapide de dissociation-association a lieu dans l'assemblage.

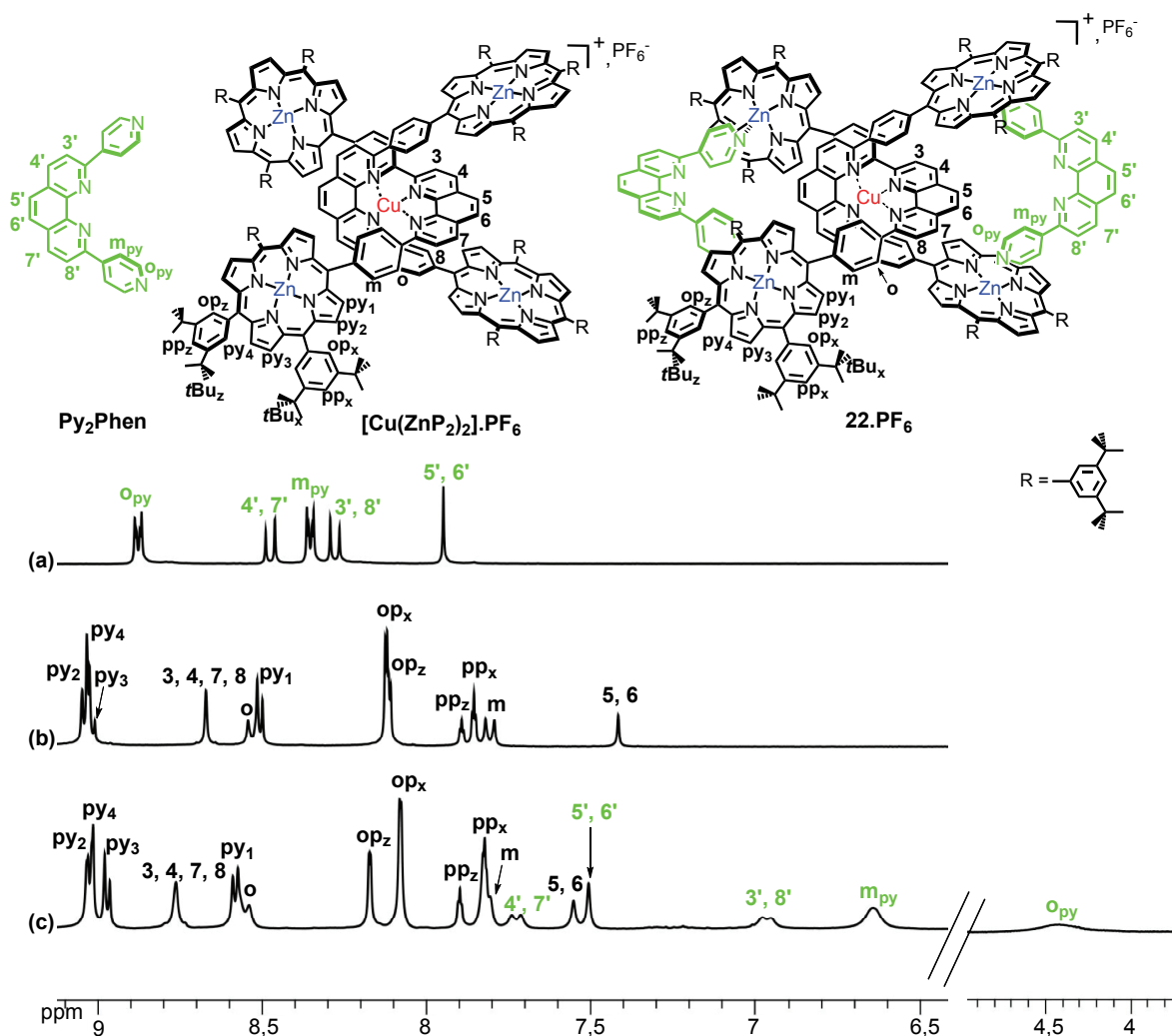


Figure 3.18. Spectres RMN ^1H partiels (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 MHz): (a) Py_2Phen , (b) $[\text{Cu}(\text{ZnP}_2)_2] \cdot \text{PF}_6$, (c) [2]caténane $22 \cdot \text{PF}_6$.

La spectrométrie de masse électrospray est actuellement la méthode de choix pour l'étude d'édifices supramoléculaires non-covalents grâce à sa technique d'ionisation dite « douce ». Néanmoins, cette technique connaît certaines limites. Il est difficile de pouvoir garder l'intégralité structurale de la molécule lorsque celle-ci est constituée de liaisons de coordination labiles, lorsqu'elle est sensible aux processus d'oxydo-réduction ou encore lorsqu'elle nécessite d'être solubilisée dans le dichlorométhane ou dans le chloroforme. Or le [2]caténane $22 \cdot \text{PF}_6$ synthétisé rentre dans la catégorie des assemblages difficilement analysables pour les trois raisons citées. C'est pourquoi une collaboration a été menée avec Aurélie Mème, doctorante au Laboratoire de Dynamique et Structure Moléculaire par Spectrométrie de Masse à l'Université de Strasbourg. Elle a

tenté d'optimiser les conditions d'ionisation. Le spectre de masse du caténane **22.PF₆** est donné sur la Figure 3.19.

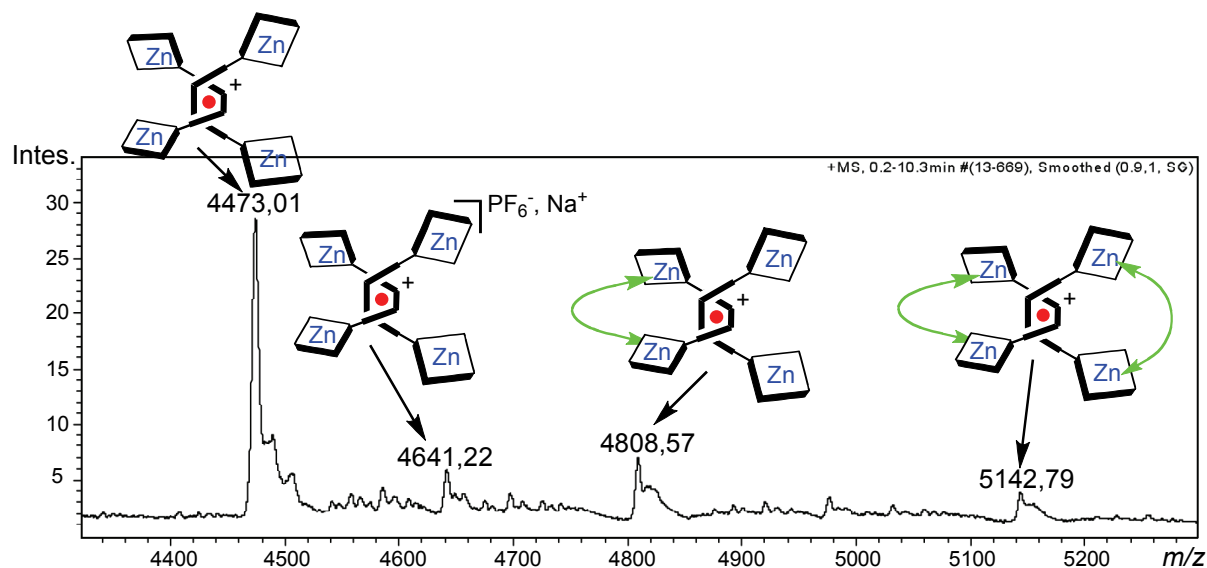


Figure 3.19. Spectre de masse du [2]caténane **22.PF₆**.

L'ion moléculaire **22⁺** a été détecté à partir d'une solution de **22.PF₆** dans le dichlorométhane ($C = 10^{-3}$ M). Cependant le signal détecté est faible ($m/z = 5142,79$). Les autres signaux qui ont été observés correspondent à des produits de décooordination. L'ion moléculaire a perdu un premier ligand **Py₂Phen** ($m/z = 4808,57$), puis le second ($m/z = 4641,22$ et $4473,01$).

Afin de s'assurer que le [2]caténane obtenu est bien le produit thermodynamique de la réaction (Figure 3.17), il est remis en solution dans CD_2Cl_2 et suivi par RMN 1H . Après 16 heures, de nouveaux signaux apparaissent. Les nouveaux signaux sont identifiés comme appartenant au caténane dissymétrique **23⁺**. Le spectre RMN 1H du mélange obtenu est représenté sur la Figure 3.20. Les protons ayant permis la détection du caténane **23⁺** sont indiqués sur le spectre. Il s'agit des signaux **op** et **pp** ainsi qu'un doublet qui correspond au proton pyrrolique **py₁**".

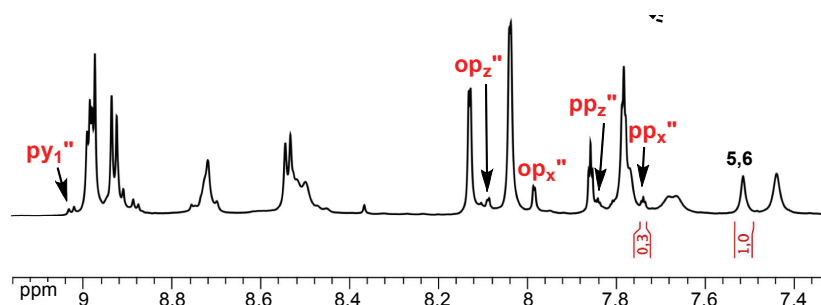


Figure 3.20. Spectre RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 298 K, 400 MHz) du mélange 80/20 de $\mathbf{22}^+$ et $\mathbf{23}^+$. Seuls les signaux des protons ayant permis l'identification de $\mathbf{23}^+$ sont attribués sur le spectre.

Lorsque \mathbf{ZnP}_2 est impliqué dans un complexe de cuivre le signal du proton \mathbf{py}_1 est blindé ($\Delta\delta = -0,56$ ppm par rapport à \mathbf{ZnP}_2 libre). Le processus d'encastrement le place au-dessus du cycle phénanthroline, dans le cône de blindage associé à ce cycle aromatique. Ce proton est donc une sonde pour savoir si \mathbf{ZnP}_2 est coordonné au cuivre (I) ou non. Les intégrations des protons **5, 6** communs à $\mathbf{22}^+$ (4 H) et à $\mathbf{23}^+$ (2 H) et des protons \mathbf{pp}_x'' propres à $\mathbf{23}^+$ (4 H) ont permis de calculer une proportion de 80/20 respectivement de $\mathbf{22}^+$ et $\mathbf{23}^+$.

$\mathbf{22}^+$ est majoritaire, c'est le produit le plus stable. La stabilité des différents caténanes obtenus s'explique par les interactions Zn-N. La force de l'interaction dépend directement de l'acidité de Lewis du zinc de la porphyrine et de la basicité de l'azote de la pyridine. Quand \mathbf{ZnP}_2 est impliqué dans le complexe de cuivre (I), l'acidité de Zn est renforcée. Inversement lorsque $\mathbf{Py}_2\mathbf{Phen}$ est impliqué dans le complexe de cuivre, la basicité des pyridines est amoindrie. Ainsi $\mathbf{22}^+$ est formé par quatre interactions Zn-N fortes, alors que $\mathbf{23}^+$ que par deux. La formation de $\mathbf{24}^+$ a été exclue pour des raisons

stériques. En effet les modèles CPK montre que dans le complexe de cuivre central formé par deux **Py₂Phen**, la distance entre deux pyridines de deux chélates différents est trop petite pour que deux porphyrines y soient coordonnées sans qu'il y ait de gênes stériques.

Afin de vérifier que le mélange obtenu précédemment correspond bien à l'équilibre thermodynamique, deux expériences ont été réalisées.

La première expérience consiste à mélanger les constituants **ZnP₂** et **Py₂Phen** des caténanes en proportion stœchiométrique de 1 :1. Une solution de Cu(CH₃CN)₄.PF₆ dans l'acétonitrile (0.5 équivalent) y est ajouté. Le mélange est agité à température ambiante sous argon. Après 16 heures les solvants sont évaporés, et le spectre RMN ¹H montre qu'un mélange 80/20 respectivement de **22⁺** et **23⁺** est obtenu. Le mélange est remis en solution dans CD₂Cl₂ et suivi par RMN ¹H, or la proportion entre **22⁺** et **23⁺** ne change plus. Ceci confirme que le mélange 80/20 correspond à l'équilibre thermodynamique.

La dernière expérience qui consiste à synthétiser un [2]caténane en deux étapes à partir de **Py₂Phen** est représentée sur la Figure 3.21. A une solution de **Py₂Phen** dans le dichlorométhane est ajoutée une solution de Cu(CH₃CN)₄.PF₆ dans l'acétonitrile (1 éq.). La solution devient immédiatement rouge. Après 3 heures, les solvants sont évaporés. Le brut de réaction est repris dans le dichlorométhane et un lavage à l'eau est nécessaire afin de retirer une impureté non-identifiée. **[Cu(Py₂Phen)₂].PF₆** a été isolé avec 85 % de rendement et a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H et UV-vis et par spectrométrie ES-MS.

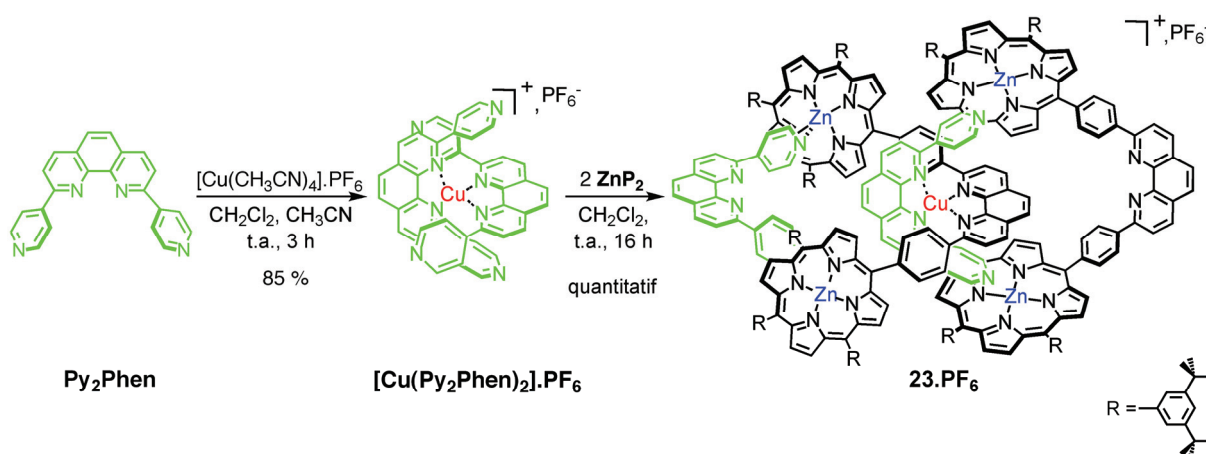


Figure 3.21. Schéma réactionnel de synthèse du [2]caténane **23.PF₆** en deux étapes à partir de **Py₂Phen**.

$[\text{Cu}(\text{Py}_2\text{Phen})_2]\cdot\text{PF}_6$ est dissout dans le dichlorométhane (1 éq.). Cette solution est ajoutée à une solution de ZnP_2 dans CH_2Cl_2 (2 éq.). Le spectre RMN ^1H après 16 h d'agitation montre que le caténane dissymétrique $\mathbf{23}\cdot\text{PF}_6$ est obtenu quantitativement. Le spectre ^1H est représenté sur la Figure 3.22.

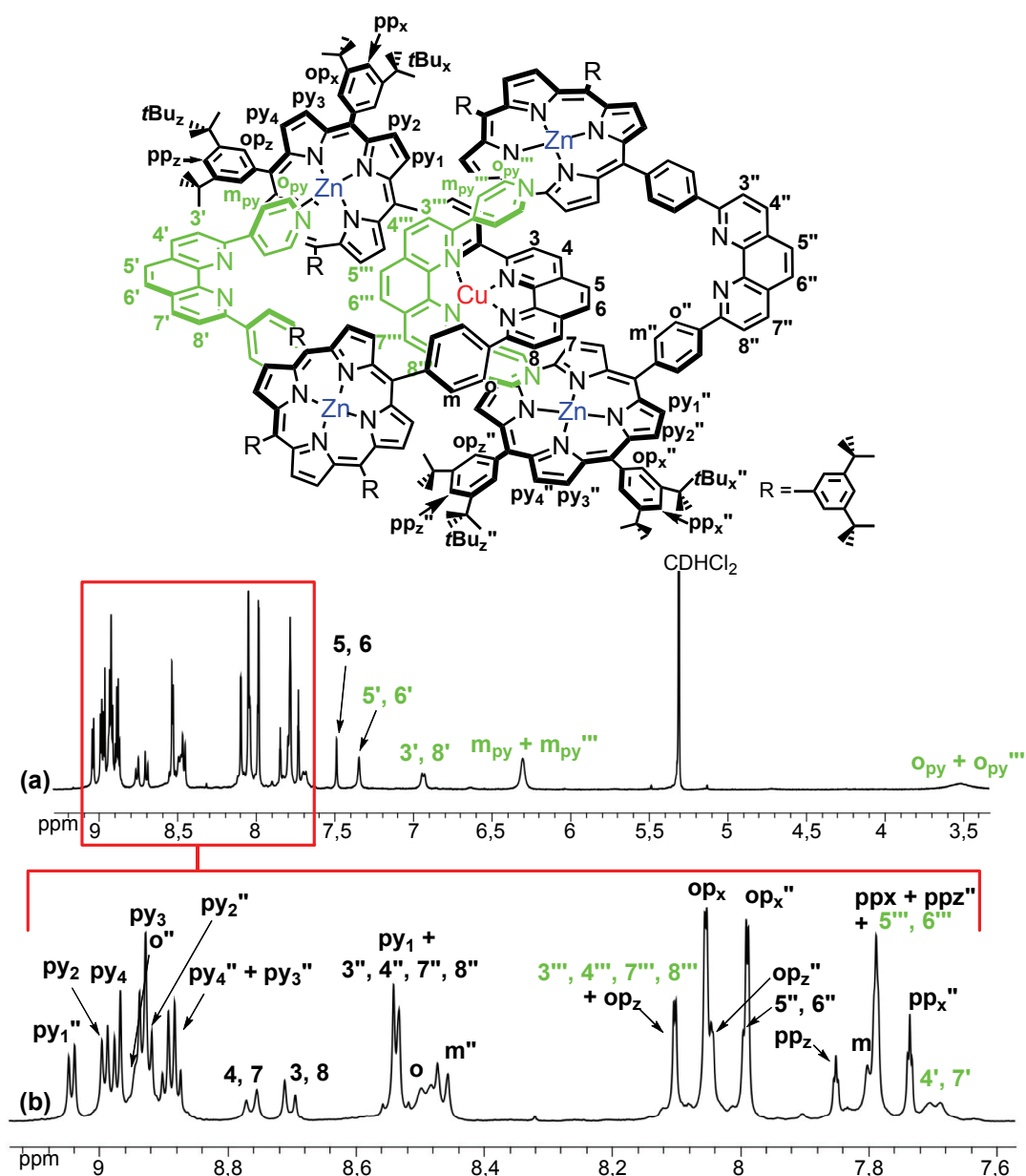


Figure 3.22. Spectres RMN ^1H partiels du [2]caténane $\mathbf{23}\cdot\text{PF}_6$ (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz): (a) de 3,5 à 9 ppm, (b) de 7,6 à 9 ppm.

Le spectre est relativement complexe à cause de la dissymétrie du composé. L'attribution a été réalisée grâce aux expériences COSY et ROESY qui sont présentées sur la Figure 3.23.

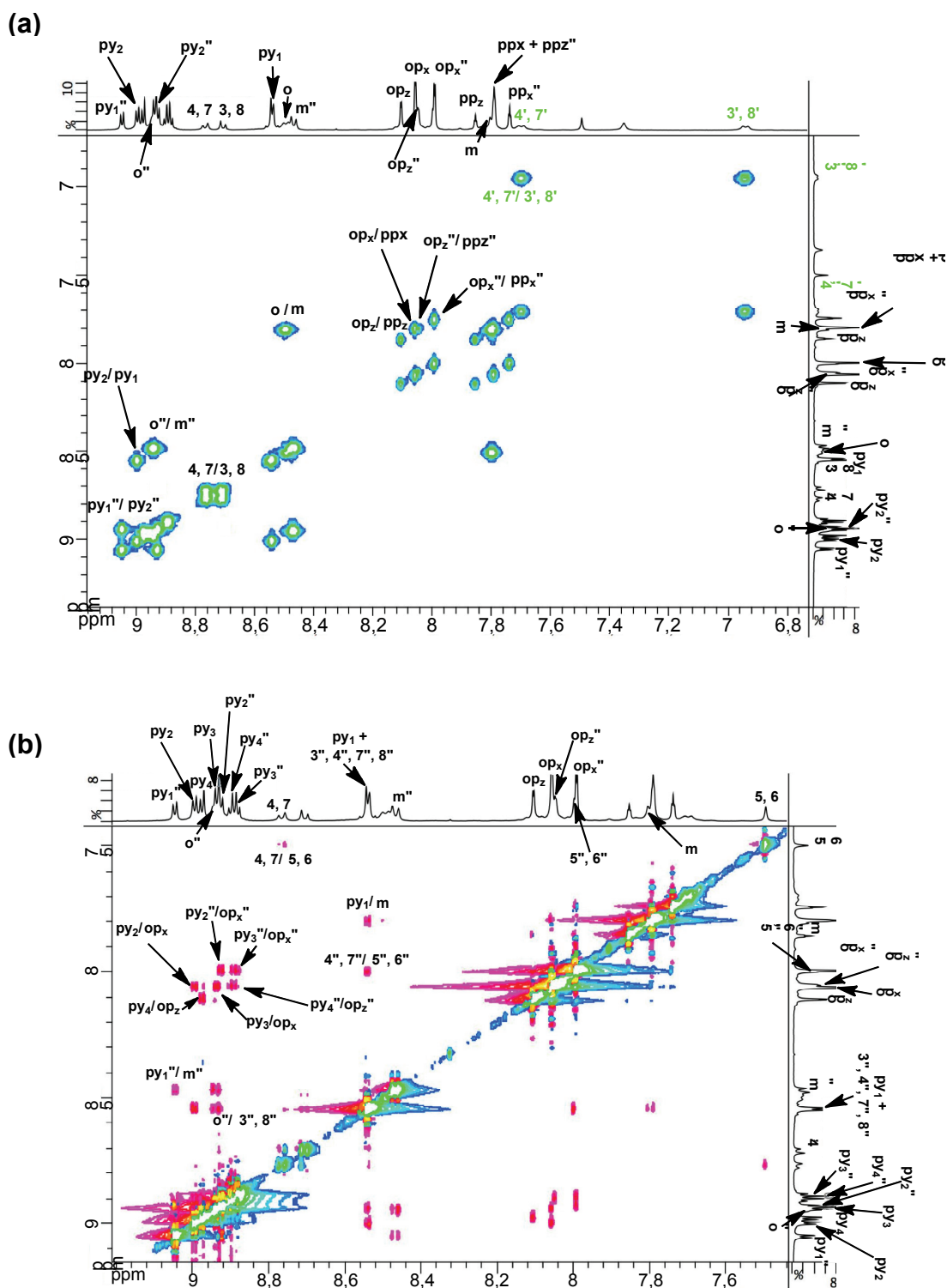


Figure 3.23. Spectres RMN partiels de **23.PF₆** (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz): (a) COSY de 6,8 à 9 ppm, (b) ROESY de 7,6 à 9 ppm.

La formation quantitative de **23.PF₆** n'était pas attendue, il s'agissait certainement du produit cinétique de la réaction. Afin de le vérifier, le composé a été redissous dans

CD₂Cl₂ et un suivi RMN ¹H a montré que l'intensité des pics caractéristiques de **23**⁺ avait diminué.

Cela signifie qu'une partie de **23.PF₆** a disparu pour former **22.PF₆**. Après deux semaines, une proportion de 65/35 respectivement de **22**⁺ et **23**⁺ a été atteinte. Le spectre RMN ¹H initial (**23.PF₆**) et celui du mélange final sont présentés sur la Figure 3.24.

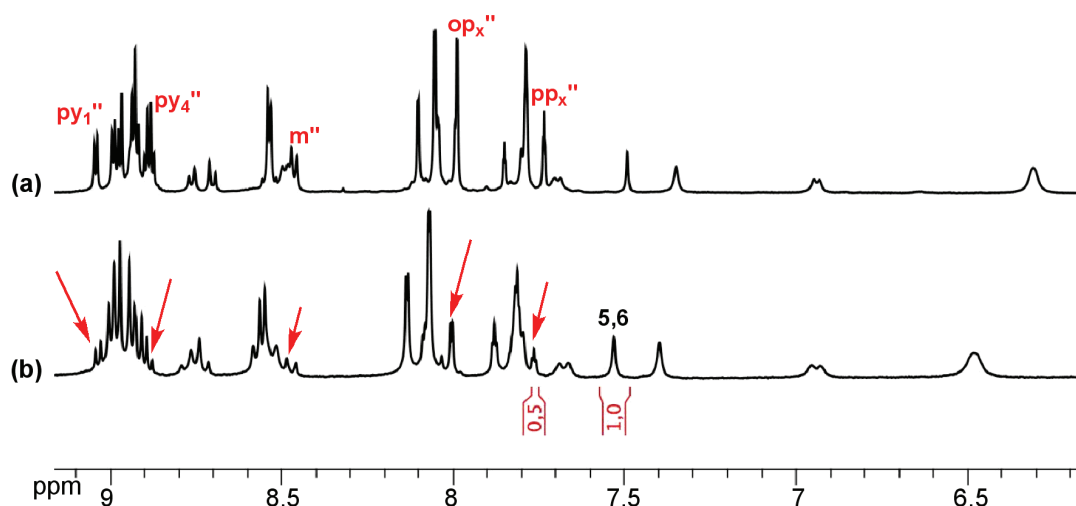


Figure 3.24. Spectres RMN ¹H de 6,5 à 9 ppm (CD₂Cl₂, 298 K, 300 MHz): (a) de **23.PF₆**, (b) du mélange 65/35 de respectivement **22.PF₆** et **23.PF₆**. Les flèches rouges montrent la décroissance des signaux caractéristiques de **23.PF₆**.

La proportion de 80/20 obtenue lors des expériences précédentes n'a pas été atteinte. Cependant cette dernière expérience montre que le mélange à l'équilibre thermodynamique est un mélange où **22.PF₆** est majoritaire et que la formation de **24.PF₆** peut être définitivement exclue.

4.2 [2]caténane construit avec le 2,7-dipyridyl-naphtalène

La formation du [2]caténane par coordination de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** et **Py₂Napht** devrait conduire à la formation d'un seul produit.

Une solution contenant un équivalent de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** et deux équivalents de **Py₂Napht** est agitée à température ambiante sous argon pendant 1 heure. Le [2]caténane **26.PF₆** est formé quantitativement (Figure 3.25).

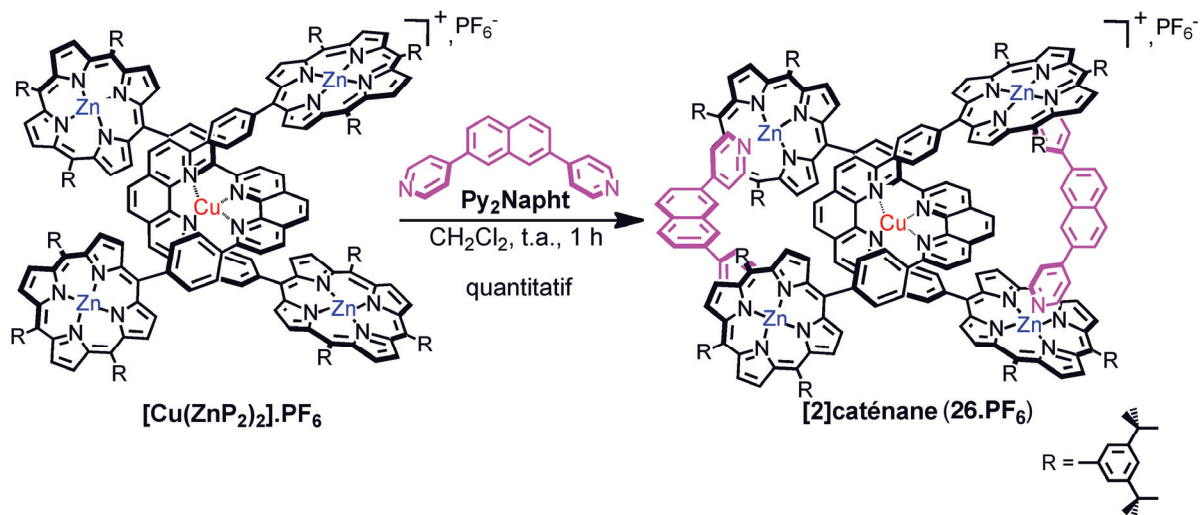


Figure 3.25. Schéma réactionnel menant à la formation quantitative du [2]caténane non-covalent **26.PF₆**.

Le [2]caténane a été caractérisé par RMN ¹H, COSY et ROESY. Une partie du spectre RMN ¹H est représentée sur la Figure 3.26.

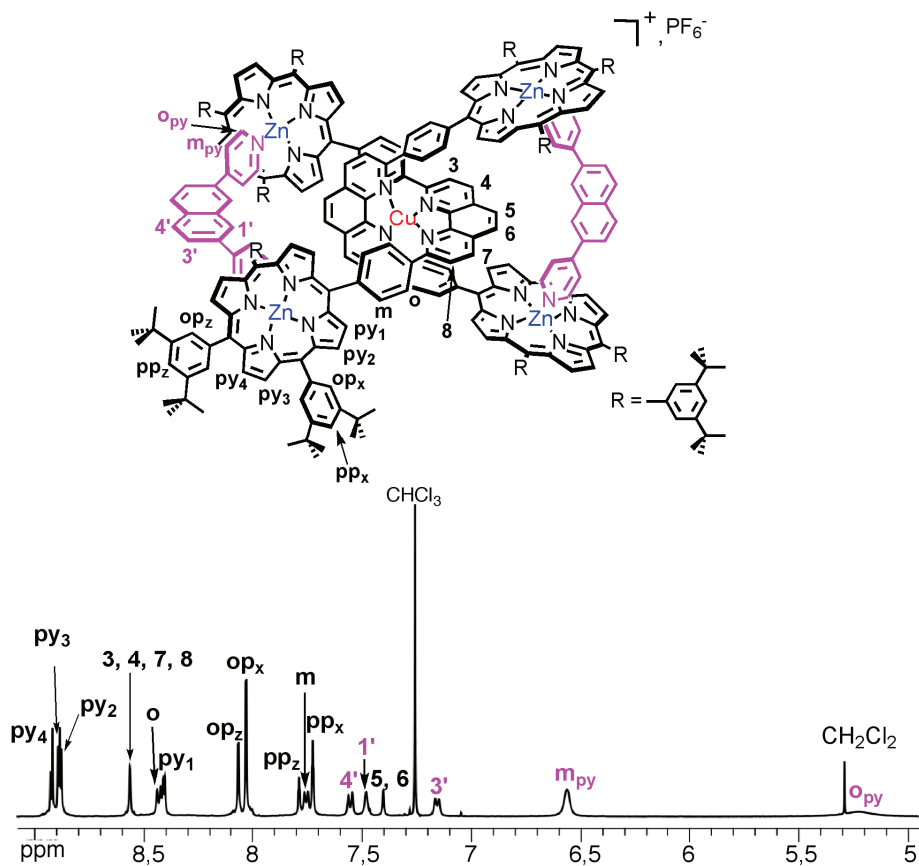


Figure 3.26. Spectre RMN ¹H de 5 à 8,5 ppm de **26.PF₆** (CDCl₃, 298 K, 500 MHz).

Dans ce cas, puisqu'il n'y a pas de chélate sur **Py₂Napht**, aucun équilibre n'est observé. Le [2]caténane **26.PF₆** est le produit thermodynamique.

4.3 Mesure des constantes d'association des [2]caténanes

Comme pour les macrocycles, les constantes d'association ont été mesurées grâce à des titrages par spectroscopie d'absorption. Le mode opératoire est le même que celui décrit au paragraphe 3.2. A une solution de **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** ($C \approx 10^{-6}$ M) dans le toluène sont ajoutés des volumes constants (10 μ L) d'une solution de bis-pyridine **Py₂Phen** ou **Py₂Napht** ($C \approx 10^{-5}$ M). Les données sont traitées avec le logiciel Specfit.

Nous avons observé que le réarrangement de **22.PF₆** requière plusieurs heures. Nous avons donc supposé que pendant le dosage seule **22.PF₆** était en solution et donc que la constante d'association déterminée est celle de **22.PF₆**.

L'analyse des courbes a conduit à la détermination d'une constante d'association qui correspond à la coordination de deux bis-pyridines (**Py₂Phen** ou **Py₂Napht**) au complexe **[Cu(ZnP₂)₂]⁺**. Elle correspond à l'équilibre suivant:



A: **Cu(ZnP₂)₂⁺** et B: **Py₂Phen** ou **Py₂Napht** donc A•B: **22⁺** ou **26⁺**

Les valeurs trouvées sont résumées dans le Tableau 1.

Composé	log K_{ass}
22⁺	12,50 \pm 0,20
26⁺	14,40 \pm 0,15

Tableau 3.1. Constantes d'association des [2]caténanes non-covalents.

La même conclusion que pour les macrocycles peut être faite. La constante d'association du [2]caténane construit avec **ZnP₂** et **Py₂Napht** est plus élevée que celle du caténane

constitué de **ZnP₂** et **Py₂Phen**. Ceci montre une fois de plus qu'une bonne complémentarité géométrique mène à des assemblages particulièrement stables.

5. Conclusion

Des essais de formation de caténanes assemblés par liaisons de coordination avec **4'cisDPyP** et **TPyP** ont été réalisés. Malheureusement ces essais n'ont pas abouti aux résultats souhaités. Des gênes stériques semblent être à l'origine de cet échec.

Pour pallier à ce problème, deux nouveaux ligands bis-pyridines : **Py₂Phen** et **Py₂Napht**, ayant une géométrie différente, ont été synthétisés. Dans les deux cas, en présence de la bis-porphyrine **ZnP₂**, les macrocycles non-covalents sont obtenus quantitativement. Des titrages UV-visible ont montré que plus la bis-porphyrine et la bis-pyridine sont complémentaires d'un point de vue géométrique, plus les assemblages formés présentent une constante d'association élevée. Des [2]caténanes non-covalents ont ensuite été obtenus grâce à des interactions Zn-N. Dans le cas de **Py₂Napht**, qui ne porte pas de chélate, le [2]caténane est obtenu quantitativement sous contrôle thermodynamique. Dans le cas de **Py₂Phen**, un [2]caténane est obtenu sous contrôle cinétique mais, après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, c'est un mélange de deux [2]caténanes qui est obtenu. Une méthode pour éviter ces réarrangements est de remplacer les liaisons de coordination labiles par des liaisons de coordination inertes, ce qui fait l'objet du travail présenté au Chapitre 4.

1. C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5095-5098.
2. (a) R. T. S. Lam, A. Belenguer, S. L. Roberts, C. Naumann, T. Jarrosson, S. Otto, J. K. Sanders, *Science*, **2005**, *308*, 667-669; (b) M. Hutin, C. A. Schalley, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4069-4076.
3. Références du Chapitre 1: 16 à 25
4. Références du Chapitre 1: 32-33
5. A. M. Brun, S. J. Atherton, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4632-4639.
6. U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3294-3303.
7. J.-L. Peglion, B. Goument, N. Despaux, V. Charlot, H. Giraud, C. Nisole, A. Newman-Tancredi, A. Dekeyne, M. Bertrand, P. Genissel, M. J. Millan, *J. Med. Chem.*, **2002**, *45*, 165-176.
8. (a) C. H. Kirksey, P. Hambright, C. Storm, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 2141-2144; (b) H. Imai, E. Kyuno, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2416-2422.
9. (a) E. B. Fleischer, A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3763-3769; (b) C. C. Mak, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3020-3023; (c) L. Flamigni, M. R. Johnston, L. Giribabu, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3938-3947.

Utilisation de liaisons de coordination Rh(III)-N inertes pour la synthèse d'un [2]caténane tétraporphyrinique

Un [2]caténane tétraporphyrinique assemblé par des liaisons Rh(III)-N a été synthétisé. L'échange de ligands de la sphère de coordination du rhodium est très lent, c'est pourquoi sa coordination mène à la formation de produits cinétiques plutôt qu'à des produits thermodynamiques.

1. Introduction

Les porphyrines de rhodium ont suscité l'intérêt des chimistes pour leur capacité à catalyser un grand nombre de réactions comme les cyclopropanations,¹ les énolisations,² les activations de liaisons C-H,³ les oxygénations d'oléfines⁴ ou encore les réductions de cétones⁵ ou d'alcènes⁶ en présence d'un borohydrure.

Si, à l'origine, la coordination en position axiale des porphyrines de rhodium était utilisée dans le domaine des récepteurs moléculaires pour coordiner des acides aminés⁷ et des nucléotides⁸ elle a, par la suite, été utilisée pour la construction d'assemblages non-covalents stables.

En 1999, le groupe de J. K. M. Sanders synthétise un dimère cyclique de porphyrines de rhodium (III) qui encapsule une 4,4'-bipyridine (Figure 4.1 (a)).⁹ L'interaction Rh-N s'avère être tellement forte qu'il leur a été impossible de décoordonner la bipyridine des porphyrines de rhodium (III).

En 2003, T. Imamura et *coll.* construisent un tétramère cyclique de *meso*(4'-pyridyl)porphyrines de rhodium (III) (Figure 4.1 (b)).¹⁰ Ils démontrent également qu'il faut ajouter un très large excès de pyridine afin de dissocier l'assemblage. Ceci prouve,

une fois de plus, la grande stabilité des édifices porphyriniques bâtis grâce à des interactions non-covalentes Rh-N.

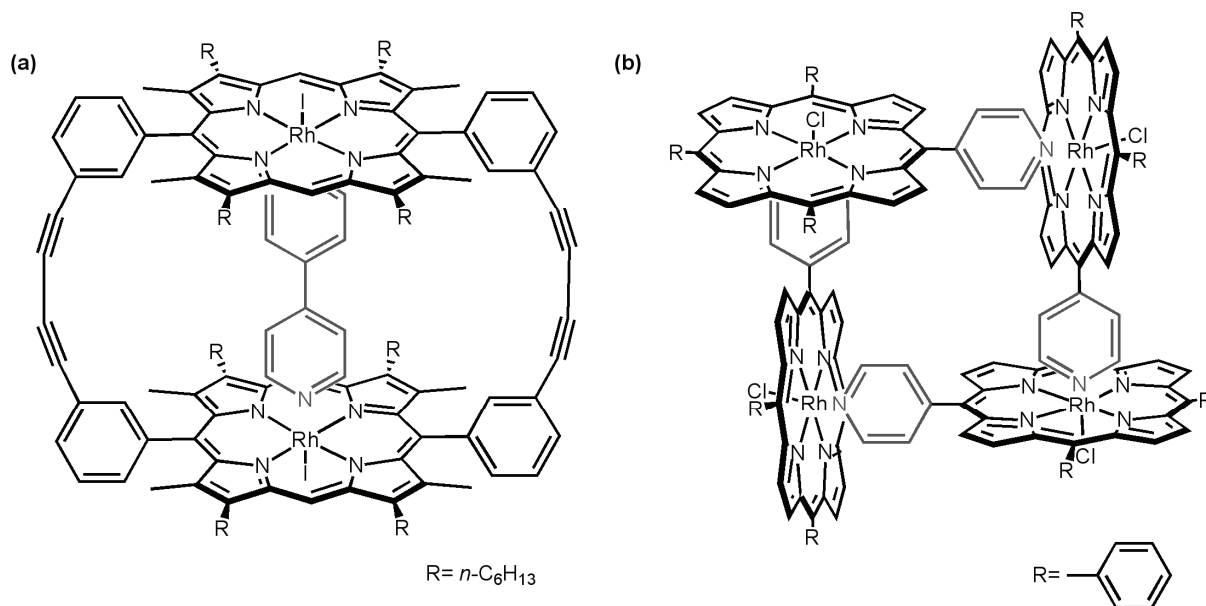


Figure 4.1. (a) Dimère cyclique de porphyrines de rhodium (III) encapsulant une 4,4'-bipyridine (Sanders et coll., 1999), (b) tétramère de meso(4'-pyridyl)porphyrines de rhodium (III) (Imamura et coll., 2003).

La grande stabilité des interactions entre les porphyrines de rhodium (III) et les dérivés de pyridine ($K_{\text{ass}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$)¹¹ a motivé les chimistes à les utiliser pour la synthèse de molécules à topologie non-triviale telles que les rotaxanes.

Si l'axe enfilé dans l'anneau se termine par une fonction pyridyle, sa complexation avec une porphyrine de rhodium empêche l'équilibre de dissociation entre l'axe et l'anneau.

En 2001, l'équipe de J. K. M. Sanders exploite ce principe. Un axe linéaire composé d'un naphthalodiimide et de deux pyridines terminales est enfilé dans un macrocycle dinaphthalo-[38]-couronne-10 grâce à l'effet *template* des interactions π - π . Les deux extrémités pyridines sont coordonnées à une porphyrine de rhodium (III) (Figure 4.2 (a)).¹¹

Le même principe est repris en 2004 par T. Shimizu et coll., un fragment ammonium est enfilé dans un anneau éther couronne. Une des extrémités est liée de manière covalente à un groupement volumineux, l'autre extrémité se termine par une pyridine qui coordine une porphyrine de rhodium (Figure 4.2 (b)).¹²

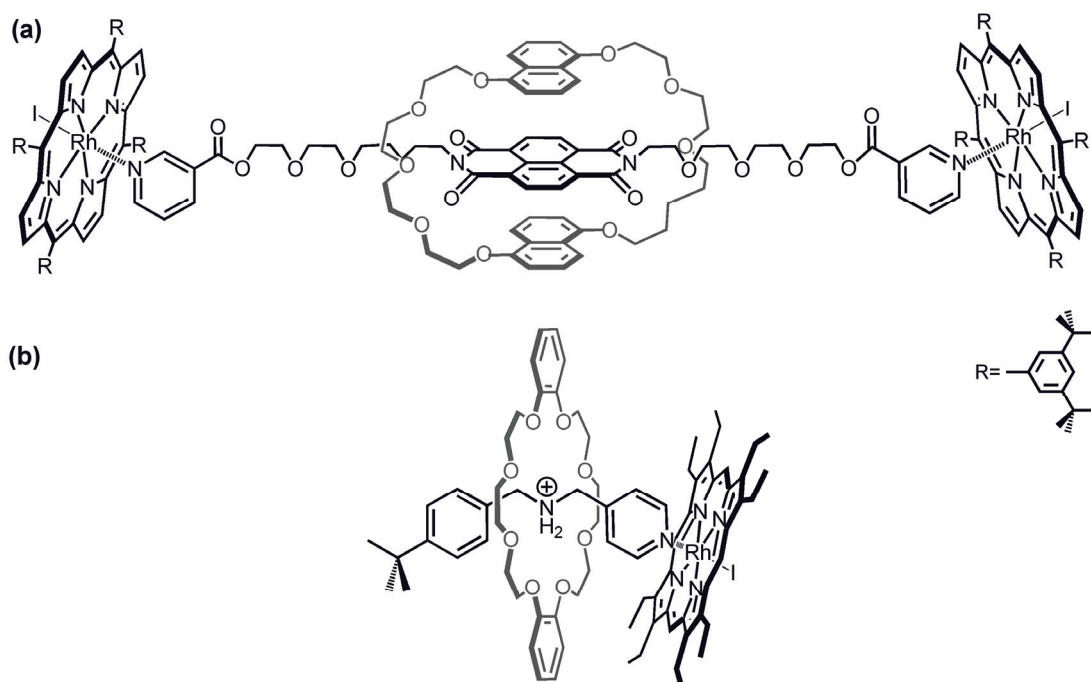


Figure 4.2. Exemples de [2]rotaxanes où des porphyrines de rhodium (III) servent de groupements encombrants: (a) Sanders et coll. (2001), (b) Shimizu et coll. (2004).

D'autres équipes, comme celle de M. J. Gunter, ont utilisé la coordination d'un azote sur une porphyrine de rhodium (III) comme effet de matrice pour la synthèse de rotaxanes. Si l'axe porte une fonction triazole et l'anneau contient une porphyrine de rhodium, leur coordination va avoir pour conséquence l'enfilage de l'axe dans l'anneau (Figure 4.3).¹³ Des groupements encombrants sont ensuite liés de manière covalente à l'axe.

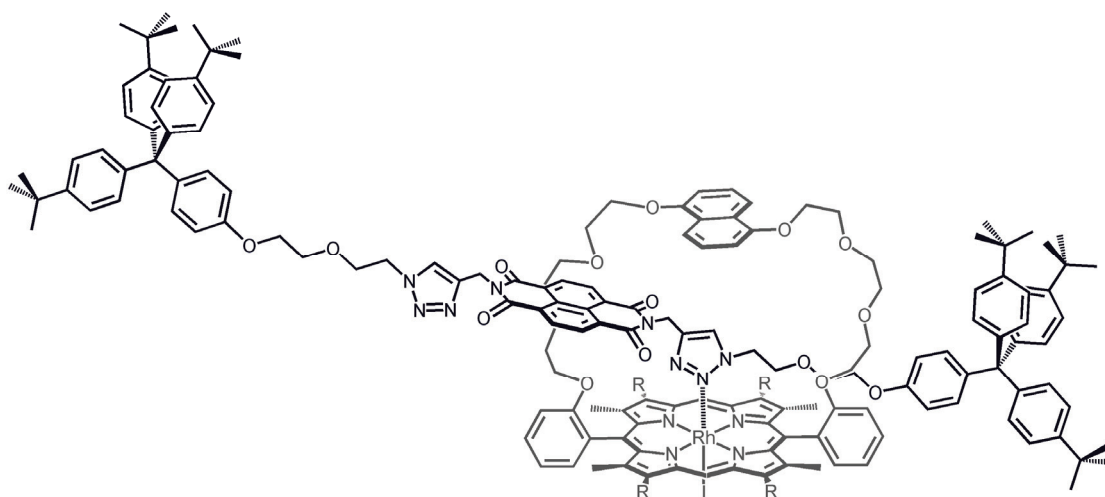


Figure 4.3. Synthèse dirigée d'un [2]rotaxane grâce à la coordination d'un triazole à une porphyrine de rhodium (III) (Gunter et coll., 2008).

Au vu de la grande stabilité de l'ensemble de ces édifices, la synthèse d'un [2]caténane tétraporphyrinique assemblé grâce à quatre interactions Rh(III)-pyridine a été envisagée.

2. Objectif

Dans le Chapitre 3, nous avons vu que la stabilité des assemblages formés sous contrôle thermodynamique dépendait de la complémentarité géométrique entre les composants de l'assemblage. Néanmoins, même avec des constantes d'association élevées, les systèmes fondés sur les interactions Zn-N restent dynamiques et des réarrangements ont été observés.

L'objectif de ce Chapitre est la synthèse d'un [2]caténane où les pyridines sont liées de manière non-covalente mais irréversible au métal complexé par la porphyrine. Il s'agit d'un [2]caténane tétraporphyrinique formé grâce à quatre interactions Rh(III)-N entre la bis-porphyrine où les deux porphyrines sont liées par une 2,9-diphényl-phénanthroline et la bis-pyridine **Py₂Napht** (Figure 4.4).

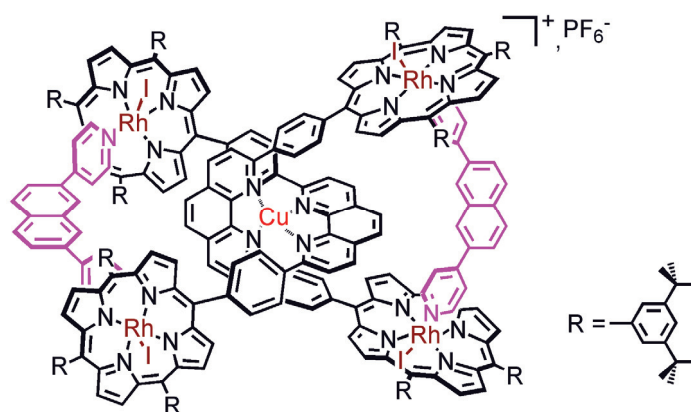


Figure 4.4. [2]caténane cible basé sur des interactions fortes Rh-N.

Différentes stratégies de synthèse ont du être explorées afin d'obtenir le [2]caténane cible.

3. Essais de synthèse de la bis-porphyrine de rhodium (III)

La première stratégie envisagée pour la synthèse du [2]caténane était celle utilisée dans le Chapitre 3 (paragraphe 3). Elle consiste en la synthèse de la bis-porphyrine de

rhodium (III) suivie de sa complexation au cuivre (I). Finalement une double réaction de cyclisation en présence de deux équivalents de **Py₂Napht** devrait mener au [2]caténane désiré (Figure 4.5).

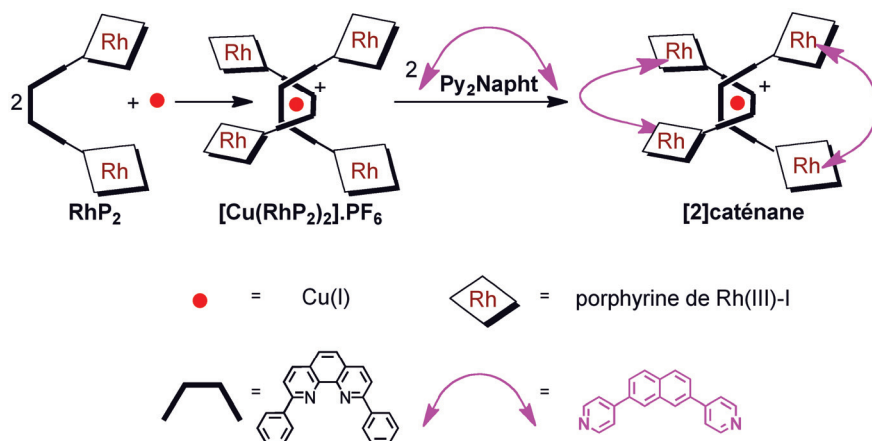


Figure 4.5. Schéma de principe de formation d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh(III)-N.

3.1. Métallation au rhodium de la bis-porphyrine base libre **H₂P₂**

La première stratégie de synthèse de la bis-porphyrine de rhodium (III) envisagée a été de démétaller la bis-porphyrine de zinc **ZnP₂** afin d'obtenir la bis-porphyrine base libre **H₂P₂** et de la remétaller au rhodium. La voie expérimentale suivie est décrite sur la Figure 4.6.

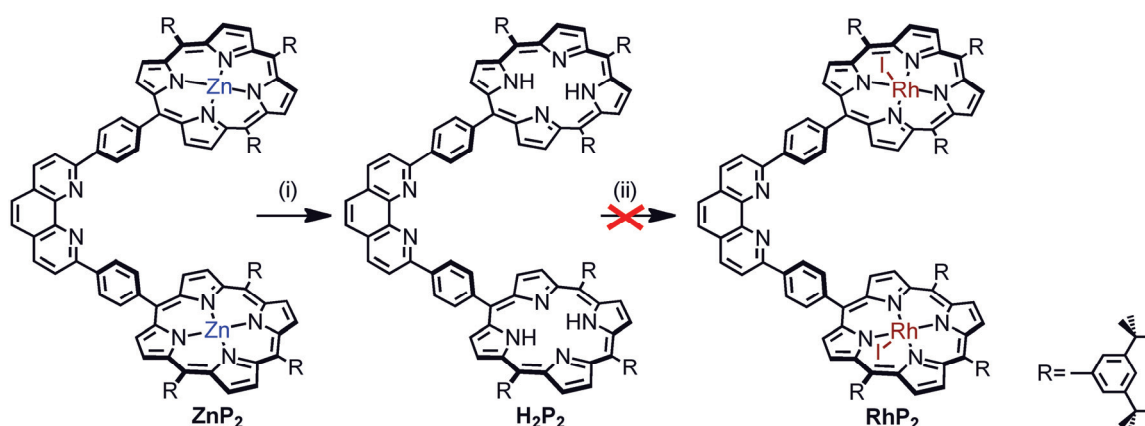


Figure 4.6. Stratégie de synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium (III).

Conditions réactionnelles: (i) HCl 4 M, CH₂Cl₂, 1 h, t.a. puis [EDTA]Na₄, CH₂Cl₂, t.a., 1 h, 100 %; (ii) [Rh(CO)₂Cl]₂, CH₂Cl₂, NaOAc, t.a., 5 h puis I₂, CH₂Cl₂, t.a., 16 h.

ZnP₂ est dissout dans le dichlorométhane et une solution d'acide chlorhydrique à 4 M y est ajoutée. La solution devient immédiatement verte. Après un lavage basique une solution de [EDTA]Na₄ à 1 M est additionnée à la phase organique. Le mélange est agité. Cette étape est importante afin de s'assurer que les résidus de zinc (II) libérés au cours de la démétallation de **ZnP₂** ne coordinent pas la phénanthroline. Finalement la bis-porphyrine base libre **H₂P₂** est obtenue quantitativement.

Une tentative de métallation au rhodium est réalisée sur **H₂P₂**. Les conditions utilisées sont celles développées par Grigg et *coll.* en 1977.¹⁴ **H₂P₂** est dissout dans le dichlorométhane. A cette solution sont ajoutés le dimère de rhodium (I) [Rh(CO)₂Cl]₂ (1.2 équivalents par porphyrine) et une base: l'acétate de sodium (10 éq.). Le mélange est agité à température ambiante, à l'abri de la lumière pendant 3 heures. Puis I₂ solide (1.5 équivalents par porphyrine) est ajouté afin d'oxyder le rhodium (I) en rhodium (III). Une chromatographie sur couche mince (CCM) de la phase organique montre la formation de plusieurs produits ayant un rapport frontal (R_f) très proche. Les différents produits formés n'ont pas pu être isolés. Cependant des analyses RMN ¹H et de spectrométrie de masse ES-MS ont montré que le rhodium n'a pas seulement été inséré dans les porphyrines mais qu'il y a également eu ortho-métallation de la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) (Figure 4.7). Une telle réaction avait eu lieu au laboratoire lors de l'insertion de palladium (II) dans un caténane comportant un fragment dpp non-coordiné.¹⁵

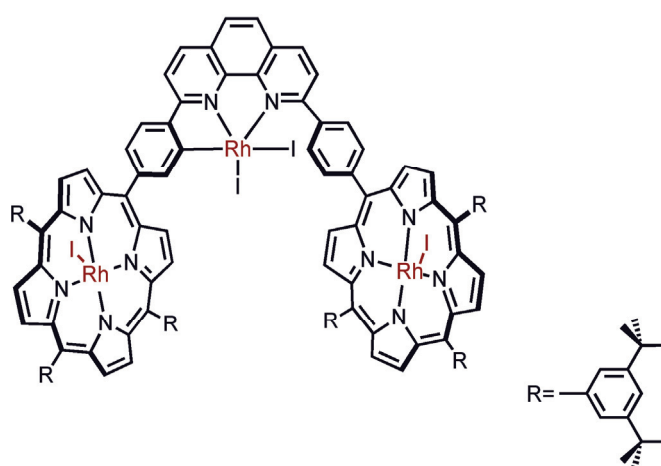


Figure 4.7. Produit d'ortho-métallation obtenu après métallation au rhodium (III) de **H₂P₂**.

La formation de liaisons C-Rh par la réaction d'ortho-métallation étant irréversible, il faut métaller les porphyrines au rhodium (III) avant que celles-ci ne soient liées à l'espaceur dpp.

3.2. Métallation au rhodium des précurseurs porphyriniques de la bis-porphyrine

La métallation au rhodium a été tentée sur la iodo-phénylporphyrine base libre selon la stratégie représentée sur la Figure 4.8.

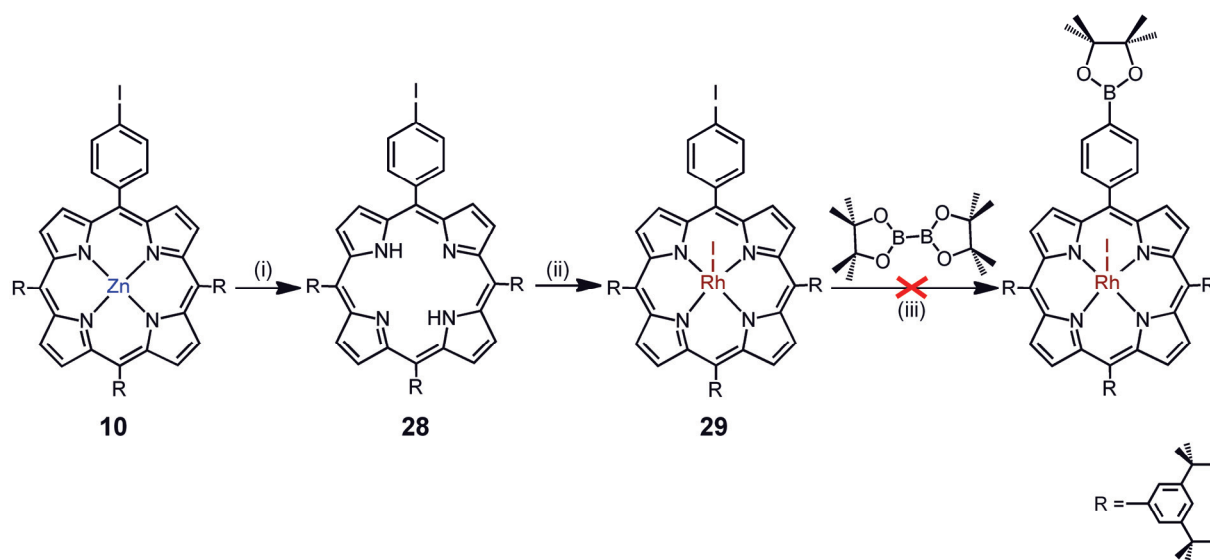


Figure 4.8. Métallation au rhodium d'une iodo-phényl porphyrine.

Conditions réactionnelles : (i) HCl 4 M, CH₂Cl₂, t.a., 1 h, 100 %; (ii) [Rh(CO)₂Cl]₂, CH₂Cl₂, NaOAc, t.a., 4 h puis I₂, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 50 %; (iii) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, dioxane, 85°C.

La synthèse débute par la démetallation de la iodo-phényl-porphyrine de zinc **10** par une solution de HCl. Cette étape mène quantitativement à la porphyrine **28**. Celle-ci est métallée au rhodium, en présence de [Rh(CO)₂Cl]₂ (1.2 éq.) et de NaOAc (10 éq.). Après 4 heures, I₂ solide est ajouté (3 éq.). La phase organique est purifiée par chromatographie afin d'isoler la porphyrine de rhodium **29** avec un rendement de 50 %. Elle a été caractérisée par RMN ¹H et par spectrométrie de masse ES-MS.

La suite de la synthèse consiste en la conversion de la fonction iodo en fonction ester boronique. Les conditions décrites dans le Chapitre 2 (paragraphe 1.2.3) sont reprises.

29 est mis en réaction avec le bis-(pinacolato)-diborane, en présence de KOAc et du catalyseur de palladium Pd(dppf)Cl₂. Malheureusement aucune réaction ne se déroule même après plusieurs jours et après l'ajout d'une quantité supplémentaire de catalyseur. La porphyrine **29** est récupérée; ceci signifie que l'addition oxydante sur le palladium n'a pas eu lieu. Le catalyseur semble inactif en présence de cette porphyrine de rhodium.

Comme la conversion de la fonction iodo de la porphyrine de rhodium (III) **29** en ester boronique n'est pas possible, l'insertion du rhodium lorsque la porphyrine est fonctionnalisée par l'ester boronique a été envisagée. Cette nouvelle voie est illustrée sur la Figure 4.9.

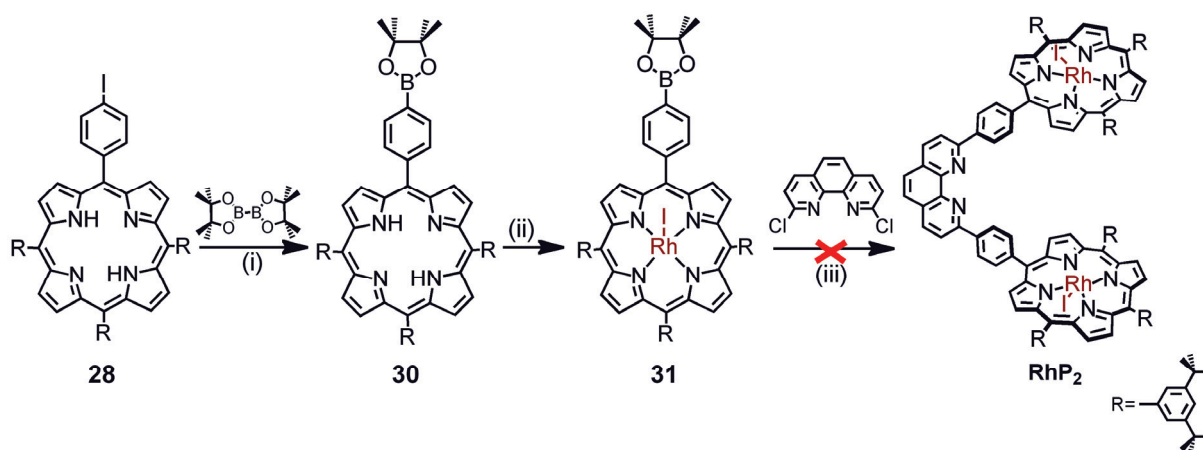


Figure 4.9. Essai de synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium à partir de la porphyrine fonctionnalisée par un ester boronique.

Conditions réactionnelles : (i) Pd(dppf)Cl₂, KOAc, dioxane, 85°C, 5 jours, 50 %; (ii) [Rh(CO)₂Cl]₂, CH₂Cl₂, NaOAc, t.a., 4 h puis I₂, CH₂Cl₂, t.a., 16 h, 50 %; (iii) Pd(PPh₃)₄, Ba(OH)₂·8 H₂O, DME, 85°C.

La porphyrine de zinc portant l'ester boronique (**11**) était disponible (Chapitre 2, paragraphe 1.2.3), mais la réaction de démétallation en présence d'un acide pour obtenir **30** aurait sans doute entraîné une dégradation de la fonction ester boronique. C'est pourquoi la synthèse commence par la conversion de la fonction iodo de la porphyrine base libre **28** en fonction ester boronique selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre 2 (paragraphe 1.2.3). **30** est obtenu avec un rendement d'environ 50 % dû à son instabilité sur les supports chromatographiques. Le rhodium est inséré dans la porphyrine **30** toujours en présence de 1,2 équivalents de [Rh(CO)₂Cl]₂. Afin d'éviter l'hydrolyse basique de la fonction ester boronique, seulement 3 équivalents de NaOAc

ont été ajoutés. Finalement **31** a été isolé avec 50 % de rendement et a été caractérisé par RMN ^1H et par spectrométrie de masse ES-MS. La dernière étape, un couplage de Suzuki de **31** avec la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline, a été essayée en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Malheureusement, parmi les nombreux produits formés, la bis-porphyrine de rhodium désirée **RhP₂** n'a pas pu être isolée. Une hypothèse plausible est que les porphyrines de rhodium complexent les phosphines¹⁶ initialement coordonnées au palladium, formant ainsi des complexes non désirés et empoisonnant par la même occasion le catalyseur.

Jusqu'à présent, la bis-porphyrine de rhodium nécessaire à la synthèse du caténane cible n'a pas pu être obtenue. Les réactions de couplage pour la formation de liaisons C-B ou C-C ne semblent pas fonctionner en présence de porphyrines de rhodium, et la tentative de métallation de la bis-porphyrine base libre mène à la formation d'un complexe d'ortho-métallation de l'unité dpp (Figure 4.7).

Il a donc fallu trouver une alternative permettant de métaller la bis-porphyrine base libre déjà construite, tout en protégeant l'unité dpp. Le cuivre (I) a été choisi comme élément protecteur de la fonction dpp, en plus de son rôle de centre « *template* » pour la synthèse de caténanes.

4. Double rôle du cuivre (I): élément protecteur et effet *template* pour la synthèse d'un [2]caténane tétra-rhodium (III)-porphyrinique

Une nouvelle stratégie de synthèse du [2]caténane a été mise au point. Elle est basée sur la formation du complexe de cuivre (I) de la bis-porphyrine base libre **H₂P₂**. Dans ce complexe **[Cu(H₂P₂)₂].PF₆**, l'unité dpp est impliquée dans le complexe de Cu(I) ce qui devrait empêcher son ortho-métallation. Le cuivre (I) sert d'élément protecteur et la métallation au rhodium (III) des porphyrines peut être envisagée sur ce complexe. Dans le nouveau complexe de cuivre (I) **[Cu(RhP₂)₂].PF₆** qui devrait être obtenu après métallation des porphyrines, deux bis-porphyrines de rhodium (III) sont coordonnées et orientées autour du cuivre (I). Ainsi, une double réaction de cyclisation en présence de deux équivalents de **Py₂Napht** devrait finalement mener au [2]caténane grâce à la

formation de quatre interactions Rh-pyridine. La Figure 4.10 résume la nouvelle voie envisagée.

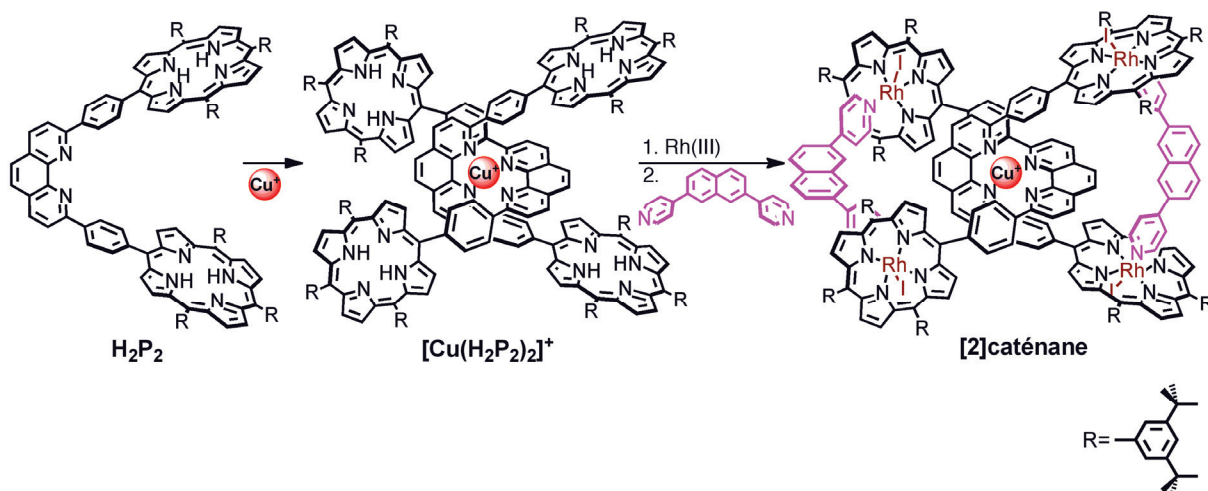


Figure 4.10. Chemin réactionnel envisagé pour la synthèse d'un [2]caténane tétra-rhodium-porphyrinique utilisant le cuivre (I) comme groupe protecteur et comme effet template.

La voie de synthèse mise en œuvre pour la synthèse de $[Cu(RhP_2)_2].PF_6$ est représentée sur la Figure 4.11.

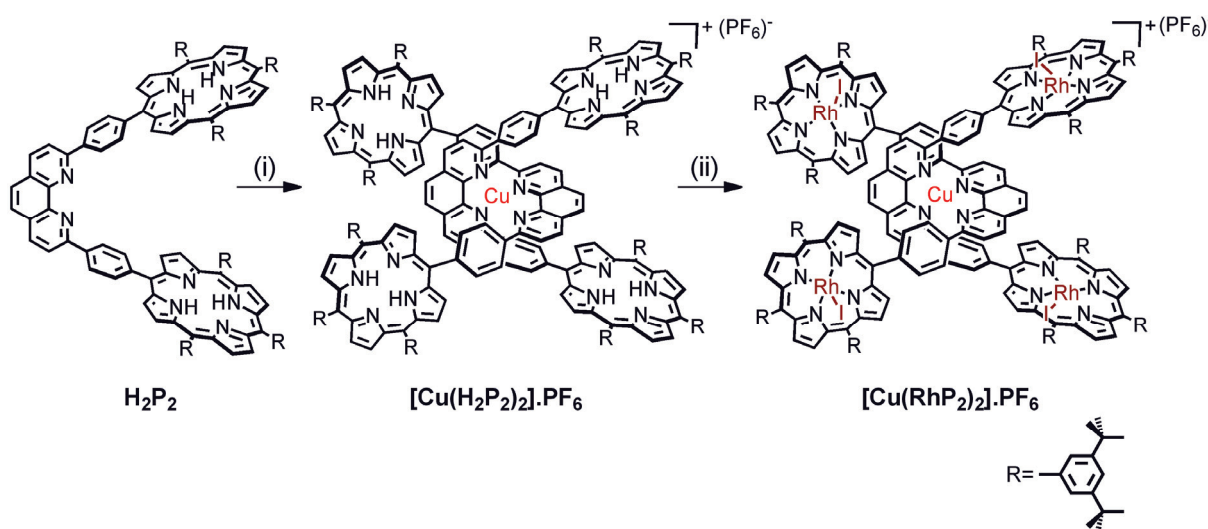


Figure 4.11. Synthèse du complexe de cuivre (I) d'une bis-porphyrine de rhodium (III).

Conditions réactionnelles : (i) $[Cu(CH_3CN)_4].PF_6$, CH_2Cl_2 , CH_3CN , 3 h, t.a., 100 %; (ii) $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $NaOAc$, CH_2Cl_2 , 4 h, t.a. puis I_2 , CH_2Cl_2 , 16 h, t.a., 62 %.

Le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{P}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ est préparé à partir d'une solution de H_2P_2 dans le dichlorométhane (2 équ.) à laquelle est ajoutée une solution de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\cdot\text{PF}_6$ dans l'acétonitrile (1 équ.). Après évaporation des solvants le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{P}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ est formé quantitativement et est caractérisé par spectroscopie de RMN ^1H et UV-visible. Il est à noter que les porphyrines base libre n'ont pas complexé le cuivre (I).

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{P}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ est repris dans le dichlorométhane. A cette solution sont ajoutés 1,2 équ. de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ par porphyrine et 2 équ. de NaOAc par porphyrine. Les complexes de cuivre (I) étant sensibles aux milieux basiques, l'ajout de NaOAc ne doit servir qu'à déprotoner les porphyrines. Le mélange réactionnel est agité sous argon à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 4 heures. Afin d'oxyder le rhodium (I) en rhodium (III), 2 équ. de I_2 par porphyrine sont additionnés et la solution est agitée sous argon pendant 16 heures.

Le brut de réaction est lavé avec une solution aqueuse saturée de KI. La phase organique est reprise dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ et une solution aqueuse saturée de KPF_6 est ajoutée. Cette étape est nécessaire afin de s'assurer que les contre-ions du complexe de cuivre sont bien des ions PF_6^- et non des ions I^- . Les solvants organiques sont évaporés; un précipité rouge est formé puis filtré.

De nombreuses méthodes de purification ont été testées avant de pouvoir isoler le complexe désiré. Finalement la méthode la plus efficace permettant de purifier le produit sans le dégrader s'est avérée être une succession de précipitations. Le solide rouge est dissout dans un minimum de dichlorométhane et de MeOH. Lorsque le dichlorométhane est évaporé, un précipité se forme. Il est filtré et lavé avec du méthanol. Le précipité correspond aux impuretés et le filtrat contient le produit désiré. Ce protocole est réitéré plusieurs fois. Ensuite, de la même façon, des précipitations dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ sont réalisées jusqu'à ce que le complexe $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ soit isolé pur. Il a été isolé avec un rendement de 62 % et a été caractérisé par spectrométrie de masse, par spectroscopie de RMN (^1H , COSY, ROESY) et par UV-visible.

Le complexe $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ a été analysé par spectrométrie de masse électrospray. L'échantillon est dissout dans le dichlorométhane ($C \approx 10^{-4} \text{ M}$). Le seul pic détecté correspond à l'ion moléculaire $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]^+$ ($m/z = 5133,4$) comme le montre la Figure 4.12.

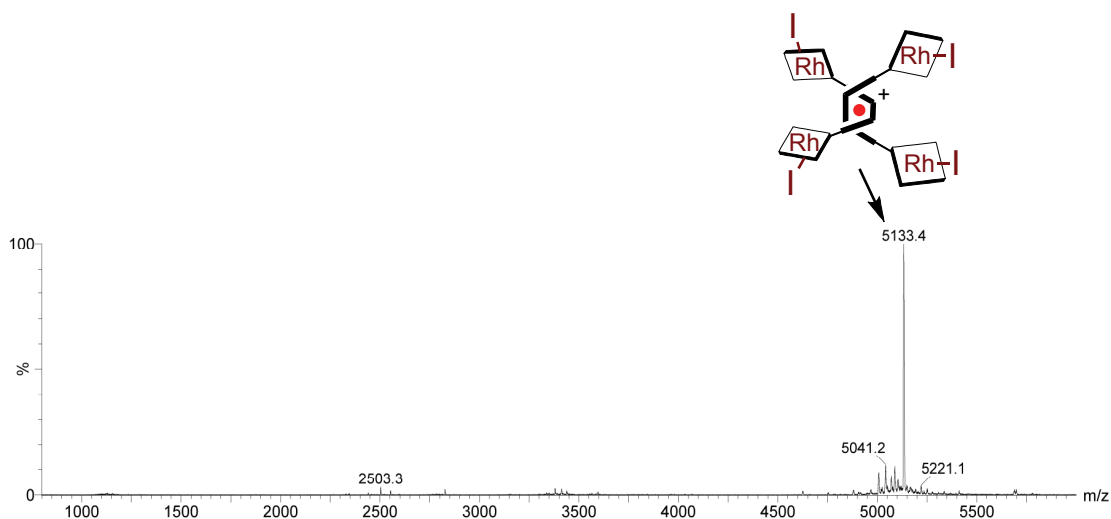


Figure 4.12. Spectre de masse électrospray de $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$.

Le spectre RMN ^1H partiel, dont les signaux des protons ont été attribués, est présenté sur la Figure 4.13.

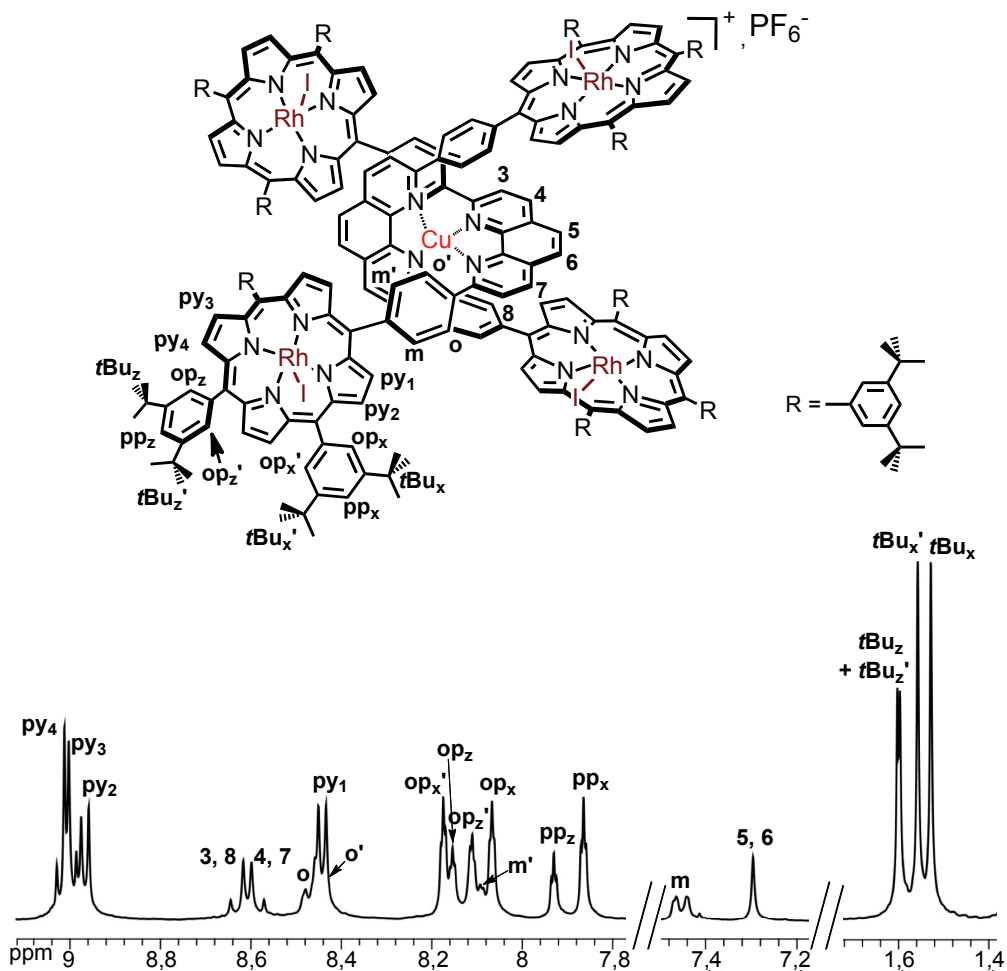


Figure 4.13. Spectre RMN ^1H partiel (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 MHz) de $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$.

Le spectre COSY de 6,4 à 9 ppm (a) et le spectre ROESY de 7,2 à 9 ppm (b) qui permettent l'attribution des signaux des protons du complexe sont représentés sur la Figure 4.14.

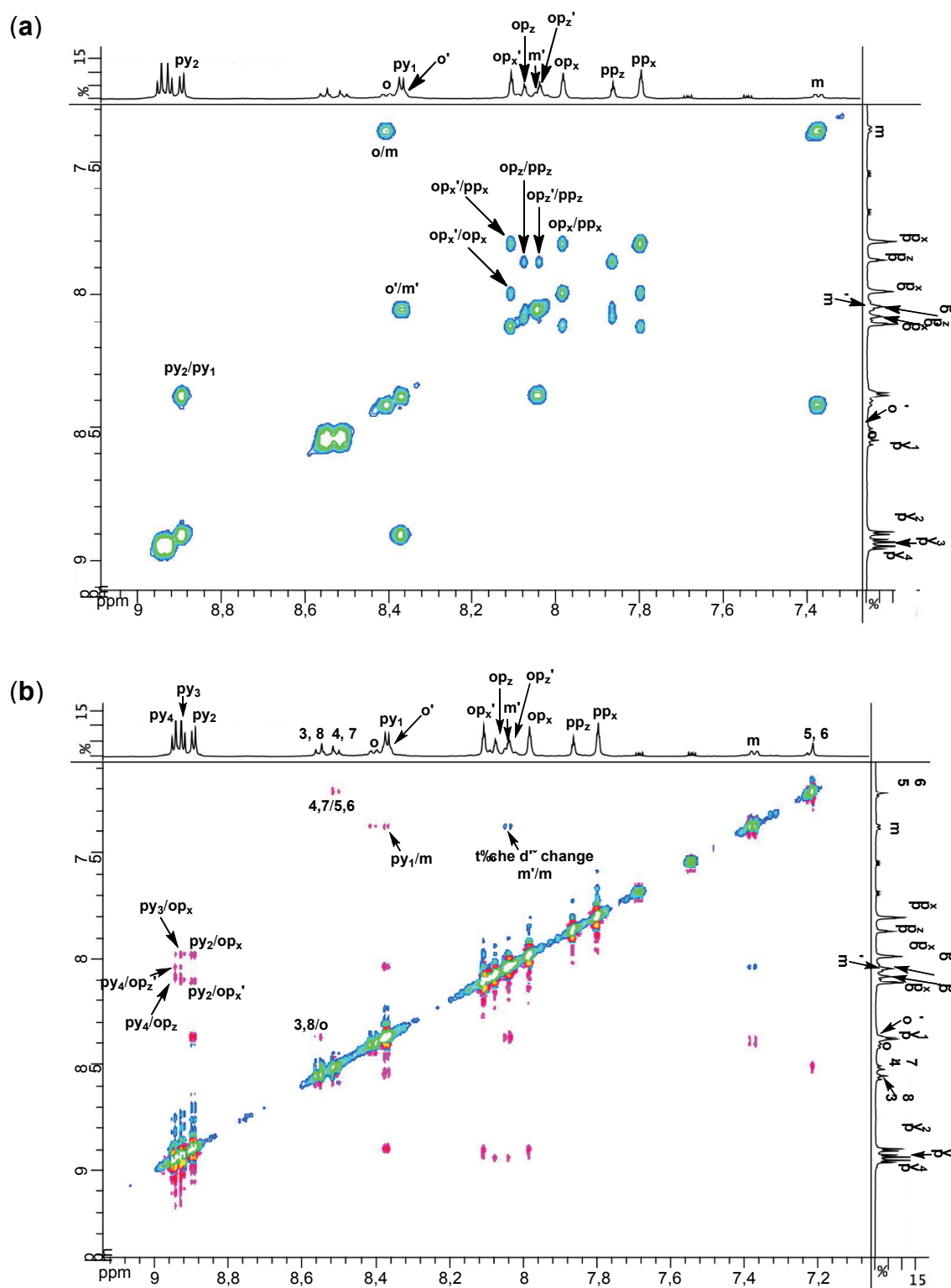


Figure 4.14. Spectres RMN partiels de $[Cu(RhP_2)_2].PF_6$ (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz): (a) COSY de 7,4 à 9 ppm, (b) ROESY de 7,2 à 9 ppm.

Dans ce complexe $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$ le rhodium est pentacoordiné, rendant les faces des porphyrines non-équivalentes. Une étude a été publiée sur la rotation des phényles en position *meso* de différentes porphyrines métallées. Il a été démontré que la vitesse de rotation des phényles était dépendante de la substitution du phényle en *para* pour des raisons électroniques et de l'ion métallique complexé par la porphyrine qui peut induire des changements de conformation.¹⁷ Ainsi, dans le cas d'une rotation lente des phényles en position *meso* d'une porphyrine qui complexé un métal pentacoordiné, les protons des phényles sont chimiquement non-équivalents. C'est le cas pour le complexe $[\text{Cu}(\text{RhP}_2)_2]\cdot\text{PF}_6$. En effet, les signaux des protons **o** correspondent à deux doublets dédoublés (**o** et **o'**) car en plus d'être couplé avec **m**, **o** est couplé avec **o'** (de la même façon **o'** est couplé avec **m'**). De même, les signaux des protons **m** sont des doublets dédoublés: **m** et **m'**; ils ont une différence de déplacement chimique de 0,70 ppm car le proton d'un chélate situé au dessus de la phénanthroline du second chélate ressent le courant de cycle et est donc plus blindé que celui qui n'est pas au dessus de la phénanthroline. Pour un même phényle, les protons **op** correspondent à deux triplets (**op** et **op'**). Le proton **op** est couplé avec une constante de couplage quasi similaire avec **op'** et avec le proton **pp**.

La réaction de cyclisation du [2]caténane est réalisée selon les conditions décrites sur la Figure 4.15.

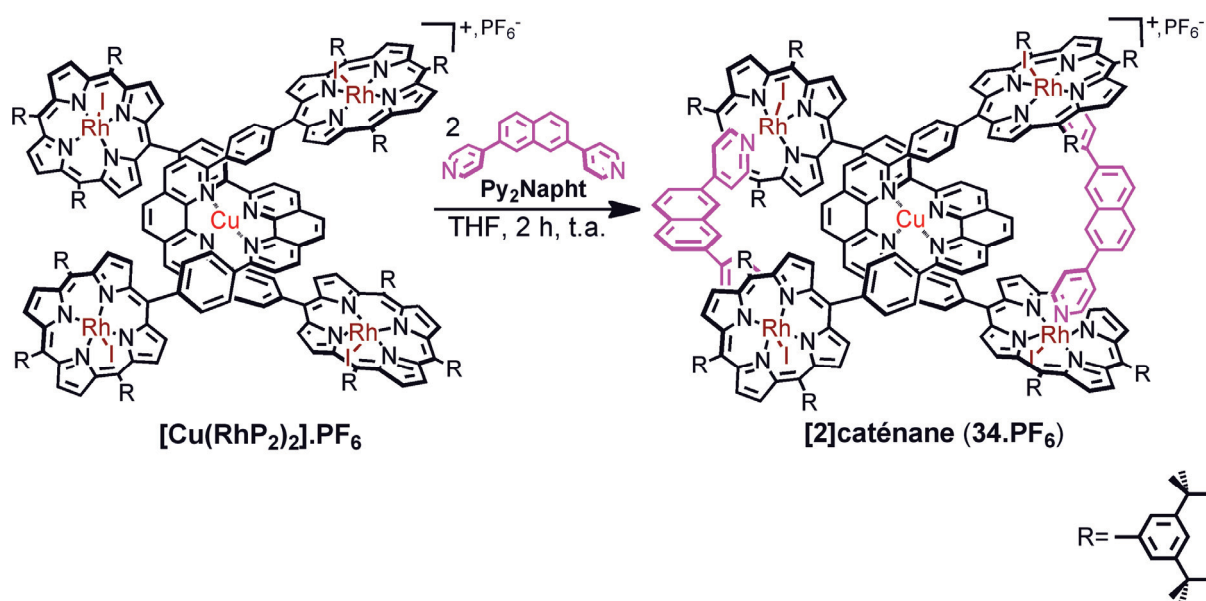


Figure 4.15. Schéma de synthèse du [2]caténane $34.\text{PF}_6$ grâce aux interactions Rh-N.

[Cu(RhP₂)₂].PF₆ (1 éq.) et **Py₂Napht** (2 éq.) sont dissous dans le THF. Le mélange est agité à température ambiante sous argon à l'abri de la lumière. Au bout de 2 heures, le solvant est évaporé. Une CCM est réalisée. Elle montre la formation de plusieurs produits. Plusieurs méthodes de purification ont dû être testées avant de trouver celle permettant d'isoler le [2]caténane désiré. Des lavages ont d'abord été tentés, malheureusement ils se sont avérés inefficaces. Ainsi le [2]caténane a dû être purifié par chromatographie sur colonne. Cependant, à cause de son instabilité sur les différentes phases stationnaires de chromatographie, il a fallu trouver un compromis entre le temps d'élution et une bonne séparation. Finalement, le produit est adsorbé sur alumine, déposé sur une colonne de silice qui est éluée avec un mélange de CH₂Cl₂/MeOH dont la proportion varie de 99,5/0,5 à 95/5. Une partie du produit désiré est récupérée à la sortie de la colonne (4 mg), une autre partie est restée fixée sur l'alumine et a donc été désorbée (6 mg). Le [2]caténane **34.PF₆** est isolé avec un rendement de 19 %.

Même si la constante d'association de la liaison Rh-N est élevée (10⁶ fois plus élevée que celle de la liaison Zn-N) des échanges de ligand de la sphère de coordination du rhodium ont pu être observés.¹⁸ Cependant, dans le cas du caténane **34.PF₆**, qui met en jeu des chélates, la constante d'association des liaisons Rh-N créées est encore plus élevée. Nous pouvons donc supposer que ces liaisons sont inertes et donc que le caténane est obtenu sous contrôle cinétique. Au vu de la plaque CCM du brut de réaction, le rendement de formation du [2]caténane est estimé à environ 65 %. Les différents essais de purification et l'instabilité du produit sur les phases solides de chromatographie expliquent le faible rendement en produit isolé.

Le [2]caténane **34.PF₆** a été caractérisé par spectrométrie de masse électrospray. Différents signaux ont été observés. L'un correspond à l'ion moléculaire **34⁺** ($m/z = 5697,4$), l'intensité de ce signal est faible. Deux autres signaux, d'intensité plus élevée, sont des produits de décooordination correspondant à l'ion moléculaire qui s'est décoordiné d'un ligand **Py₂Napht** ($m/z = 5414,7$) puis de deux ($m/z = 5132,6$).

Sur la Figure 4.16, les déplacements chimiques de **Py₂Napht** et du [2]caténane **34.PF₆** sont comparés.

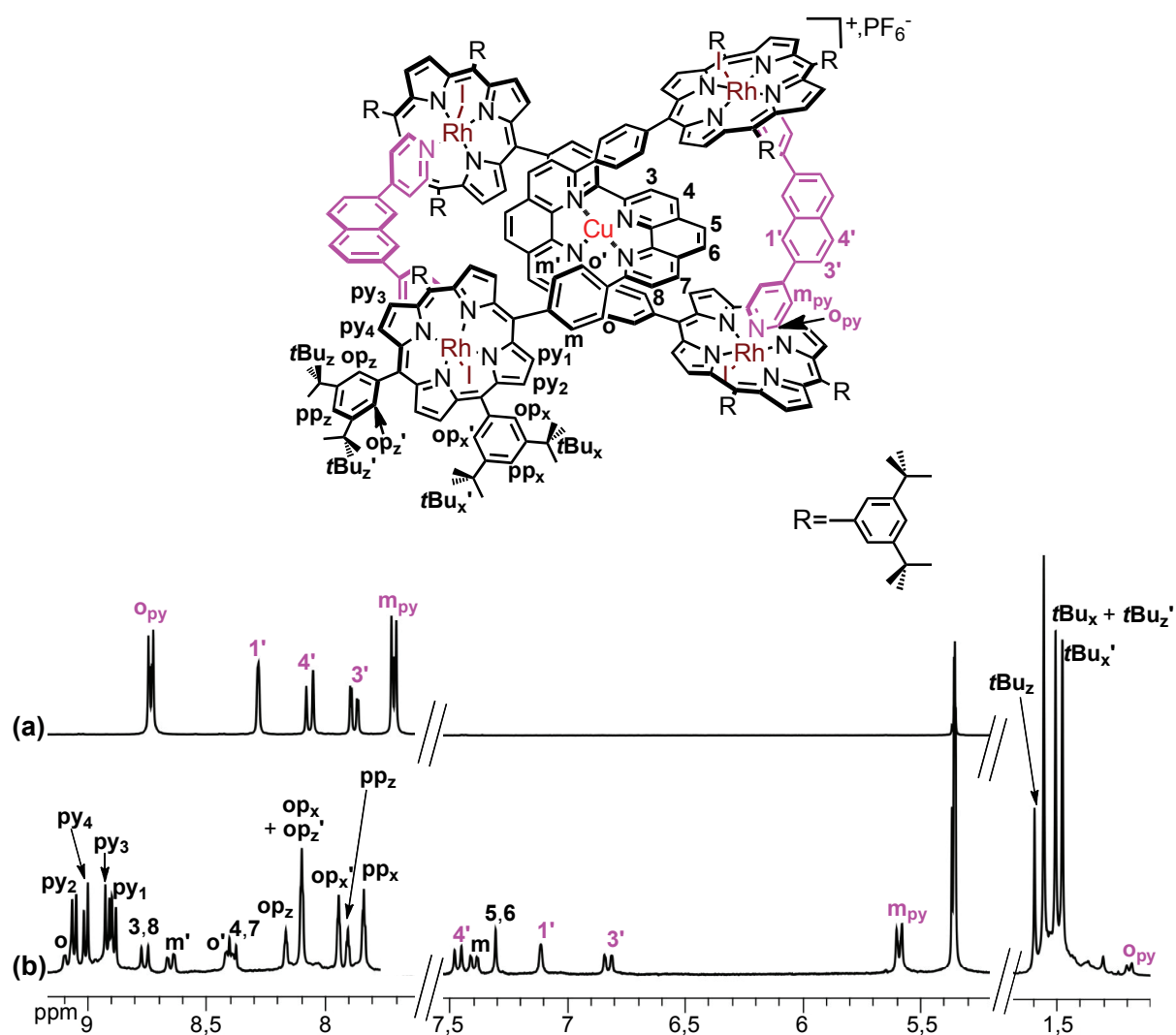


Figure 4.16. Spectres RMN partiels (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 MHz) de: (a) **Py₂Napht**, (b) **34.PF₆**.

L'attribution des différents signaux des protons a été rendue possible grâce aux expériences RMN 2D COSY et ROESY. L'intégralité du spectre COSY (a) est présentée sur la Figure 4.17 ainsi qu'un zoom de 6,8 à 9 ppm (b).

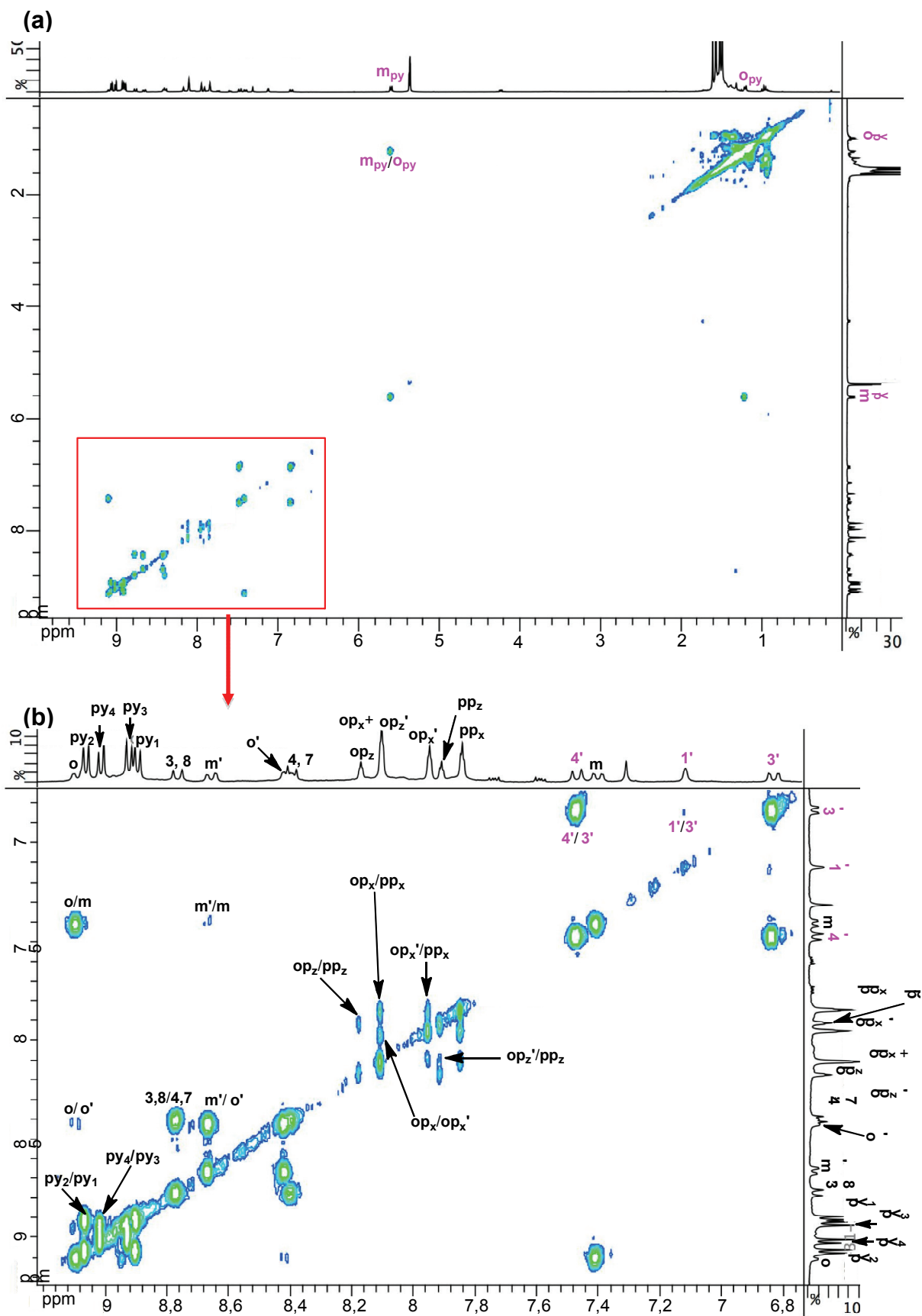


Figure 4.17. Spectres COSY (CD_2Cl_2 , 298 K, 500 MHz) de **34.PF₆**: (a) de 1 à 9 ppm; (b) de 6,8 à 9 ppm.

Le spectre COSY (a) permet de montrer la corrélation entre les protons de la pyridine de **Py₂Napht**. Leurs signaux sont des doublets bien définis, ce qui montre qu'ils ne sont pas impliqués dans un processus de dissociation à l'échelle de la RMN. Seuls les signaux des protons qui correspondent à la pyridine coordinée sont observés. De plus, ils sont très blindés ($\Delta\delta = -2,12$ ppm et $-7,55$ ppm respectivement pour **m_{py}** et **o_{py}** par rapport à **Py₂Napht** libre) car ils subissent le courant de cycle des porphyrines de rhodium. Dans le cas de son analogue au zinc (Chapitre 3, paragraphe 4.2), les signaux **m_{py}** et **o_{py}** sont moins blindés ($\Delta\delta = -1,15$ ppm et $-3,52$ ppm respectivement pour **m_{py}** et **o_{py}** par rapport à **Py₂Napht** libre) car le zinc (II) est plus riche en électrons que le rhodium (III).

Comme pour le complexe **[Cu(RhP₂)₂].PF₆** les protons des phényles en *meso* des porphyrines ne sont pas équivalents suivant leur position par rapport au plan de la porphyrine. Ainsi les signaux des protons **o** et **m** correspondent à deux doublets dédoublés (**o/o'** et **m/m'**). Une forte différence de déplacement chimique est observée pour chaque couple ($\Delta(\delta_o-\delta_{o'}) = 0,67$ ppm et $\Delta(\delta_m-\delta_{m'}) = 1,25$), car les protons d'un chélate qui se trouvent au dessus de la phénanthroline du second chélate sont plus blindés que ceux qui ne sont pas au dessus du cycle aromatique. Les protons **op** sont quant à eux représentés par quatre triplets (**op_x/op_{x'}** et **op_z/op_{z'}**).

Le spectre ROESY permet de voir les corrélations par couplages dipolaires entre les protons **5**, **6** et **4**, **7** ainsi que d'identifier les protons pyrroliques grâce aux corrélations avec les protons **op** et **pp**.

5. Conclusion

Un [2]caténane contenant quatre porphyrines de rhodium (III) a été construit grâce à quatre interactions Rh(III)-N avec un ligand dipyridyle.

L'insertion de rhodium dans une bis-porphyrine contenant un « espaceur » dpp s'est avérée délicate. Pour éviter l'ortho-méallation de l'unité dpp, celle-ci a du être protégée par le cuivre (I). Le cuivre (I) a également servi d'élément « *template* » pour la synthèse d'un [2]caténane en coordinant et en orientant les précurseurs acycliques. La deuxième étape de formation du caténane, la double cyclisation, n'a pas été quantitative puisque les pyridines se lient au rhodium de manière irréversible. La double réaction de

cyclisation par coordination du rhodium (III) s'effectue sous contrôle cinétique. La purification du [2]caténane s'est avérée difficile et explique la faible quantité de produit obtenue.

Ce chapitre et le précédent ont montré que des [2]caténanes non-covalents peuvent être obtenus par des interactions Zn(II)-N ou des interactions Rh(III)-N. Il serait intéressant d'utiliser ces briques pour la synthèse dirigée d'oligocaténanes voire de polycaténanes, en enfilant des fragments dans les macrocycles qui constituent les [2]caténanes. Une approche de cette méthode est décrite dans le Chapitre 5.

1. (a) H. J. Callot, F. Metz, C. Piechoki, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 2365-2369; (b) J. L. Maxwell, K. C. Brown, D. W. Bartley, T. Kodadek, *Science*, **1992**, *256*, 1544-1547; (c) S. O'Malley, T. Kodadek, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2299-2302.
2. Y. Aoyama, Y. Tanaka, T. Yoshida, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *329*, 251-266.
3. (a) H. J. Callot, F. Metz, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 4321-4324; (b) Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 478-479; (c) H. J. Callot, F. Metz, *New J. Chem.*, **1985**, *9*, 167-171.
4. Y. Aoyama, T. Watanabe, H. Onda, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 1183-1186.
5. Y. Aoyama, T. Fujisawa, T. Watanabe, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 943-947.
6. Y. Aoyama, Y. Tanaka, T. Fujisawa, T. Watanabe, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2555-2559.
7. (a) Y. Aoyama, A. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4976-4077; (b) Y. Aoyama, M. Asakawa, A. Yamagishi, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3145-3151.
8. (a) H. Ogoshi, H. Hatakeyama, K. Yamamura, Y. Kuroda, *Chem. Lett.*, **1990**, 51-54; (b) Y. Kuroda, H. Hatakeyama, N. Inakoshi, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8285-8288.
9. H.-J. Kim, J. E. Redman, M. Nakash, N. Feeder, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5178-5183.
10. K. Fukushima, K. Funatsu, A. Ichimura, Y. Sasaki, M. Suzuki, T. Fujihara, K. Tsuge, T. Imamura, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3187-3193.
11. M. J. Gunter, N. Bampos, K. D. Johnstone, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 166-173.
12. T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 870-873.
13. K. M. Mullen, M. J. Gunter, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3336-3350.

14. A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1395-1403.
15. A. J. Blake, C. O. Dietrich-Buchecker, T. I. Hyde, J.-P. Sauvage, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1663-1665.
16. E. Stulz, S. M. Scott, Y.-F. Ng, A. D. Bond, S. J. Teat, S. L. Darling, N. Feeder, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6564-6574.
17. S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *90*, 6594-6599.
18. K. M. Mullen, M. J. Gunter, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3336-3350.

Série de ligands « étendus » pour la synthèse de caténanes assemblés par des liaisons de coordination

Une nouvelle bis-porphyrine et une nouvelle bis-pyridine ont été synthétisées pour la construction d'une nouvelle série de macrocycles et de caténanes assemblés par des liaisons non-covalentes. Ces nouveaux macrocycles sont des précurseurs intéressants pour la synthèse de [2]polycaténanes.

1. Introduction

Deux types de [2]caténanes ont été synthétisés. Dans le Chapitre 3, les [2]caténanes sont assemblés par des liaisons de coordination labiles Zn(II)-N et dans le Chapitre 4, un [2]caténane a été cyclisé par des liaisons non-covalentes inertes Rh(III)-N. La synthèse de ce dernier caténane s'était avérée difficile notamment lors de l'étape de métallation au rhodium de la bis-porphyrine.

L'objectif de ce Chapitre est la synthèse d'une nouvelle bis-porphyrine où les deux porphyrines ne sont pas reliées par un chélate mais par le 2,7-diphényl-naphtalène. L'insertion d'un métal de type ruthénium (II) ou rhodium (III) devrait ainsi être plus aisée. Le 2,7-diphényl-naphtalène impose un angle de 120° entre les deux porphyrines et la distance M-M est estimée à environ 16 Å. Pour la construction d'un [2]caténane, il faut un ligand géométriquement complémentaire à la bis-porphyrine et qui soit fonctionnalisé par deux pyridines terminales et par un chélate. Nous avons choisi une bis-pyridine où les deux pyridines sont séparées par la 2,9-diphényl-phénanthroline. L'angle séparant les axes de rotation contenant les pyridines est de 60° et la distance N-N calculée est de 13 Å. Les deux ligands sont représentés sur la Figure 5.1.

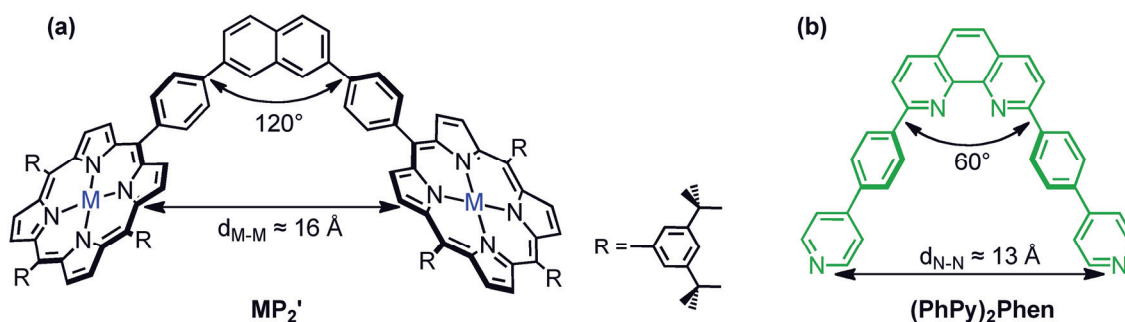


Figure 5.1. Structures chimiques et données géométriques: (a) de la bis-porphyrine MP_2' , (b) de la bis-pyridine $(PhPy)_2Phen$.

Trois cations métalliques ont été insérés dans les porphyrines: le zinc (II), le rhodium (III) et le ruthénium (II). Des tentatives de synthèse ont été réalisées afin d'obtenir les macrocycles et les [2]caténanes à partir des différentes métallo bis-porphyrines.

L'intérêt d'avoir un macrocycle construit par des liaisons de coordination fortes revient à avoir un anneau « figé » qui peut être utilisé comme point de départ pour la synthèse de [2]caténanes dissymétriques voire de [2]polycaténanes en agrandissant peu à peu la chaîne (Figure 5.2).

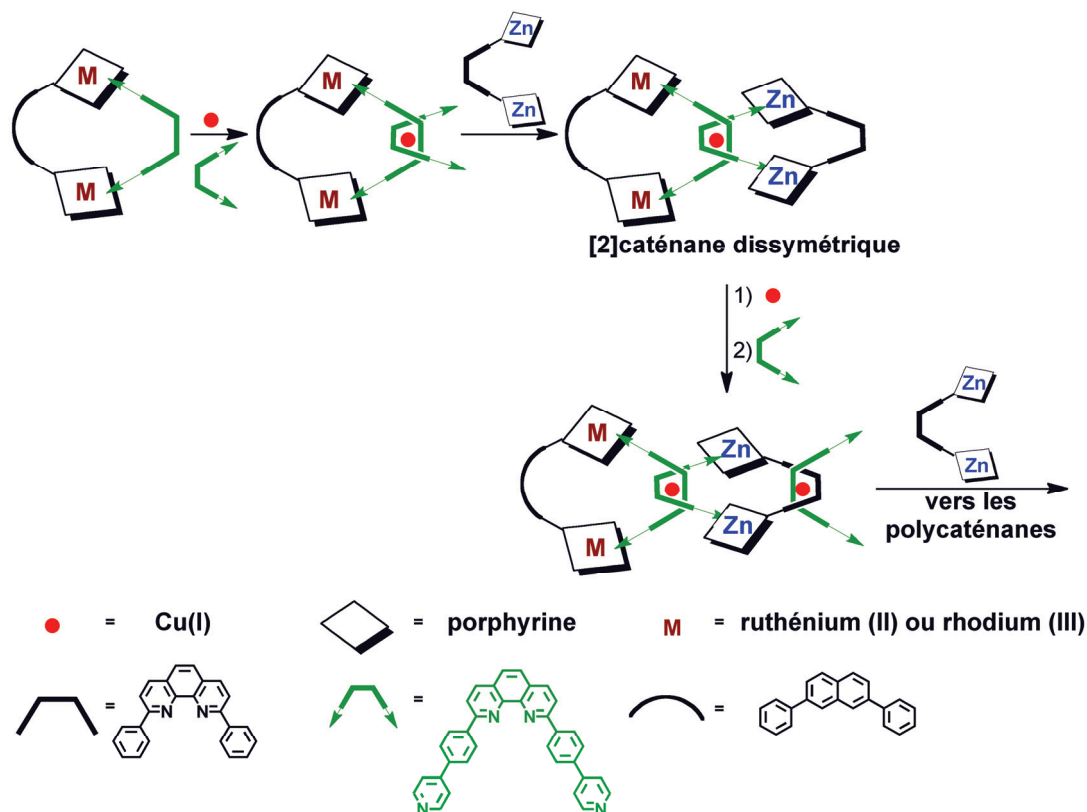


Figure 5.2. Synthèse de [2]caténanes dissymétriques et de polycaténanes.

Un chélate peut être enfilé dans le macrocycle grâce à l'effet *template* du cuivre (I). Mais si le macrocycle est formé de liaisons labiles cette étape risque de mener à un mélange de produits non séparables, c'est pourquoi il faut partir d'un macrocycle assemblé par des liaisons fortes. D'autre part, afin de s'assurer que l'étape d'enfilage soit réalisable il faut que la taille interne du macrocycle soit suffisamment grande. Ensuite, si le chélate enfilé est fonctionnalisé par des pyridines terminales l'ajout d'une seconde bis-porphyrine va cycliser le précurseur de caténane et un [2]caténane non-symétrique peut être obtenu. Si cette deuxième bis-porphyrine porte un chélate, un nouvel équivalent de cuivre (I) et de bis-pyridine peuvent être ajoutés. Cette stratégie mène à la synthèse d'un [2]polycaténane.

2. Synthèse des nouveaux ligands et d'un [2]caténane assemblé par des liaisons labiles Zn(II)-N

2.1 Synthèse des ligands

2.1.1 Synthèse de la bis-porphyrine de zinc (II) **ZnP₂'**

La synthèse de **ZnP₂'** se fait en deux étapes à partir du dérivé de naphthalène **18** fonctionnalisé par deux triflates (Chapitre 2, paragraphe 3.1) et de la iodo-phényl porphyrine de zinc **10** (Chapitre 2, paragraphe 1.2.3). Le schéma réactionnel est décrit sur la Figure 5.3.

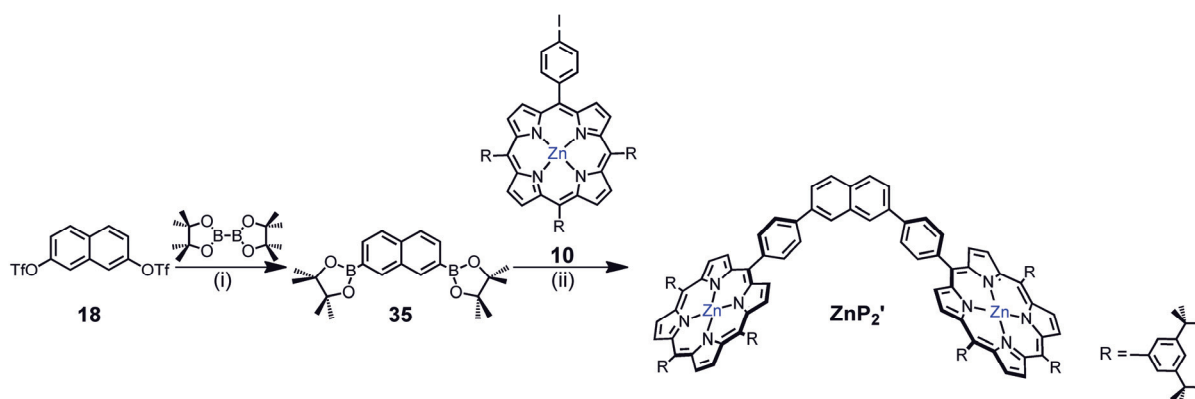


Figure 5.3. Schéma réactionnel de synthèse de **ZnP₂'**.

Conditions réactionnelles: (i) PdCl₂(dppf), dppf, KOAc, dioxane, 85°C, 30-40 %; (ii) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, toluène/EtOH/H₂O, 90°C, 50 %.

La synthèse débute par la conversion des esters trifliques de **18** en esters boroniques. Les conditions de Miyaura sont utilisées.¹ **18** est couplé avec le bis-(pinacolato)-diborane en présence du catalyseur PdCl₂(dppf) et de KOAc. Dans le cas de couplages d'esters trifliques, il est important de rajouter le ligand dppf car la libération d'anions triflates empoisonne le catalyseur. Après une chromatographie rapide sur silice, **35** est isolé avec un rendement qui varie de 30 à 40 %. **35** est ensuite couplé à la iodo-phénylporphyrine de zinc **10** par une double réaction de Suzuki selon des conditions décrites par Sanders et coll.² Le couplage se fait en présence du catalyseur Pd(PPh₃)₄ et de carbonate de sodium dans un mélange toluène/EtOH/H₂O (10 : 4 : 3). Après purification par chromatographie et recristallisation, **ZnP₂'** est obtenu avec 50 % de rendement. Le rendement global de ces deux étapes varie entre 15 et 20 %. **ZnP₂'** a été caractérisé par spectrométrie de masse ES-MS, microanalyse et par spectroscopie RMN ¹H et UV-vis.

2.1.2 Synthèse de la bis-pyridine **(PhPy)₂Phen**

(PhPy)₂Phen est obtenu en une étape à partir de la 2,9-bis(4-bromophényl)-1,10-phénanthroline **9** (Chapitre 2, paragraphe 1.2.2) et de l'acide (4-pyridinyl)boronique commercial (Figure 5.4).

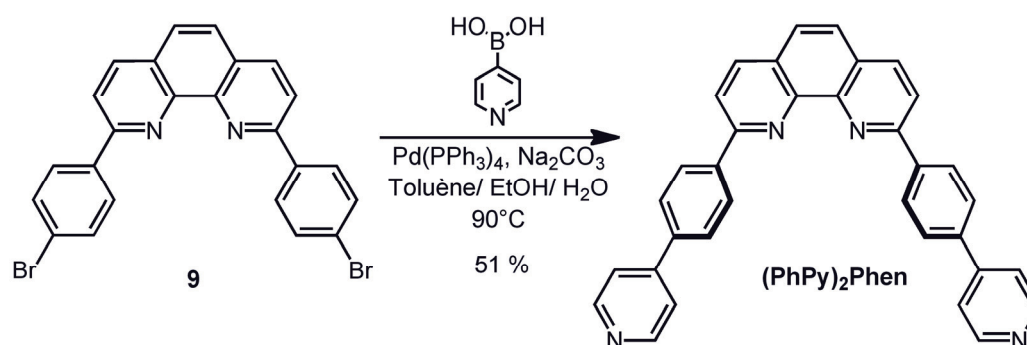


Figure 5.4. Synthèse de **(PhPy)₂Phen**.

Un double couplage C-C de Suzuki entre **9** et l'acide (4-pyridinyl)boronique est réalisé.³ La réaction se fait à l'aide du catalyseur Pd(PPh₃)₄ dans un mélange toluène/EtOH/H₂O. **(PhPy)₂Phen** est isolé avec un rendement de 51 % après purification et a été caractérisé par microanalyse, RMN ¹H et par spectrométrie de masse ES-MS.

2.2 Premiers travaux de coordination: synthèse d'un macrocycle et d'un [2]caténane

2.2.1 Synthèse d'un macrocycle formé par des interactions Zn-N

Un macrocycle a pu être obtenu en une étape à partir de **ZnP₂'** et **(PhPy)₂Phen** grâce à des liaisons non-covalentes Zn-N. Le principe de formation du macrocycle est détaillé sur la Figure 5.5.

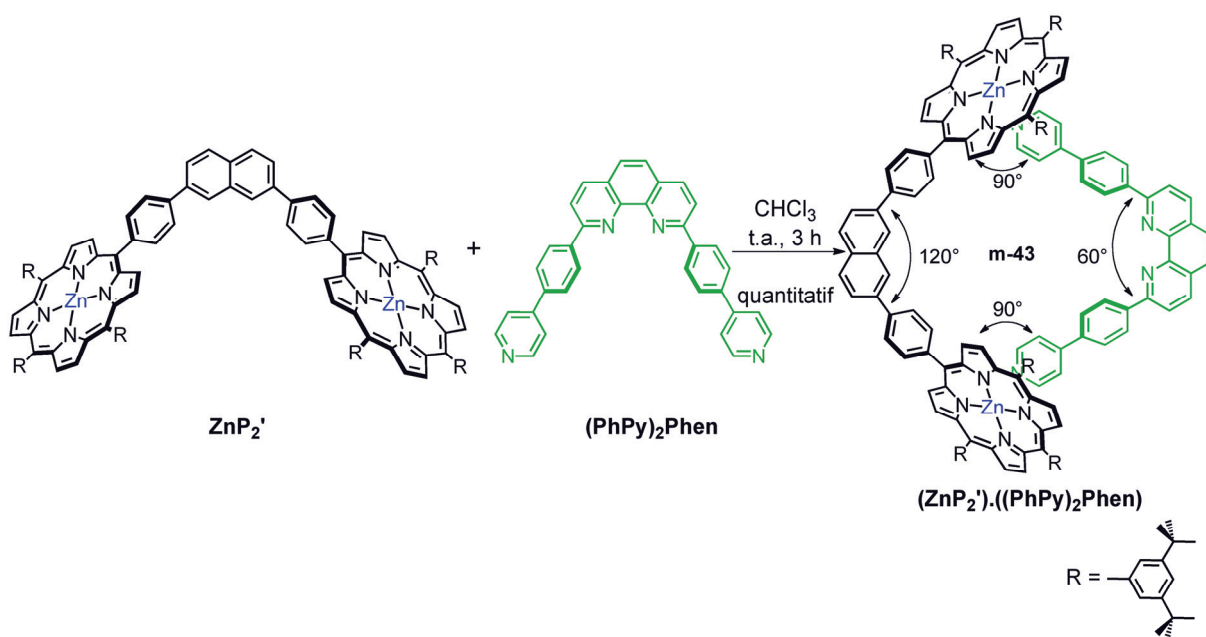


Figure 5.5. Synthèse d'un macrocycle assemblé par des interactions Zn-N.

ZnP₂' (1 éq.) et **(PhPy)₂Phen** (1 éq.) sont dissous dans le chloroforme. La solution est agitée à température ambiante sous argon. Le macrocycle **(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)** est obtenu quantitativement après l'évaporation de CHCl_3 .

Le périmètre interne de ce nouveau macrocycle est constitué de 43 atomes. Il s'agit du plus grand macrocycle présenté jusqu'alors. Nous pouvons également noter que les deux constituants du macrocycle sont parfaitement complémentaires. La somme des différents angles (angles formés par les « espaceurs » et les angles de coordination) est de 360° .

Les expériences de RMN ^1H 1D et 2D ont permis de caractériser **(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)**. Sur la Figure 5.6 sont comparés les déplacements chimiques de **(PhPy)₂Phen** (a), **ZnP₂'** (b) et du macrocycle **(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)** (c).

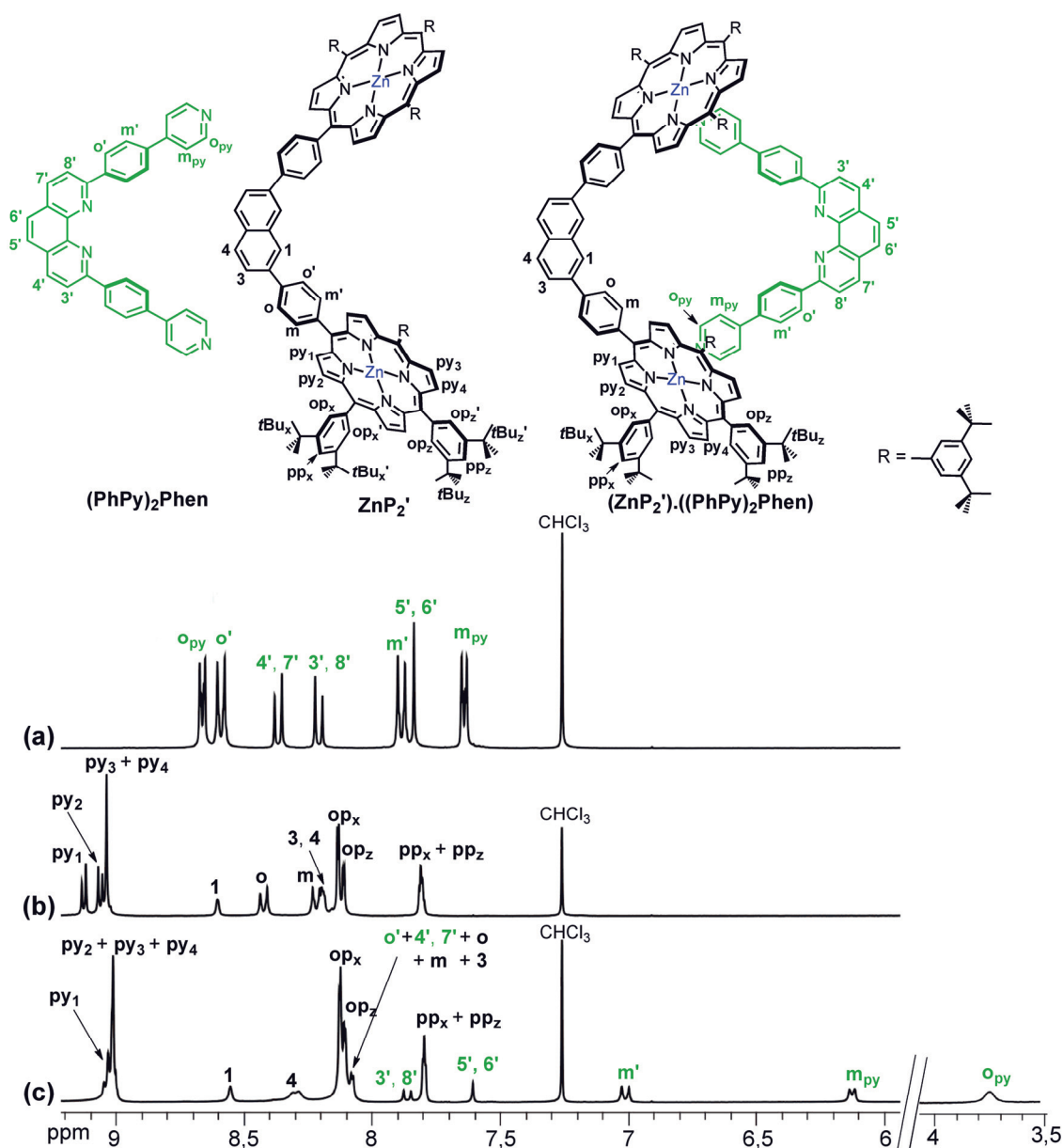


Figure 5.6. Spectres RMN partiels (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz) de: (a) $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$, (b) ZnP_2' , (c) $(\text{ZnP}_2') \cdot ((\text{PhPy})_2\text{Phen})$.

Les déplacements chimiques des protons du fragment ZnP_2' dans le macrocycle sont très proches de ceux dans ZnP_2' libre alors que les signaux de $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$ sont blindés par la coordination. Ils subissent le courant de cycle des porphyrines de zinc. Les protons m_{py} et o_{py} des pyridines sont particulièrement blindés ($\Delta\delta = -1.51$ ppm et $\Delta\delta = -4.92$ ppm respectivement pour m_{py} et o_{py} comparé à $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$ libre). Dans les assemblages vus au Chapitre 2 (paragraphe 2.2) et 3 (paragraphe 3.2.1) les signaux m_{py} étaient larges et les signaux o_{py} très larges. Dans ce nouvel exemple, m_{py} correspond à

un doublet et \mathbf{o}_{py} à un signal large. Cela signifie que la position de la pyridine en axial de la porphyrine de zinc est bien définie.

2.2.2 Synthèse d'un [2]caténane assemblé par des interactions Zn-N

Un [2]caténane a été formé à partir de $\mathbf{(PhPy)_2Phen}$ en deux étapes comme le décrit la Figure 5.7.

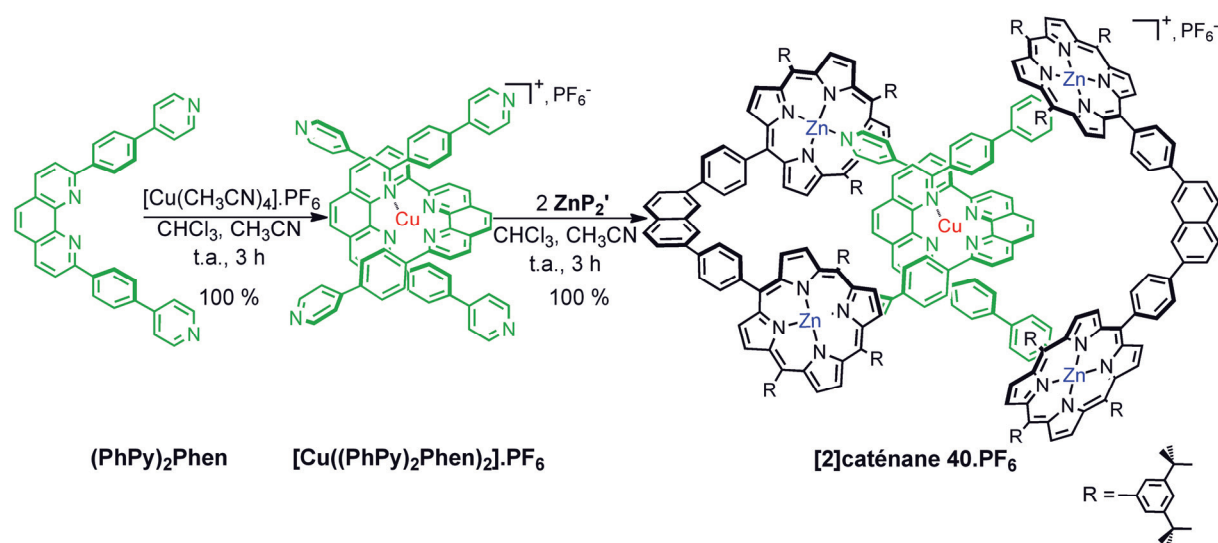


Figure 5.7. Synthèse d'un [2]caténane en deux étapes sous contrôle thermodynamique.

La synthèse débute par la formation de $[\text{Cu}((\text{PhPy})_2\text{Phen})_2].\text{PF}_6$. Une solution de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4].\text{PF}_6$ (1 éq.) dans l'acétonitrile est ajoutée à une solution de $\mathbf{(PhPy)_2Phen}$ (2 éq.) dans le chloroforme. La solution devient immédiatement rouge. Après 3 heures les solvants sont évaporés. $[\text{Cu}((\text{PhPy})_2\text{Phen})_2].\text{PF}_6$ est formé quantitativement. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse et par spectroscopie de RMN ^1H .

$[\text{Cu}((\text{PhPy})_2\text{Phen})_2].\text{PF}_6$ (1 éq.) est repris dans l'acétonitrile et une solution de ZnP_2' (2 éq.) dans le chloroforme y est ajoutée. Le mélange est agité à température ambiante. L'évaporation des solvants permet d'isoler quantitativement le [2]caténane $\mathbf{40.PF}_6$.

Dans le Chapitre 3 (paragraphe 4.1) il était impossible d'obtenir le [2]caténane composé du complexe $[\text{Cu}(\text{Py}_2\text{Phen})_2].\text{PF}_6$ et de deux bis-porphyrines en position externe. Un nouveau type de [2]caténane a donc été obtenu car la distance N-N de deux pyridines de

deux chélates différents liés au cuivre est plus grande et il n'y a donc plus de gêne stérique entre les porphyrines.

Les expériences de RMN ^1H (1D, COSY, ROESY) et de spectrométrie de masse électrospray ont permis de caractériser **40.PF₆**.

En spectrométrie de masse électrospray le pic majoritaire détecté correspond à l'ion moléculaire **40⁺** ($m/z = 5346,7$). Les pics d'intensité moins élevée correspondent à l'ion moléculaire ayant perdu une bis-porphyrine **ZnP₂'** ($m/z = 3190,6$) et à **ZnP₂'** seul ($m/z = 2154,8$).

Sur la Figure 5.8 sont comparés les spectres RMN du [2]caténane **40.PF₆** et du macrocycle (**ZnP₂'**).((PhPy)₂Phen) qui le constitue.

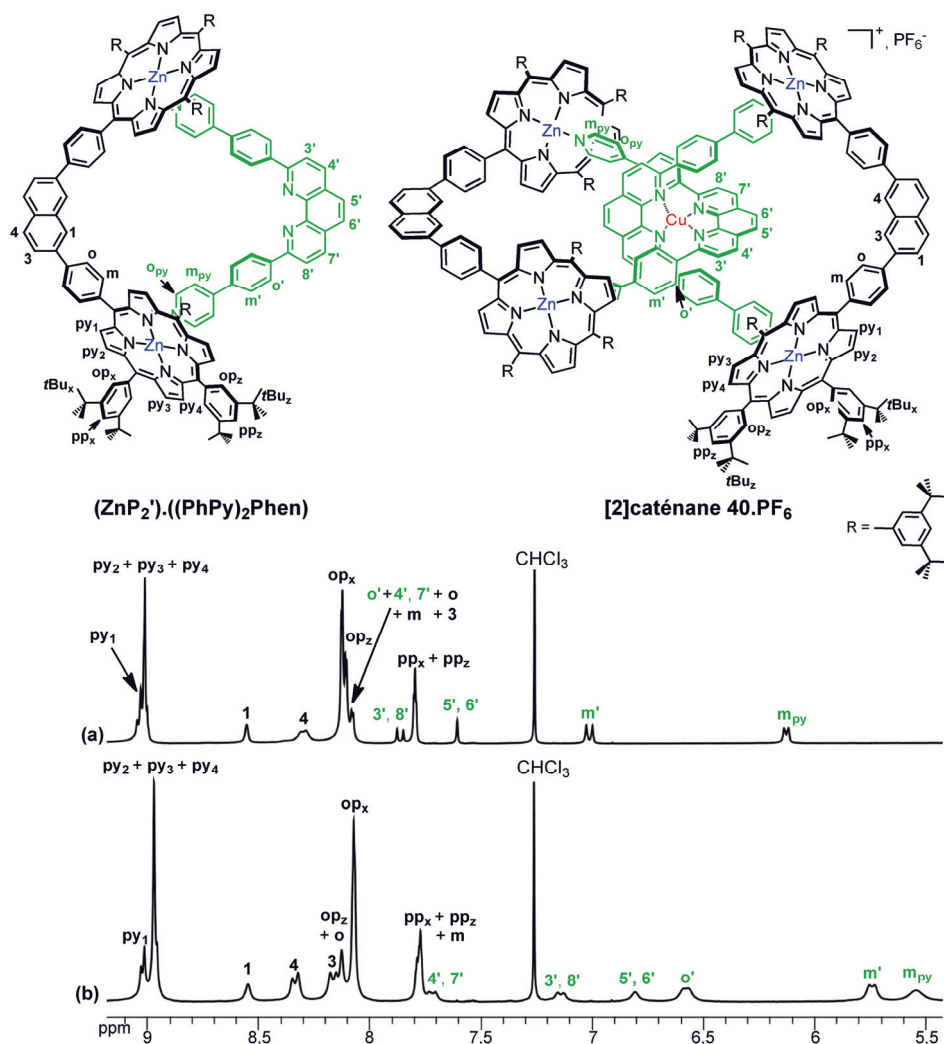


Figure 5.8. Spectres RMN partiels (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz): (a) (**ZnP₂'**).((PhPy)₂Phen), (b) [2]caténane **40.PF₆**.

Les signaux des protons de **(PhPy)₂Phen**, excepté **o_{py}**, sont blindés lorsque **(PhPy)₂Phen** est coordonné au cuivre (I). Les signaux des protons **5', 6'** et **4', 7'** sont blindés à cause de la présence d'un métal. Les autres protons sont blindés car l'encastrement place un **(PhPy)₂Phen** au dessus du cycle de la phénanthroline du second **(PhPy)₂Phen**, dans le volume de blindage créée par le courant d'anneaux. Le proton **m_{py}** est touché dans une moindre mesure par l'encastrement. C'est pourquoi il est faiblement blindé et **o_{py}** ne l'est pas du tout car il est trop éloigné de la phénanthroline.

2.2.3 Constantes d'association du macrocycle et du [2]caténane

Les constantes d'association du macrocycle **(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)** et du [2]caténane **41.PF₆** ont été mesurées grâce à des titrages par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit dans le Chapitre 3, paragraphe 3.2.

Pour le macrocycle la constante d'association de l'équilibre suivant a été calculée:



$$K_{ass} = \frac{[(\text{ZnP}_2') \cdot ((\text{PhPy})_2\text{Phen})]}{[\text{ZnP}_2'] \times [(\text{PhPy})_2\text{Phen}]}$$

La valeur obtenue pour le **log K_{ass}** est de **5,24 ± 0,20**.

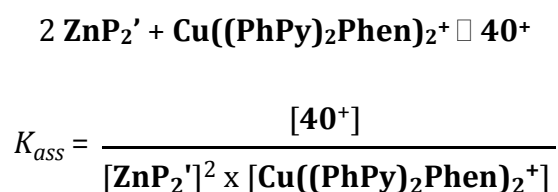
Cette valeur se situe entre celles déterminées pour **(ZnP₂)·(Py₂Phen)** et **(ZnP₂)·(Py₂Napht)** (Tableau 1).

Macrocycle	log K _{ass}
(ZnP₂)·(Py₂Phen)	4,87 ± 0,20
(ZnP₂)·(Py₂Napht)	7,03 ± 0,03
(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)	5,24 ± 0,20

Tableau 5.1. Constantes d'association des différents macrocycles assemblés par des liaisons Zn-N.

Le macrocycle **(ZnP₂).(Py₂Napht)** est le cas idéal. Les constituants sont parfaitement complémentaires et les ligands sont courts, d'où une constante d'association élevée. Pour le macrocycle **(ZnP₂').((PhPy)₂Phen)** la complémentarité est également parfaite cependant les ligands sont plus longs et donc la constante d'association est plus faible. **(ZnP₂).(Py₂Phen)** a la constante d'association la plus faible car la complémentarité angulaire entre les ligands n'est pas bonne.

La constante d'association du [2]caténane a également été déterminée. Elle correspond à l'équilibre suivant :



L'analyse des courbes a conduit à la détermination d'une constante d'association correspondant à la coordination simultanée de deux bis-porphyrines **ZnP₂'** au complexe **[Cu((PhPy)₂Phen)₂]⁺**. Un **log K_{ass} = 10,9 ± 0,1** a été trouvé. Cette valeur correspond environ au carré de celle trouvée pour la formation du macrocycle. On peut en déduire qu'il n'y a pas d'effet coopératif. Les deux **ZnP₂'** se coordinent à **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** avec la même constante d'association.

3. Synthèse de [2]caténanes assemblés par des liaisons de coordination inertes

3.1 Essai de synthèse de [2]caténanes formés par des liaisons Rh(III)-N

3.1.1 Synthèse d'une bis-porphyrine de rhodium (III)

La bis-porphyrine de rhodium **RhP₂'** a été préparée en deux étapes à partir de **ZnP₂'** comme le montre la Figure 5.9.

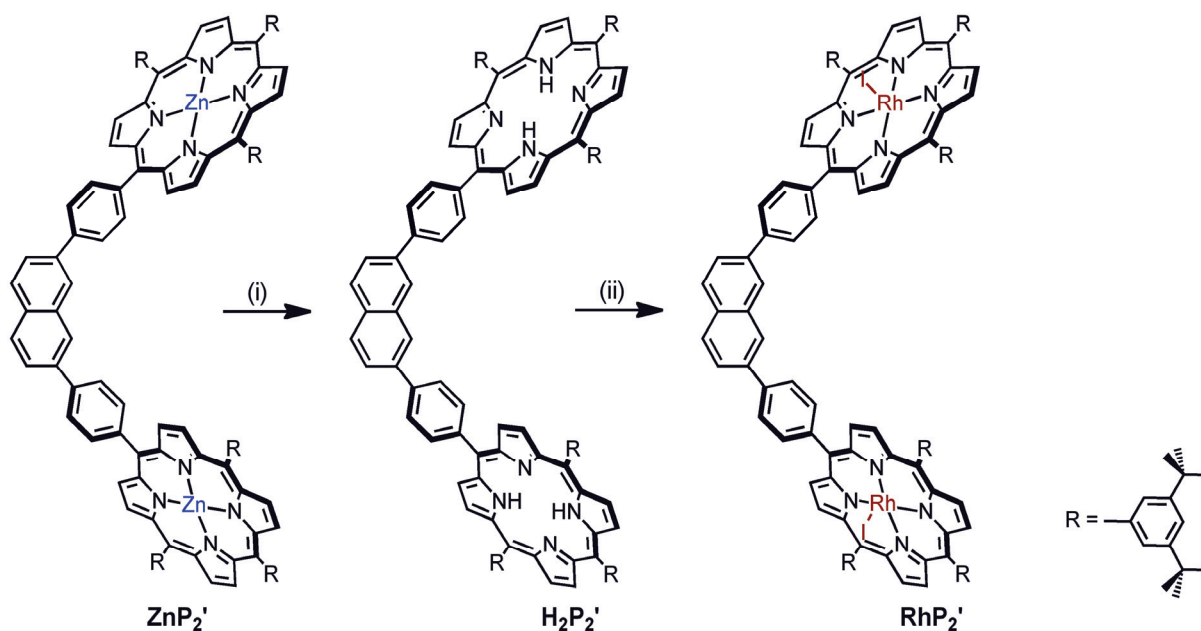


Figure 5.9. Voie de synthèse de la bis-porphyrine de rhodium RhP_2' .

Conditions réactionnelles: (i) HCl 4 M, CH_2Cl_2 , t.a., 1 h, 100 %; (ii) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, NaOAc, CH_2Cl_2 , t.a., 3 h puis I_2 , CH_2Cl_2 , t.a., 3 h, 50 %.

La synthèse débute par la démétallation de ZnP_2' en milieu acide. Cette étape mène quantitativement à $\text{H}_2\text{P}_2'$. Puis $\text{H}_2\text{P}_2'$ (1 éq.) est mis en réaction avec $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (1.2 éq. par porphyrine) et NaOAc (6 éq.) dans le dichlorométhane. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, I_2 solide (4 éq.) est ajouté. Après 3 heures la réaction est arrêtée. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne afin d'isoler la bis-porphyrine de rhodium RhP_2' . Celle-ci est obtenue avec 50 % de rendement. Elle a été caractérisée par RMN ^1H , UV-vis et spectrométrie de masse ES-MS.

3.1.2 Formation d'un macrocycle grâce aux interactions Rh-N

Le macrocycle $(\text{RhP}_2').((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ assemblé par deux interactions Rh(III)-pyridine entre RhP_2' et $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$ a été synthétisé (Figure 5.10).

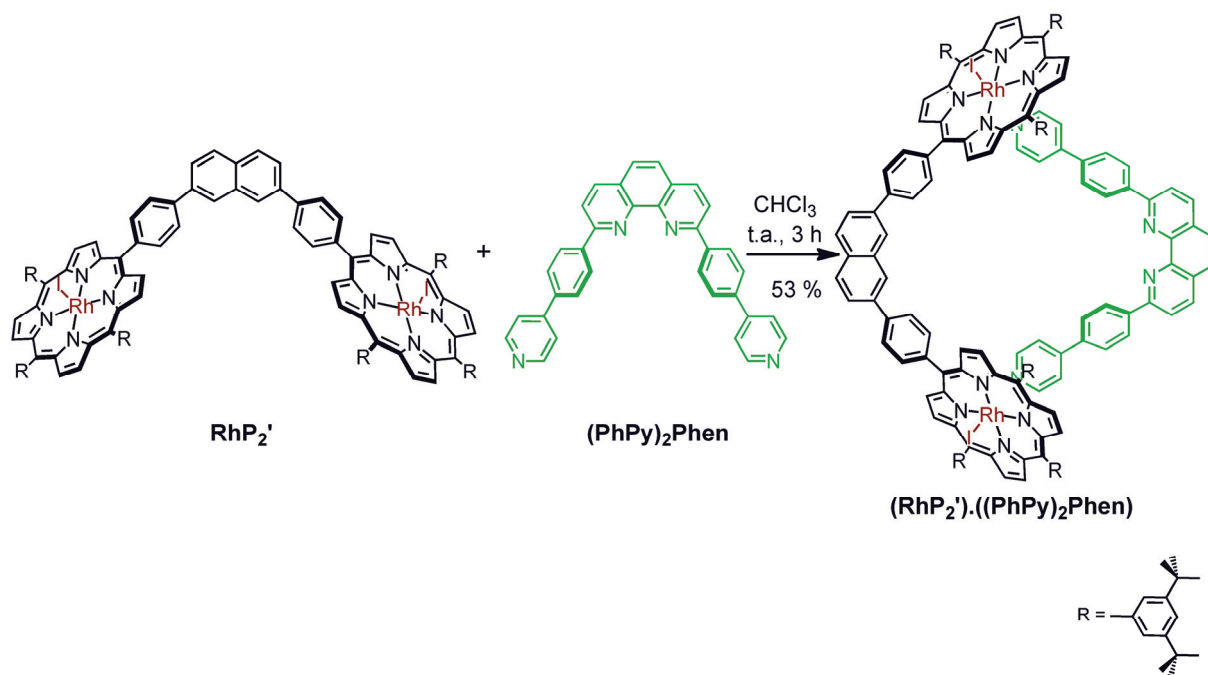


Figure 5.10. Synthèse du macrocycle $(\text{RhP}_2')_2((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ assemblé grâce aux liaisons Rh(III)-N .

Un mélange équimolaire de RhP_2' et $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$ est dissout et agité dans le chloroforme pendant 3 heures. Plusieurs produits sont formés et séparés par chromatographies. A cause de la sensibilité du produit sur les différentes phases solides une partie du produit s'est dégradée pendant la purification. Le macrocycle $(\text{RhP}_2')_2((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ est isolé avec 53 % de rendement alors que, d'après la CCM du brut de réaction, son rendement de formation était estimé à 80 %.

$(\text{RhP}_2')_2((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ a été caractérisé par spectrométrie de masse ES-MS et par spectroscopie de RMN ^1H et d'absorption. Les spectres RMN de $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$, de RhP_2' et du macrocycle $(\text{RhP}_2')_2((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ sont montrés sur la Figure 5.11.

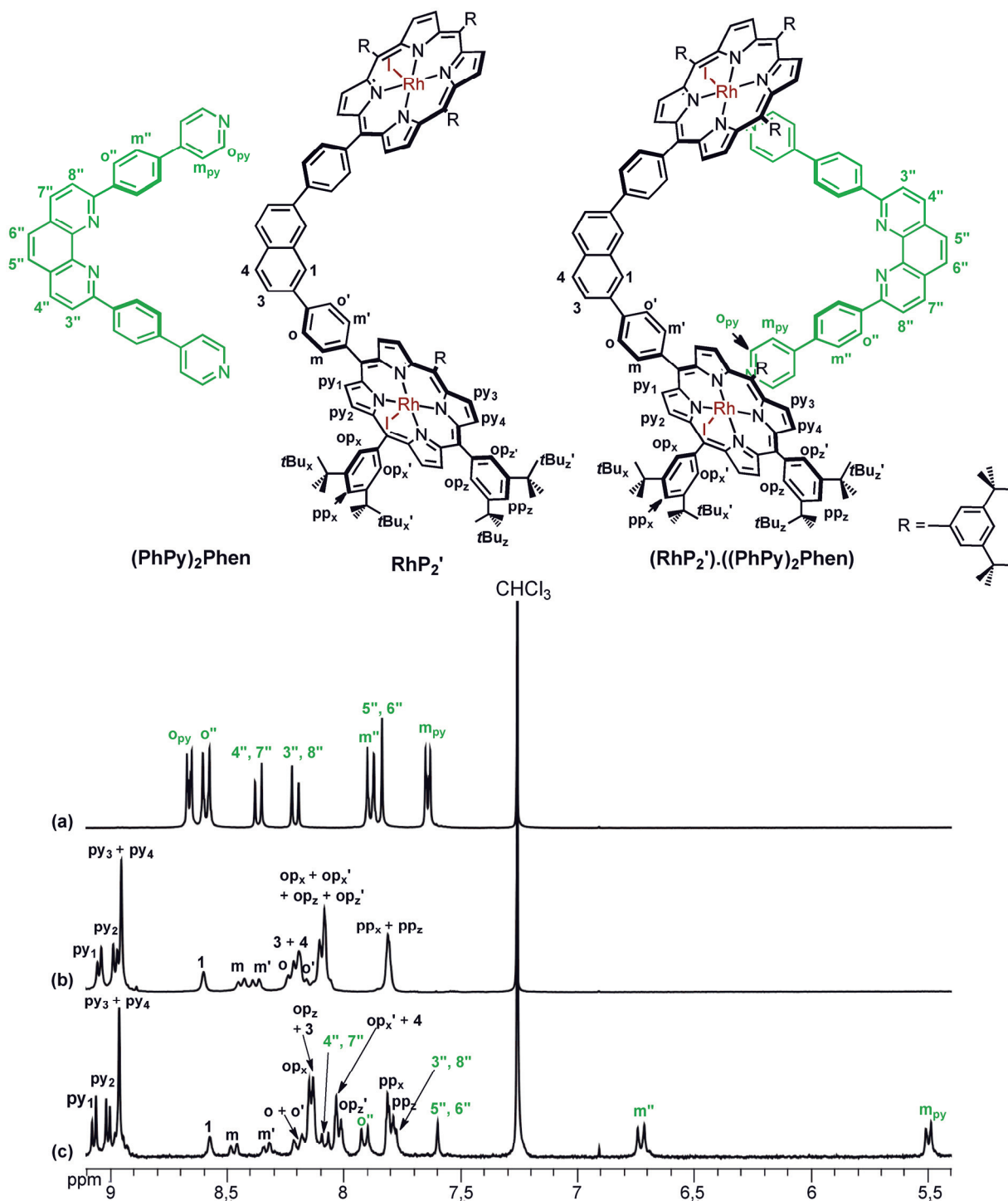


Figure 5.11. Spectres RMN partiels (300 MHz, CDCl₃, 298 K) : (a) **(PhPy)₂Phen**, (b) **RhP₂'**, (c) **(RhP₂')·((PhPy)₂Phen)**.

La coordination de **RhP₂'** à **(PhPy)₂Phen** cause une nette différenciation des protons **op** des phényles. Ils ne sont plus chimiquement équivalents car le rhodium est hexacoordiné et la rotation des phényles est lente. Ainsi les signaux des protons **op_x** correspondent à deux triplets **op_x** et **op_x'**. De même, il y a deux triplets pour **op_z** et **op_z'**.

Les signaux de **(PhPy)₂Phen** sont blindés lorsqu'ils se trouvent dans l'assemblage **(RhP₂')₂·((PhPy)₂Phen)**. Les protons **m_{py}** et **o_{py}** correspondent à des doublets bien définis. Ceci montre qu'il n'y a pas de dissociation entre **RhP₂'** et **(PhPy)₂Phen** à l'échelle de temps de la RMN.

3.1.3 Réaction de cyclisation d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh(III)-N

La synthèse d'un [2]caténane à partir de **RhP₂'** et **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** a été tentée selon le mode expérimental représenté sur la Figure 5.12.

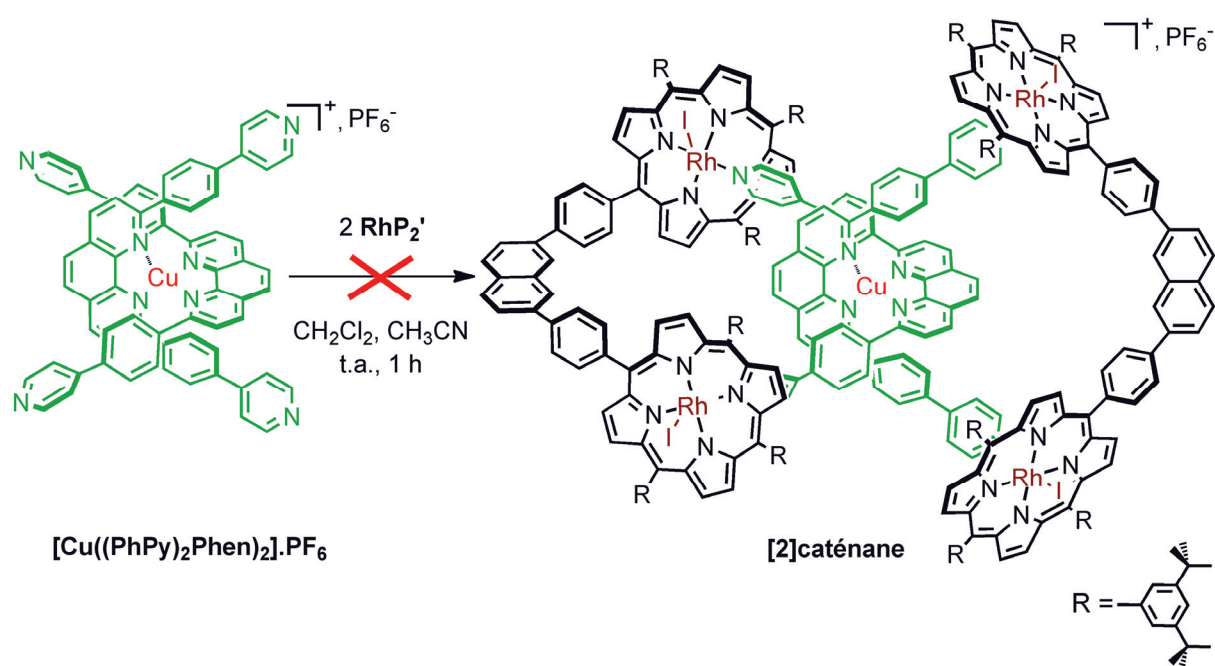


Figure 5.12. Tentative de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh-N.

Une solution de **RhP₂'** (2 éq.) dans le dichlorométhane est ajoutée goutte-à-goutte à une solution de **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** (1 éq.) dans l'acétonitrile. La solution est agitée pendant une heure. Plusieurs produits sont formés. Différentes méthodes de purification ont été employées afin d'isoler le [2]caténane désiré. Malheureusement aucune méthode n'a fonctionné. Le produit s'est montré très sensible aux chromatographies, il a été quasi totalement dégradé sur silice et n'a donc pas pu être obtenu.

3.2 Essai de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru(II)-N

Au vu de la grande réactivité des porphyrines de rhodium, ce métal a été substitué par du ruthénium toujours dans le but de synthétiser un [2]caténane cyclisé par des liaisons de coordination inertes. La constante d'association entre une porphyrine de ruthénium et une pyridine est de l'ordre de 10^7 à 10^8 M⁻¹.⁴ Les interactions Ru-N sont donc très fortes et, tout comme pour le rhodium, l'échange dans la sphère de coordination du ruthénium est lente et mène donc à la formation de produits cinétiques.

3.2.1 Synthèse d'une bis-porphyrine de ruthénium (II)

Une bis-porphyrine de ruthénium (II) **RuP₂'** a été synthétisée en une étape à partir de **H₂P₂'** selon le chemin réactionnel présenté sur la Figure 5.13.

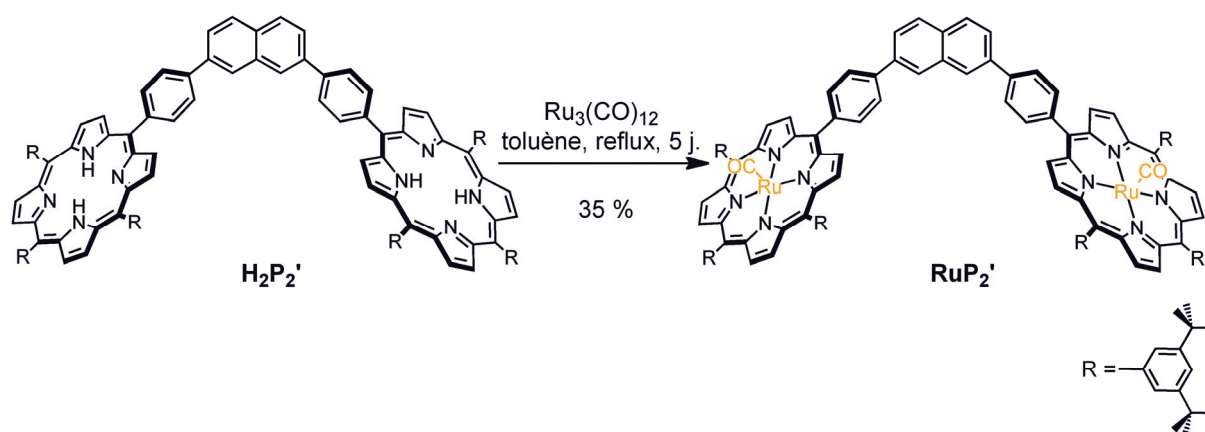


Figure 5.13. Voie de synthèse de **RuP₂'**.

La bis-porphyrine base libre est métallée au ruthénium (II).⁵ **H₂P₂'** (1 éq.) et $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (4 éq.) sont dissous dans le toluène. La solution est chauffée à reflux sous argon pendant 5 jours. Une plaque CCM montre la présence de trois produits qui sont séparés par chromatographie sur colonne et identifiés. Il s'agit de la bis-porphyrine base libre **H₂P₂'** qui n'a pas réagi (40 %), une bis-porphyrine monométallée (25 %) et le produit désiré **RuP₂'** (35 %). Le rendement de métallation n'est pas très élevé et le temps de réaction est long. Cependant le réactif et le produit monométallé ont pu être remis en réaction. **RuP₂'** a été caractérisé par RMN ¹H et par spectrométrie de masse.

3.2.2 Formation d'un macrocycle grâce aux interactions Ru-N

Un macrocycle a été construit grâce à deux interactions Ru-pyridine entre **RuP₂'** et **(PhPy)₂Phen** (Figure 5.14).

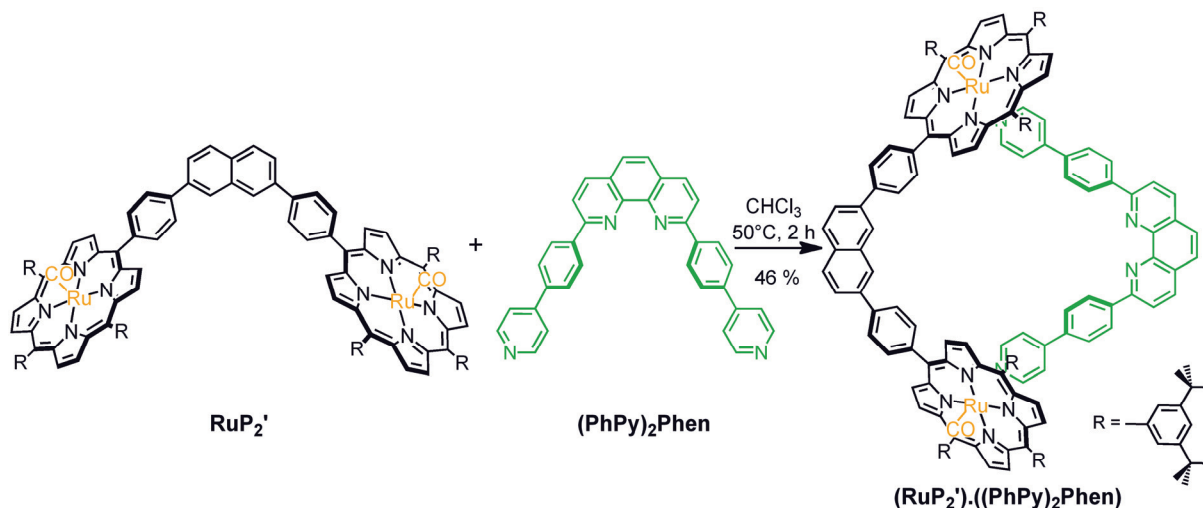


Figure 5.14. Voie de synthèse d'un macrocycle construit grâce à des interactions Ru-N.

Un mélange équimolaire de **RuP₂'** et de **(PhPy)₂Phen** est dissout dans le chloroforme et chauffé à 50°C . Après 6 heures, le solvant est évaporé. Plusieurs produits ont été formés. A cause de l'inertie de la liaison Ru-N la réaction a eu lieu sous contrôle cinétique. Sur CCM, le rendement de formation du macrocycle désiré est estimé à 80 %. Plusieurs tentatives de purification ont du être réalisées. Les purifications par chromatographie ont été abandonnées car une dégradation du produit a été observée. Des purifications par chromatographie d'exclusion stérique ont également été tentées mais aucune séparation n'a été observée. Finalement le macrocycle **(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)** a pu être isolé grâce à une succession de précipitations et de lavages (46 %, 16,5 mg).

Sur la Figure 5.15 sont montrés les spectres RMN ^1H du macrocycle et de ses précurseurs **(PhPy)₂Phen** et **RuP₂'**.

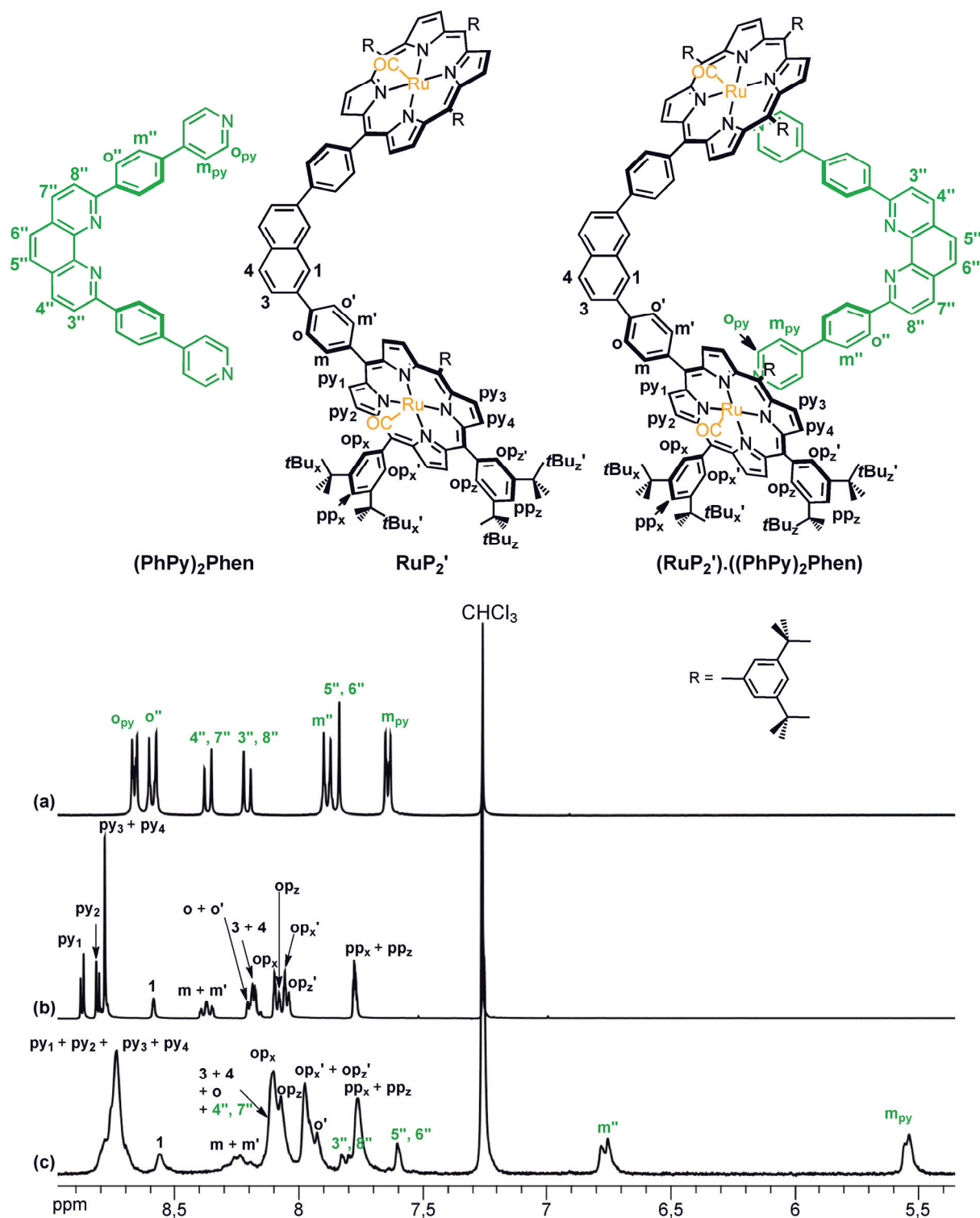


Figure 5.15. Spectres RMN partiels (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) : (a) $(\text{PhPy})_2\text{Phen}$, (b) RuP_2' , (c) $(\text{RuP}_2') \cdot ((\text{PhPy})_2\text{Phen})$.

Il a été démontré que la rotation des phényles en position *meso* des porphyrines de ruthénium était lente.⁶ Comme le ruthénium est pentacoordiné les protons des phényles ne sont pas chimiquement équivalents. Ils sont soit au-dessus soit en dessous du plan de

la porphyrine. Les signaux des phényles **o** et **m** de **RuP₂'** correspondent chacun à deux doublets dédoublés (**o/o'** et **m/m'**). Les protons **op_x** correspondent à deux triplets **op_x** et **op_x'**. Les protons **op_x**, **op_x'** et **pp_x** sont couplés. De même les signaux des protons **op_z** correspondent à deux triplets **op_z** et **op_z'**.

(RuP₂').((PhPy)₂Phen) est très peu soluble même à chaud. Il a donc été difficilement caractérisable par RMN ¹H. Sur le spectre obtenu, les signaux sont mal résolus et relativement larges. Cependant grâce à des expériences COSY et ROESY les signaux des protons ont pu être attribués. Les signaux des protons de **RuP₂'** sont peu affectés par la coordination alors que les signaux de **(PhPy)₂Phen** sont blindés. Ils ressentent le courant de cycle des porphyrines de ruthénium. Les protons des pyridines sont particulièrement blindés lorsqu'ils sont dans l'assemblage (($\Delta\delta = -2.10$ ppm et -6.92 ppm respectivement pour **m_{py}** et **o_{py}** par rapport à **(PhPy)₂Phen** libre).

En spectrométrie de masse électrospray un seul signal est détecté ($m/z = 2769,605$). Il correspond à l'ion moléculaire **(RuP₂').((PhPy)₂Phen)^{•+}**.

3.2.3 Réactions d'enfilage et de cyclisation pour la synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru(II)-N

La double réaction de cyclisation d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Rh-N à partir de **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** et **RhP₂'** a mené à de nombreux sous-produits. La réaction a impliqué la formation de quatre liaisons de coordination inertes en une seule étape. Ainsi, pour la formation du [2]caténane assemblé par des interactions Ru-N, une nouvelle stratégie a été envisagée. Elle consiste à préparer le [2]caténane en deux étapes à partir du macrocycle **(RuP₂').((PhPy)₂Phen)** comme le montre la Figure 5.16.

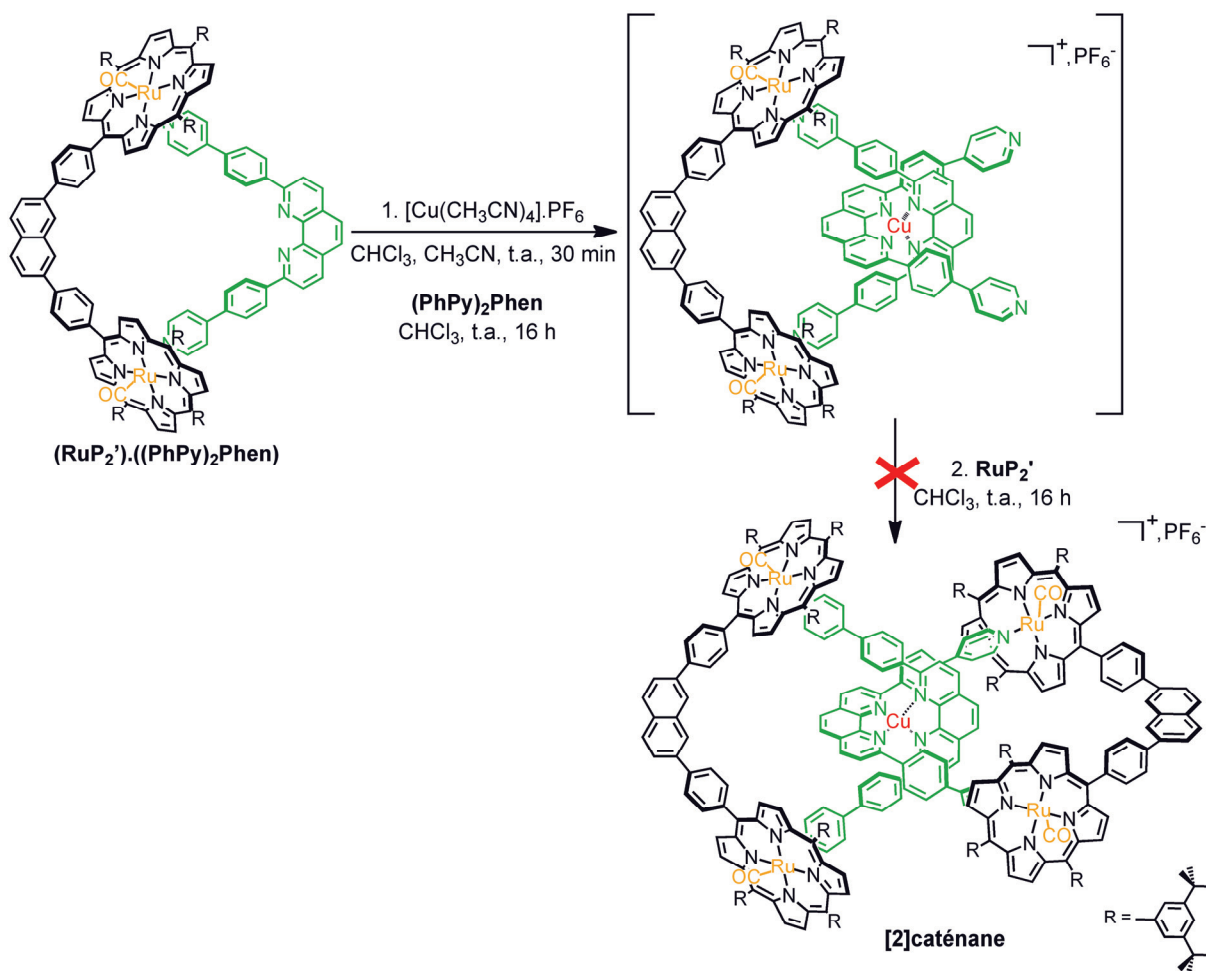


Figure 5.16. Essai de synthèse d'un [2]caténane assemblé par des liaisons Ru-N en deux étapes.

Grâce à l'effet *template* du cuivre (I), **(PhPy)₂Phen** est enfilé dans **(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)**. Une solution de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot \text{PF}_6$ (1 éq.) dans l'acétonitrile est ajoutée à une solution de **(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)** (1 éq.) dans le chloroforme. Après quelques minutes d'agitation sous argon, une solution de **(PhPy)₂Phen** (1 éq.) est ajoutée au mélange, qui est agité toute une nuit. Afin de cycliser le complexe obtenu, une solution de **RuP₂'** (1 éq.) dans le chloroforme est ajoutée au mélange qui est agité à température ambiante pendant 16 heures supplémentaires. Cette voie de synthèse paraissait plus intéressante que celle utilisée pour la synthèse d'un caténane assemblé par des interactions Rh-N (paragraphe 3.1.3). Au lieu de former quatre liaisons de manière irréversible en une seule étape, elle permet de former ces liaisons deux par deux et limite donc les produits secondaires. Malgré cette nouvelle stratégie, la purification du [2]caténane s'est avérée très délicate. En effet, les lavages, les précipitations ou les chromatographies d'exclusion stérique n'ont pas permis d'isoler le

produit pur. Sur colonne de silice et d'alumine le caténane se décompose. Ce sont ses constituants **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** et **RuP₂'** qui sont récupérés. Des chromatographies sur colonne à -20°C ont été réalisées, mais le [2]caténane se décompose tout de même et n'a donc pas pu être isolé.

Une expérience qui aurait pu être tentée, est l'ajout d'un demi équivalent de cuivre (I) au macrocycle **(RuP₂').((PhPy)₂Phen)**. Si l'anneau est capable de s'ouvrir et de se refermer, le [2]caténane aurait peut être pu être obtenu comme produit thermodynamique.

4. Vers la synthèse de caténanes dissymétriques ou de polycaténanes

Un des buts de ce Chapitre était de fabriquer des macrocycles stables permettant d'être utilisés pour la synthèse de [2]caténanes dissymétriques ou de polycaténanes (Figure 5.2).

La première étape est une réaction d'enfilage. La taille du macrocycle dont le périmètre interne est de 43 atomes permet, d'après les modèles CPK, les réactions d'enfilage. Cependant, si les liaisons de coordination qui lient le macrocycle sont labiles, plusieurs produits inséparables risquent d'être formés. Afin de le prouver, une réaction d'enfilage a été réalisée avec le macrocycle **(ZnP₂').((PhPy)₂Phen)** construit par des interactions labiles Zn-N.

Un essai d'enfilage a été réalisé avec la 2,9-dianisyl-1,10-phénanthroline (DAP). Une solution de [Cu(CH₃CN)₄].PF₆ (1 éq.) dans l'acétonitrile est ajoutée à une solution de **(ZnP₂').((PhPy)₂Phen)** (1 éq.) dans le chloroforme. Après quelques minutes d'agitation sous argon, une solution de DAP (1 éq.) est ajoutée au mélange. La réaction mise en œuvre est représentée sur la Figure 5.17.

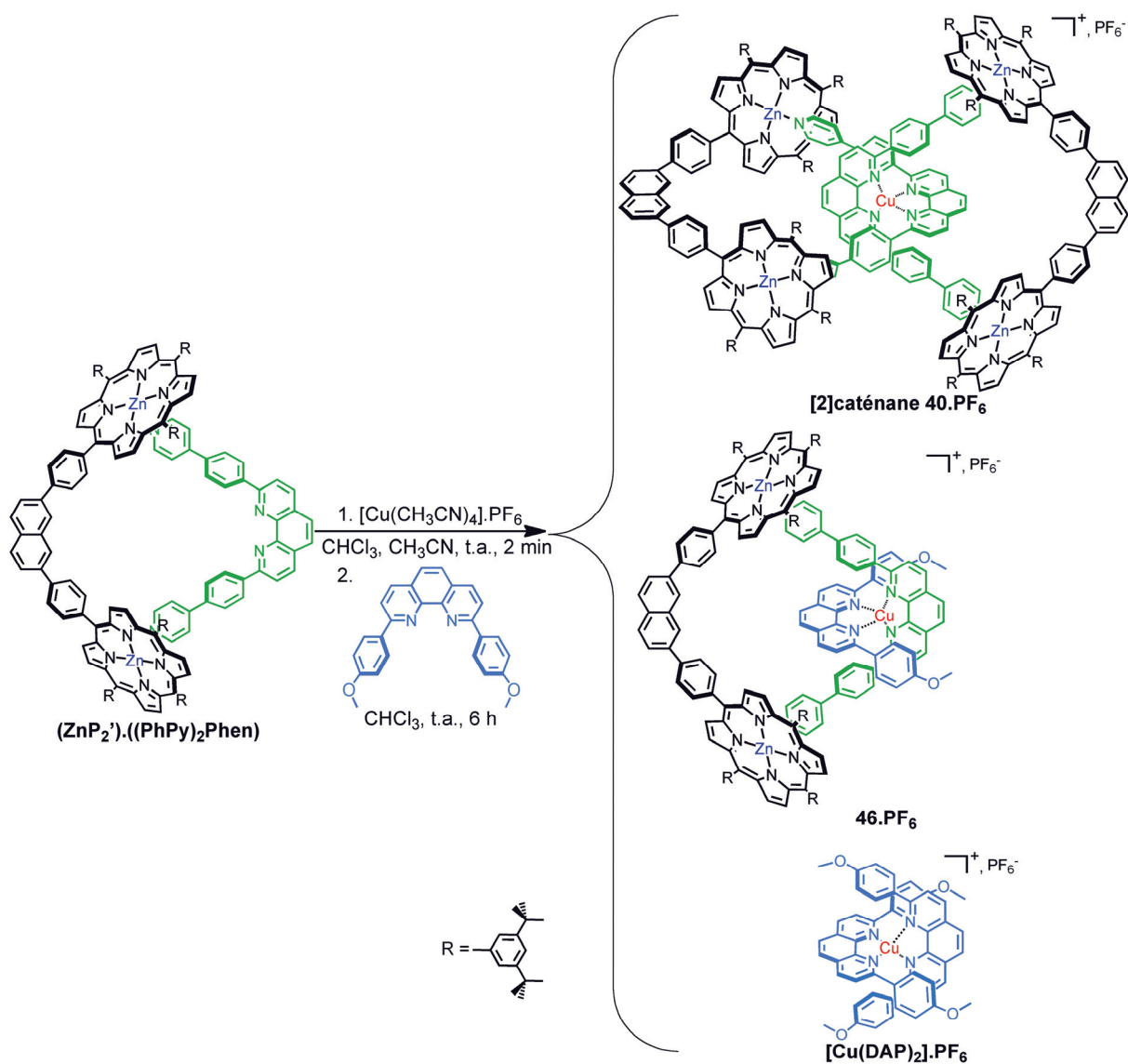


Figure 5.17. Schéma réactionnel d'enfilage de $(\text{ZnP}_2') \cdot ((\text{PhPy})_2\text{Phen})$ avec le DAP.

Le mélange réactionnel a été agité pendant quelques heures. L'évaporation des solvants n'a pas mené à un unique produit mais à trois produits.

Si une stœchiométrie stricte de 1 : 1 : 1 : 1 de $\text{ZnP}_2' : (\text{PhPy})_2\text{Phen} : \text{Cu} : \text{DAP}$ est imposée, le produit thermodynamique correspond aux critères suivants: (i) chaque cuivre (I) est coordonné à deux phen, (ii) chaque phen est coordonnée au cuivre (I) et (iii) chaque pyridine interagit avec une porphyrine de zinc. La formation du produit désiré **46.PF₆** respecte ces critères mais, malheureusement, il y a un deuxième puits isoénergétique qui les respecte également. Ce deuxième puits correspond à un mélange de trois produits qui sont: le [2]caténane **40.PF₆**, le produit désiré **46.PF₆** et le complexe **[Cu(DAP)₂].PF₆**.

Une séparation du brut réactionnel a été tentée par chromatographie d'exclusion stérique. Le mélange des produits a été déposé sur une phase mobile appelée Biobeads et a été élué avec du chloroforme. Les Biobeads sont des polymères de polystyrène poreux. Trois fractions différentes ont été récoltées et identifiées. La première fraction correspond effectivement au [2]caténane **40.PF₆**, la deuxième fraction contient le produit d'enfilage **46.PF₆** et la dernière fraction n'est autre que **[Cu(DAP)₂].PF₆**. Malheureusement, **46.PF₆** n'a pas pu être isolé. Son réarrangement en mélange de trois produits semble être trop rapide.

Une solution a été imaginée consistant à faire la réaction illustrée sur la Figure 5.17 à froid. Elle a été réalisée à -20°C mais c'est à nouveau le mélange des trois produits qui a été obtenu. Une séparation sur Biobeads a été tentée à -20°C. Trois fractions ont été récoltées correspondant à **40.PF₆**, **46.PF₆** et **[Cu(DAP)₂].PF₆** mais **46.PF₆** semble se rééquilibrer très rapidement et n'a donc pas pu être isolé pur.

L'enfilage de ce macrocycle semble donc possible mais, à cause de la labilité de la liaison Zn-N, un mélange de produits en équilibre est obtenu. La constante d'association du complexe formé par une porphyrine de ruthénium (II) et une pyridine est de l'ordre de 10^7 à 10^8 M⁻¹ ce qui est 10^4 fois plus élevé que l'interaction entre une porphyrine de zinc et une pyridine. La constante d'association entre une porphyrine de rhodium (III) et la pyridine est supérieure à 10^9 M⁻¹.⁴ Ainsi, il est fort probable qu'avec les deux macrocycles **(RhP₂')((PhPy)₂Phen)** et **(RuP₂')((PhPy)₂Phen)**, les liaisons qui les constituent soient suffisamment fortes pour que la réaction d'enfilage mène à un seul produit qui pourrait être utilisé comme précurseur pour la synthèse de [2]caténanes dissymétriques et de polycaténanes.

Par manque de temps et de produits, ces réactions n'ont pas pu être mises en œuvre mais constituent un projet intéressant pour l'avenir. Comme nous l'avons mentionné en Introduction générale (paragraphe 4.4), les polycaténanes, grâce à leur topologie, peuvent présenter des propriétés uniques en termes de rhéologie (élasticité, viscosité, plasticité) comparés à des polymères plus classiques.

5. Conclusion et perspectives

Une nouvelle bis-porphyrine et une nouvelle bis-pyridine ont été synthétisées. Différents cations métalliques ont été insérés dans les porphyrines: le zinc (II), le ruthénium (II) et le rhodium (III). Par coordination de la bis-pyridine **(PhPy)₂Phen** avec les bis-porphyrines de zinc (II), de rhodium (III) et de ruthénium (II), les macrocycles ont été formés par des liaisons non-covalentes. Dans le cas du zinc (II) les liaisons formées sont labiles ce qui permet d'obtenir le macrocycle quantitativement. De la même manière, un [2]caténane a pu être obtenu quantitativement sous contrôle thermodynamique à partir du complexe de cuivre **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** et de **ZnP₂'**. Dans le cas des ligands métallés au Ru(II) et au Rh(III) les macrocycles sont formés par des liaisons de coordination inertes et sont donc obtenus sous contrôle cinétique. Les [2]caténanes n'ont eux pas pu être isolés. Cependant, les macrocycles paraissent être des précurseurs intéressants pour la synthèse de caténanes dissymétriques et de polycaténanes. Ces réactions n'ont pas pu être réalisées mais constituent un projet enthousiasmant pour l'avenir.

1. T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510.
2. L. H. Tong, S. I. Pascu, T. Jarrosson, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, **2006**, 1085-1087.
3. J.-L. Peglion, B. Goument, N. Despaux, V. Charlot, H. Giraud, C. Nisole, A. Newman-Tancredi, A. Dekeyne, M. Bertrand, P. Genissel, M. J. Millan, *J. Med. Chem.*, **2002**, *45*, 165-176.
4. M. J. Gunter, N. Bampos, K. D. Johnstone, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 166-173.
5. (a) D. Cullen, F. Meyer Jr., T. S. Srivastara, M. Tsutsui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 584-585; (b) J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Holm, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2141-2149.
6. S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *90*, 6594-6599.

Conclusion

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le domaine de la topologie chimique. Plus précisément nous nous sommes intéressés à la synthèse de [2]caténanes porphyriniques assemblés par des liaisons de coordination. Des ligands acycliques ont été préparés, coordonnés et orientés grâce à l'effet de matrice du cuivre (I) et cyclisés en utilisant les sites de coordination axiaux des porphyrines métallées.

La synthèse d'une bis-porphyrine, où les deux porphyrines sont liées *via* la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp), a été optimisée. La synthèse d'un bis-macrocycle a été réalisée dans le but de l'utiliser pour la synthèse de caténanes. Il a été obtenu à partir de la bis-porphyrine et la *tetrakis*(4'-pyridyl)porphyrine en respectant une stœchiométrie 2 :1. Le fragment dpp qui relie les deux porphyrines permet de coordiner les métaux de transition. L'assemblage obtenu contient deux sites dpp et peut donc être utilisé pour la synthèse de caténanes en utilisant l'effet *template* du cuivre (I) pour enfiler un chélate dans le macrocycle. Cette réaction a été testée mais n'a pas fonctionné car la cavité du bis-macrocycle s'est avérée être trop petite, le bis-macrocycle n'a donc pas permis d'obtenir de caténane par chimie de coordination.

C'est pourquoi, de nouveaux ligands ditopiques azotés ont été préparés pour la synthèse de [2]caténanes. Il s'agit de la 2,9-di-(4'-pyridyl)-phénanthroline et du 2,7-di-(4'-pyridyl)-naphtalène. Des essais de coordination entre la bis-porphyrine et les bis-pyridines ont montré que dans chaque cas les macrocycles étaient obtenus quantitativement sous contrôle thermodynamique par des interactions Zn-N. Leur constante d'association a été calculée. Des constantes très élevées ont été trouvées lorsque les ligands à assembler sont parfaitement complémentaires en termes d'angles et de distances. La synthèse de [2]caténanes a ensuite été réalisée grâce à une stratégie en deux étapes. Le complexe de Cu(I) de la bis-porphyrine est préparé; ainsi deux bis-porphyrines sont coordonnées et orientées autour du cuivre (I). Puis l'ajout de deux équivalents de bis-pyridine permet de cycliser le précurseur acyclique grâce à quatre interactions Zn(II)-pyridine. Les deux pyridines de la 2,9-dipyridyl-phénanthroline sont séparées par un chélate qui peut complexer le cuivre (I). C'est pourquoi la réaction de

cyclisation avec cette bis-pyridine a conduit à la formation de deux [2]caténanes en équilibre thermodynamique. Lors de la cyclisation avec le 2,7-dipyridyl-naphtalène un seul [2]caténane a été obtenu par la formation de liaisons labiles Zn-N.

Ces liaisons labiles peuvent être remplacées par des liaisons de coordination inertes. Les interactions Zn(II)-N ont été remplacées par des interactions Rh(III)-N. Un [2]caténane a été cyclisé, toujours par des liaisons de coordination, mais des liaisons de coordination inertes. L'insertion du rhodium (III) dans les porphyrines a nécessité la protection de l'unité dpp contre l'ortho-métallation. Le complexe de cuivre de la bis-porphyrine base-libre a été préparé. Ce complexe permet d'orienter les fragments acycliques et protège le fragment dpp de l'ortho-métallation. Les porphyrines ont ainsi pu être métallées au rhodium (III). L'échange de ligands de la sphère de coordination du rhodium est très lent, c'est pourquoi sa coordination mène à la formation de produits cinétiques et la réaction de cyclisation avec le 2,7-(4'-dipyridyl)-naphtalène n'a pas mené quantitativement au [2]caténane. Néanmoins, ce caténane a été isolé après purifications.

Une nouvelle bis-porphyrine et une nouvelle bis-pyridine ont été synthétisées pour la construction de macrocycles et de [2]caténanes par liaisons de coordination. Différents cations métalliques ont été insérés dans les porphyrines: le zinc (II), le ruthénium (II) et le rhodium (III). Comme les deux porphyrines ne sont pas liées par un chélate l'insertion de ruthénium ou de rhodium est facilitée. Suivant le métal complexé par les porphyrines, les macrocycles et les [2]caténanes sont assemblés par des liaisons de coordination labiles ou inertes. Dans le cas du macrocycle mettant en jeu des interactions Zn-N le macrocycle est obtenu quantitativement sous contrôle thermodynamique. De plus un nouveau type de [2]caténane a pu être formé à partir du complexe de cuivre de la bis-pyridine et de la bis-porphyrine. Les bis-porphyrines ne sont pas orientées autour du Cu(I). Les macrocycles assemblés par des liaisons Ru-N et Rh-N ne sont pas obtenus quantitativement car les réactions de cyclisation sont sous contrôle cinétique. Les [2]caténanes correspondants n'ont pas pu être isolés. Cependant ces nouveaux macrocycles assemblés par des liaisons de coordination inertes semblent être des précurseurs de choix pour la synthèse de [2]caténanes dissymétriques ou de polycaténanes. En effet, le périmètre interne de ces nouveaux macrocycles est constitué de 43 atomes. Ainsi, il est envisageable d'utiliser ces macrocycles pour des réactions d'enfilage qui permettraient progressivement la synthèse de [2]polycaténanes.

Partie expérimentale

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, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, CDCl_3 : 7.26 ppm; ^{13}C : CDCl_3 : 53.7 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, m: multiplet, bs: broad signal, vbs: very 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 Bruker MicroTOF spectrometer (ES-MS).

UV-Visible absorption spectra were performed using a Kontron UVIKON 860 spectrophotometer. Wavelengths are given in nm and molar extinction coefficients (ϵ) are given in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Chromatographic supports

Thin-layer chromatography was performed using glass or plastic sheets coated with silica or neutral alumina. Column chromatography was carried out on silicagel (Kieselgel 60 (0.063-0.200 nm), Merck) or Alumina (Aluminoxid 90 standardized ((0.060-0.200 nm), Merck). Automatic flash column chromatography was carried out on an Isco Combiflash Retrieve machine with prepacked RediSep silica or alumina columns.

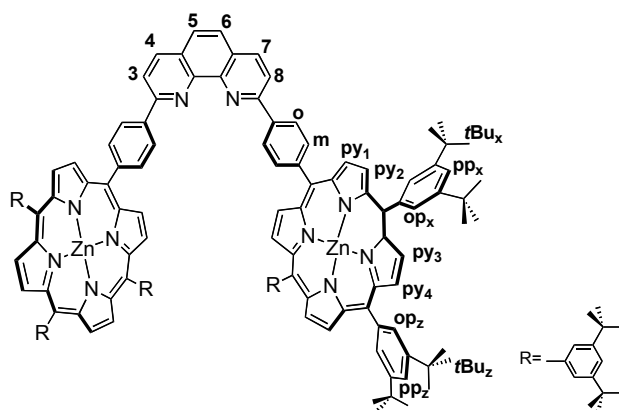
Solvents and chemicals

Some solvents were dried in the laboratory by distillation under argon, over the appropriate drying agent: tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane and toluene over sodium/benzophenone, dichloromethane and 1,2-dichloroethane over CaH_2 , pyridine and triethylamine over KOH and chloroform over K_2CO_3 . Anhydrous dioxane is commercially available. All commercial chemicals were of the best commercially available grade and were used without further purification except 5,10,15,20-

tetrakis(4'-pyridyl)porphyrin purified by column chromatography over silica gel eluted with a gradient of $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100/0 to 95/5) before use.

Experimental 2

- **Zinc Bis-Porphyrin ZnP_2 via route A**

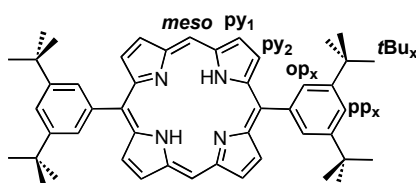


2,9-bis-(4-formylphenyl)-1,10-phenanthroline **1** (499 mg, 1.28 mmol) and 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (6.6 mg, 30.99 μmol) were dissolved in 135 mL of propionic acid. The mixture was heated at 100°C. Then, pyrrole (2.3 mL, 33.15 mmol) was slowly added and the solution was heated at reflux overnight. The solvent was removed by adding the same amount of toluene and by evaporating the mixture under reduced pressure. The residue was taken up in CH_2Cl_2 and washed with saturated Na_2CO_3 . The organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by several column chromatographies on silica (pentane/ AcOEt : 100/0: to 90/10). When the bis-porphyrin was mostly isolated, a precipitation in CH_2/MeOH was performed. Finally, the free base bis-porphyrin was metallated adding a solution of 10 mg of $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL of MeOH in a solution of bis-porphyrin in 25 mL of CH_2Cl_2 . This mixture was refluxed for 1 h. The solvents were removed by evaporating the mixture under reduced pressure. The residue was taken up in CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layers were dried over MgSO_4 . Finally a column chromatography (cyclohexane/ CH_2Cl_2 : 80/20 to 50/50) gave the desired Zn(II) bis-porphyrin **ZnP₂** as a purple solid with 2 % yield (45.1 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.11 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₁), 8.98 (m, 12 H, py₂ + py₃ + py₄), 8.96 (d, 4 H, ³J= 8.6 Hz, o), 8.56 (bs, 4 H, 3,8 + 4,7), 8.50 (d, 4 H, ³J= 8.1 Hz, m), 8.11 (d, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_z), 8.06 (d, 8 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x), 8.01 (s, 2 H, 5,6), 7.86 (t, 2 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.79 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_x), 1.55 (s, 36 H, tBu_z), 1.47 (s, 72 H, tBu_x).

ES/MS: *m/z* 2206.09 [ZnP₂ + H⁺], calcd 2206.72 for C₁₄₈H₁₅₆N₁₀Zn₂ + H⁺.

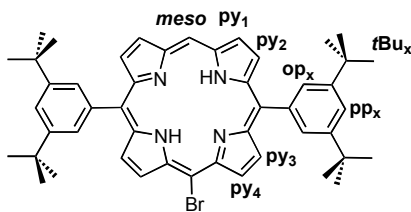
- **5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (3)**



In a round-bottom flask, 2,2'-dipyrromethane (100 mg, 0.69 mmol) and 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (146 mg, 0.69 mmol) were dissolved in 140 mL of freshly distilled CH₂Cl₂. The solution was degassed with three vacuum-argon cycles. Trifluoroacetic acid (49 μL, 0.35 mmol) was added, the flask was shielded from light with aluminium foil, and the solution was stirred for 3 h at room temperature under argon. DDQ (156 mg, 1.04 mmol) dissolved in 2.5 mL of toluene was added and the mixture was stirred for an additional hour. The reaction was neutralized with triethylamine (0.22 mL, 0.35 mmol). The solvents were evaporated and the residue was purified by a short column chromatography (Al₂O₃, pentane/CH₂Cl₂, 90:10) to yield the desired porphyrin **3** as a purple solid (107 mg, 45%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 10.32 (s, 2 H, meso), 9.41 (d, 4 H, ³J= 4.8 Hz, py₁), 9.14 (d, 4 H, ³J= 4.8 Hz, py₂), 8.16 (d, 4 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x), 7.85 (t, 2 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x), 1.58 (s, 36 H, tBu_x), -3.01 (s, 2 H, NH).

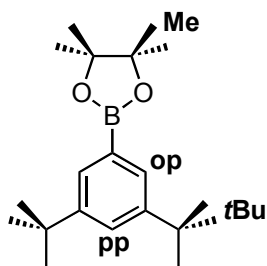
- **5-bromo-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (4)**



3 (100 mg, 0.15 mmol) and pyridine (0.2 mL, 2.47 mmol) were mixed in 30 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 . The solution was degassed with three vacuum-argon cycles, cooled down to 0°C and a solution of NBS (24 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) was added dropwise. The reaction was monitored by TLC (pentane/ CH_2Cl_2 , 8:2). As soon as the formation of the dibromo product was observed, the reaction was quenched with acetone/water (1:1, 10 mL). The solvents were evaporated and the product was washed with several portions of water. The organic layers were dried over MgSO_4 . The crude product was purified by several flash chromatographies (Al_2O_3 , pentane) to yield the desired porphyrin **4** as a purple solid (63 mg, 55%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ (ppm) 10.22 (s, 1 H, *meso*), 9.77 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_4), 9.34 (d, 2 H, $^3J = 4.5$ Hz, py_1), 9.02 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_3), 9.01 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_2), 8.10 (d, 4 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_x), 7.89 (t, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, pp_x), 1.56 (s, 36 H, tBu_x), -2.99 (s, 2 H, NH).

- **2-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5)**

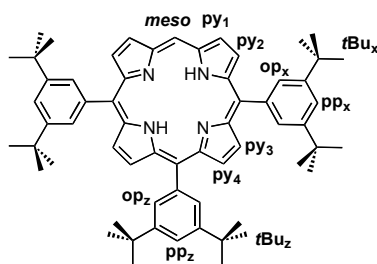


A round-bottom flask was charged with 1-bromo-3,5-di-(*tert*-butyl)benzene (300 mg, 1.11 mmol), bis(pinacolato)diboron (340 mg, 1.33 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (29 mg, 0.04 mmol), KOAc (327 mg, 3.33 mmol) and commercially available anhydrous 1,4-dioxane (20 mL). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles and heated at 80°C overnight under argon. The mixture was diluted with Et_2O , washed with water (3 x 10 mL) and brine. The organic layers were dried over MgSO_4 . The solvents were

evaporated. The residue was purified over silica (pentane/CH₂Cl₂: 95:5) to yield a white solid **5** (133 mg, 51 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 7.67 (d, 2 H, ⁴J = 2.1 Hz, op), 7.55 (t, 1 H, ⁴J = 1.8 Hz, pp), 1.35 (s, 18 H, *t*Bu), 1.34 (s, 12 H, Me).

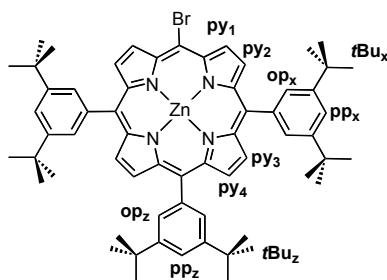
- **5,10,15-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (6)**



A round-bottom flask was charged with **4** (152 mg, 0.20 mmol), **5** (94 mg, 0.30 mmol), PPh₃ (42 mg, 0.16 mmol), Ba(OH)₂·8H₂O (92 mg, 0.30 mmol), freshly distilled dimethoxyethane (7 mL) and water (0.2 mL). The purple suspension was degassed with three vacuum-argon cycles, heated at 50°C and then Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (18 mg, 0.02 mmol) was added. The mixture obtained was heated at 85°C under argon for 16 h. After complete conversion of **4**, the mixture was cooled down to room temperature, the solvents were removed under reduced pressure and the solid was dissolved in diethyl ether, washed successively with saturated Na₂CO₃, water and brine. The organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash column chromatography on neutral alumina eluted with pentane to give **6** as a purple powder (90 mg, 50 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 10.24 (s, 1 H, *meso*), 9.38 (d, 2 H, ³J = 4.8 Hz, py₁), 9.06 (d, 2 H, ³J = 4.8 Hz, py₂), 8.96 (d, 2 H, ³J = 4.8 Hz, py₃), 8.92 (d, 2 H, ³J = 4.8 Hz, py₄), 8.12 (d, 4 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_x), 8.09 (d, 2 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_z), 7.86 (t, 2 H, ⁴J = 1.8 Hz, pp_x), 7.85 (t, 1 H, ⁴J = 1.8 Hz, pp_z), 1.55 (s, 36 H, *t*Bu_x), 1.52 (*t*Bu_z), -2.99 (s, 2 H, NH).

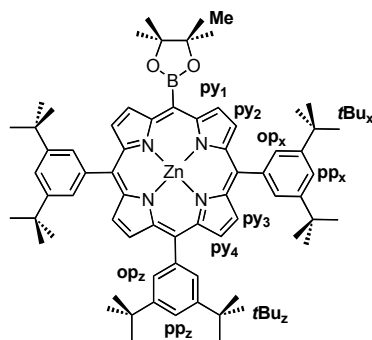
- **[5-bromo-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (7)**



6 (90 mg, 0.10 mmol) was dissolved in 20 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 . The purple solution was degassed with three vacuum-argon cycles, cooled down to 0°C and NBS (18.2 mg, 0.10 mmol) was added. After 1 h, complete conversion of **6** was observed. The reaction was quenched with water and washed with saturated Na_2CO_3 . The organic layers were dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated. The residue was dissolved in 40 mL of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.09 mmol) was added. The mixture was heated until complete conversion of **6**. After 2 h, the mixture was quenched with water, washed and the solvents were evaporated yielding a purple solid **7** (115 mg, 95 %).

¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ (ppm) 9.77 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_1), 9.04 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_2), 8.94 (s, 4 H, $\text{py}_3 + \text{py}_4$), 8.07 (d, 4 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_x), 8.05 (d, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_z), 7.86 (t, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, pp_x), 7.83 (t, 1 H, $^4J = 1.8$ Hz, pp_z), 1.54 (s, 36 H, $t\text{Bu}_x$), 1.52 (s, 18 H, $t\text{Bu}_z$).

- **[5-(4',4',5',5',-tetramethyl[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)-10,15,20-(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**8**)**



A round-bottom flask was charged with **7** (115 mg, 0.11 mmol), pinacolborane (140 μL , 0.95 mmol), triethylamine (200 μL , 1.49 mmol), dichlorobis(triphenylphosphine)palladium (II) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.4 mg, 0.003 mmol) and 20 mL of freshly distilled 1,2-dichloroethane. The mixture was degassed with three

vacuum-argon cycles, and stirred at 90°C under argon. After 2 h, TLC showed complete conversion of **7**. The solvents were evaporated under reduced pressure, the residue was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 20 mL). The organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the crude product was purified by a short column chromatography on silica eluted with pentane/CH₂Cl₂ (70:30) to yield a purple solid **8** (53 mg, 45 %).

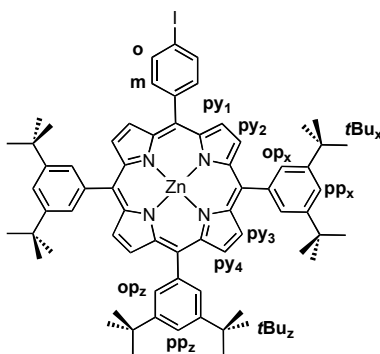
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.90 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₁), 9.09 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₂), 8.98 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₃), 8.97 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₄), 8.10 (d, 4 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x), 8.07 (d, 2 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_z), 7.85 (t, 2 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x), 7.83 (t, 1 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_z), 1.84 (s, 12 H, Me) 1.52 (s, 36 H, *t*Bu_x), 1.51 (s, 18 H, *t*Bu_z).

ES/MS: *m/z* 1063.58 [**8** + H⁺], calcd 1063.60 for C₆₈H₈₃N₄O₂BZn + H⁺.

- **Zinc Bis-Porphyrin ZnP₂ via route B**

A Schlenck flask was charged with porphyrin derivative **8** (137 mg, 0.13 mmol), 2,9-bis(4-bromophenyl)-1,10-phenanthroline **9** (21 mg, 0.043 mmol), Ba(OH)₂·8H₂O (41 mg, 0.13 mmol), freshly distilled 1,2-dimethoxyethane (3.5 mL) and deionised water (0.35 mL). The mixture was freeze-pump-thaw degassed before adding *tetrakis*(triphenylphosphane)palladium Pd(PPh₃)₄ (5 mg, 0.0043 mmol) and stirred at reflux under argon overnight. The solvents were pumped off, the residue was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water. The organic layers were dried under vacuum. The crude product was then purified by three column chromatographies: two on silica eluted with a gradient of pentane/CH₂Cl₂ (100/0 to 50/50), and one on silica eluted with a gradient of cyclohexane/CH₂Cl₂ (80/20 to 50/50). **ZnP₂** was isolated as a purple solid (50 mg, 53 %) and characterized as described in route **A**.

- **[5-(4'-iodo-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (10)**

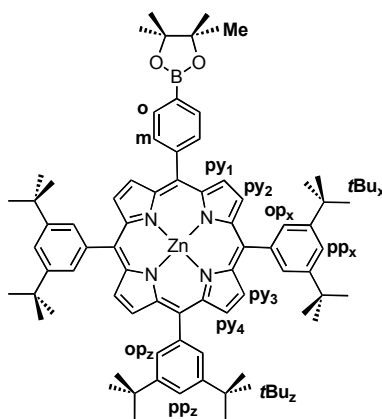


In a round-bottom flask, 4-iodobenzaldehyde (1.1 g, 0.0047 mmol), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (4.9 g, 0.023 mmol) and pyrrole (1.3 mL, 0.02 mmol) were dissolved in 70 mL of propionic acid and heated at reflux for 6 h. The solvent was removed by adding the same amount of toluene and by evaporating the mixture under reduced pressure. The crude product was taken up in dichloromethane, 100 mL of triethylamine were added and the mixture was washed with water (3 x 50 mL). The organic layers were evaporated under reduced pressure and dried over MgSO₄. The crude product was taken up in dichloromethane and filtered on silica in order to remove the black polymers. The fractions containing the desired product were collected and Zn(OAc)₂·2H₂O (175 mg) dissolved in 20 mL of methanol was added. The mixture was heated at reflux for 1h, and the solvents were evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane and washed with water. The organic layers were evaporated and dried under vacuum. The crude product was then purified by column chromatography on alumina eluted with a gradient of cyclohexane/CH₂Cl₂ (95/5 to 50/50). A precipitation in CH₂Cl₂/MeOH gave **10** as a purple solid (490 mg, 12 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 8.99 (d, 2 H, ³J= 4.6 Hz, py₁), 8.98 (s, 4 H, py₃ + py₄), 8.93 (d, 2 H, ³J= 4.6 Hz, py₂), 8.11 (d, 4 H, ³J= 8.2 Hz, m), 8.09 (d, 6 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x + op_z), 7.98 (d, 4 H, ³J= 8.2 Hz, o), 7.84 (m, 3 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x + pp_z), 1.53 (s, 54 H, tBu_x + tBu_z).

ES/MS: *m/z* 1040.43 [**10**⁺], calcd 1040.66 for C₆₈H₇₅IN₄Zn.

- [5-4'(4'',4'',5'',5'',-tetramethyl[1'',3'',2'']dioxaborolan-2'-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]zinc(II) (**11**)

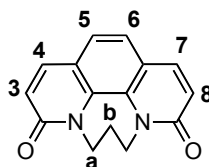


A round-bottom flask was charged with porphyrin derivative **10** (200 mg, 0.18 mmol), bis(pinacolato)diboron (67 mg, 0.26 mmol), potassium acetate (52 mg, 0.53 mmol), [1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocene]dichloropalladium(II) Pd(dppf)Cl₂ (7 mg, 0.009 mmol) and 2 mL of commercial anhydrous dioxane. The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, and stirred at 85°C under argon. The reaction was monitored by thin layer chromatography, after 5 days, no more evolution could be detected. The solvent was removed under reduced pressure, and the crude product was taken up in dichloromethane and washed with water (3 x 10 mL). The crude product was then purified by flash column chromatography on silica eluted with a gradient of cyclohexane/CH₂Cl₂ (65/35) to yield 50 % of **11** as a purple solid.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.06 (s, 4 H, py₃ + py₄), 9.05 (d, 2 H, ³J= 4.5 Hz, py₁), 8.99 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₂), 8.31 (d, 4 H, ³J= 8.1 Hz, m), 8.20 (d, 4 H, ³J= 7.8 Hz, o), 8.17 (d, 6 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x + op_z), 7.91 (t, 3 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x + pp_z), 1.60 (s, 54 H, tBu_x + tBu_z), 1.53 (s, 12 H, Me).

ES/MS: *m/z* 1141.53 [**11** + H⁺], calcd 1141.63 for C₇₄H₈₇BN₄O₂Zn + H⁺.

- **Protected 1,10-dihydro-[1,10]-phenanthroline-2,9-dione (13)**

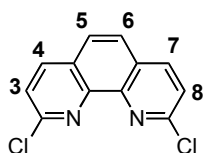


Potassium hexacyanoferrate K₃Fe(CN)₆ (58.6 g, 178 mmol, ~10 eq.) was dissolved in water (100 mL) and NaOH (26.8 g, 0.67 mmol, ~34 eq.) was gradually added with

stirring. Then the flask was placed in an ice/water bath. An aqueous solution of protected 2,9 phenanthroline **12** (7.6 g, dissolved in 15 mL of water) was added dropwise maintaining the temperature between 2-5°C. The mixture was allowed to react for 2 hours. Then it was neutralized with HCl 4 M to pH ~ 7-8 with simultaneous cooling and evaporated under reduced pressure. The resulting brown solid was extracted with hot CHCl₃ several times until there was no more dione **13** in the brown solid. The resulting material was then absorbed on silica and subjected to chromatography on silica eluted with CH₂Cl₂/MeOH (100/0 to 98/2) to yield a yellow solid **13** (977 mg, 20 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 7.72 (d, 2 H, ³J= 9.5 Hz, 4, 7), 7.36 (s, 2 H, 5, 6), 6.80 (d, 2 H, ³J= 9.5 Hz, 3, 8), 4.32 (t, 4 H, ³J= 6.6 Hz, a), 2.46 (q, 2 H, ³J= 6.6 Hz, b).

- **2,9-dichloro-1,10-phenanthroline (14)**



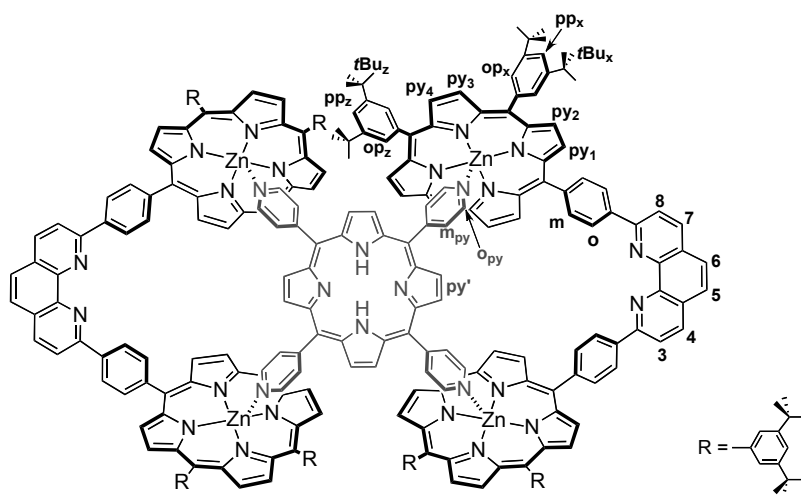
The phenanthroline-2,9-dione **13** (977 mg, 3.86 mmol) was suspended in POCl₃ (12 mL) and PCl₅ (1.61 g, 7.72 mmol, 2 eq.) was added. The mixture was degassed and refluxed (110°C) under argon for 8 hours. Then the excess of POCl₃ was distilled off under reduced pressure and the remaining material was decomposed with ice. The suspension was neutralized using an aqueous solution of ammonia (30 %) with simultaneous cooling. The brown precipitate was collected and dried under vacuum, whereas the mother liquors were extracted with CH₂Cl₂ (3x 20 mL). The combined crude product was absorbed on silica and purified by column chromatography on silica eluted with CH₂Cl₂ to yield a white solid **14** (405 mg, 42 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.22 (d, 2 H, ³J= 8.4 Hz, 4, 7), 7.83 (s, 2 H, 5,6), 7.65 (d, 2 H, ³J= 8.4 Hz, 3,8).

- **Zinc Bis-Porphyrin ZnP₂ via route C**

A Schlenk flask was charged with compound **11** (133.2 mg, 0.12 mmol), 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline **14** (13.6 mg, 0.056 mmol), Ba(OH)₂·8H₂O (36.0 mg, 0.12 mmol), freshly distilled 1,2-dimethoxyethane (2.6 mL) and deionised water (0.3 mL). The mixture was freeze-pump-thaw degassed before adding Pd(PPh₃)₄ (13.5 mg, 0.012 mmol) and stirred at reflux under argon overnight. The solvents were evaporated, the residue was taken up in dichloromethane and washed with water (3 x 10 mL). The organic layers were dried under vacuum. The crude product was then purified by column chromatography on silica eluted with a gradient of cyclohexane/CH₂Cl₂ (60/40 to 20/80), and precipitated with CH₂Cl₂/MeOH to afford a purple solid **ZnP₂** (93.0 mg, 75 %). Compound **ZnP₂** was characterized as described in route A.

- **Bis-macrocycle (ZnP₂)₂·(TPyP)**



In a round-bottom flask, **ZnP₂** (8.2 mg, 0.0037 mmol) was dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃. In a round-bottom flask, *meso*-tetrakis(4'-pyridyl)porphyrin (3.0 mg) was dissolved in 5 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃ and 0.1 mL of degassed MeOH. 2 mL (0.0019 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **ZnP₂** in CHCl₃. The solution turned immediately purple-green. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure to yield quantitatively the desired complex (**ZnP₂)₂·(TPyP)** as a purple greenish solid (9.4 mg).

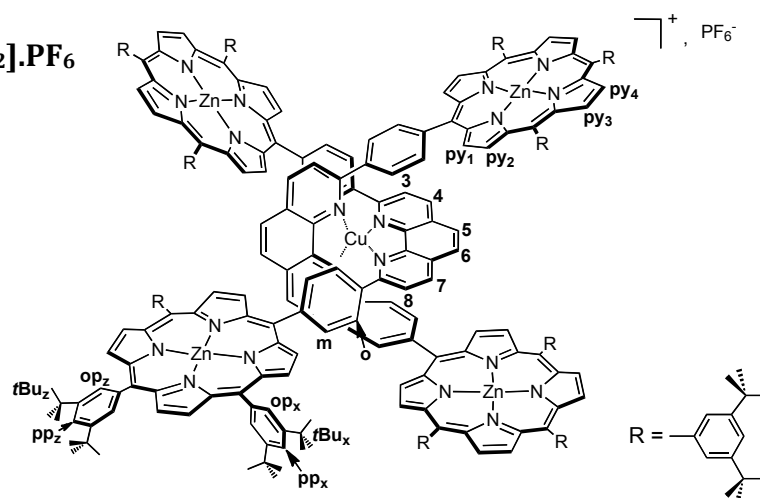
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 9.03 (d, 8 H, ³J = 4.8 Hz, py₁), 8.97 (d, 8 H, ³J = 4.8 Hz, py₄), 8.96 (d, 8 H, ³J = 4.6 Hz, py₃), 8.93 (d, 8 H, ³J = 4.8 Hz, py₂), 8.90 (vbs, 8 H, o), 8.50 (bs, 8 H, 3,

8 + 4, 7), 8.50 (vbs, 8 H, m), 8.07 (d, 8 H, $^4J = 1.6$ Hz, op_z), 8.03 (d, 16 H, $^4J = 1.6$ Hz, op_x), 7.96 (s, 4 H, 5, 6), 7.78 (t, 4 H, $^4J = 1.8$ Hz, pp_z), 7.71 (t, 8 H, $^3J = 1.8$ Hz, pp_x), 7.37 (bs, 8 H, py'), 6.32 (bs, 8 H, m_{py}), 3.50 (vbs, 8 H, o_{py}), 1.50 (s, 72 H, tBu_z), 1.40 (s, 144 H, tBu_x).

ES/MS: m/z 2526.73 [$((ZnP_2)_2 \cdot (TPyP) + H^+ + Na^+)/2$] calcd. 5054.12 for $C_{336}H_{338}N_{28}Zn_4 + Na^+ + H^+$.

Experimental 3

- $[Cu(ZnP_2)_2] \cdot PF_6$



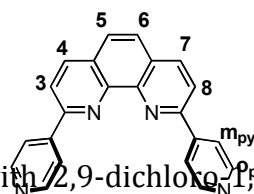
In a round-bottom flask, ZnP_2 (50.2 mg, 0.023 mmol) was dissolved in 5 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 . The solution was degassed with three vacuum-argon cycles. In a Schlenk, $Cu(CH_3CN)_4 \cdot PF_6$ (5.1 mg, 0.014 mmol) was dissolved in 7 mL of degassed CH_3CN . This solution was added *via* canula to the solution of ZnP_2 in CH_2Cl_2 . The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure, and the purple solid was taken up in CH_2Cl_2 and washed with water (3 x 10 mL). The organic layers were dried under vacuum. 53 mg of a purple solid $[Cu(ZnP_2)_2] \cdot PF_6$ were obtained (100 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.05 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₂), 9.03 (d, 8 H, ³J= 4.8 Hz, py₄), 9.02 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₃), 8.68 (bs, 8 H, 3, 8 + 4, 7), 8.54 (d, 8 H, ³J= 8.7 Hz, o), 8.52 (d, 8 H, ³J= 4.8 Hz, py₁), 8.13 (m, 24 H, op_z + op_x), 7.90 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.86 (t, 8 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_x), 7.82 (d, 8 H, ³J= 8.1 Hz, m), 7.43 (s, 4 H, 5, 6), 1.57 (s, 72 H, tBu_z), 1.54 (s, 144 H, tBu_x).

ES/MS: *m/z* 4475.56 [Cu(ZnP₂)₂]⁺ calcd. 4474.97 for C₂₉₆H₃₁₂N₂₀CuZn₄.

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε)= 428 (6.07), 552 (4.79), 594 (4.60) nm.

- **Py₂Phen**



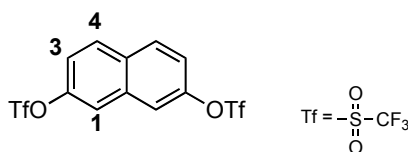
A Schlenk flask was charged with 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline **14** (25 mg, 0.1 mmol), pyridine-4-boronic acid (27 mg, 0.22 mmol), (45 mg, 0.22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11.6 mg, 0.01 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed DME and 0.1 mL of a degassed aqueous solution of 2 N Na₂CO₃ and heated at reflux overnight. The solvents were evaporated under reduced pressure and the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 10 mL). The organic layers were dried over MgSO₄. The resulting material was purified by flash column chromatography on silica eluted with a gradient of CH₂Cl₂/MeOH (100/0 to 98/2) to yield **Py₂Phen** as a white solid (28 mg, 84%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 8.87 (d, 4 H, ³J= 6.2 Hz, o_{py}), 8.47 (d, 2 H, ³J= 8.5 Hz, 4, 7), 8.35 (d, 4 H, ³J= 6.2 Hz, m_{py}), 8.26 (d, 2 H, ³J= 8.5 Hz, 3, 8), 7.94 (s, 2 H, 5, 6).

ES/MS: *m/z* 335.13 [Py₂Phen + H⁺] calcd 335.39 for C₂₂H₁₄N₄ + H⁺.

Anal. Calc. for C₂₂H₁₄N₄ + ½(H₂O) C 76.95 H 4.40 N 16.32 %. Found C 77.24 H 4.31 N 16.46 %.

- **Naphthalene-2,7-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) (18)**



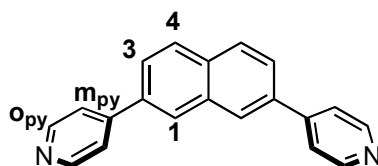
A round-bottom flask was charged with commercially available 2,7-dihydroxynaphthalene (500 mg, 3.12 mmol) and degassed with three vacuum-argon cycles. The solid was dissolved in 20 mL of freshly distilled and degassed pyridine. The solution was cooled down to 0°C and trifluoromethanesulfonic anhydride Tf₂O (1.6 mL, 9.36 mmol) was added dropwise. The solution turned immediately red. After complete addition of Tf₂O, the mixture was allowed to warm up to room temperature and to react for 3 hours under argon. The solvent was distilled off under reduced pressure, the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with a 1 M solution of K₂CO₃ (3 x 50 mL) and with water (3 x 50 mL). The organic layers were dried over MgSO₄, filtered and evaporated. The crude product was purified by column chromatography on silica eluted with CH₂Cl₂/pentane (70/30) to yield a yellow oil **18** (1.2 g, 94 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.74 (d, 4 H, ³J = 6.3 Hz, m), 8.22 (d, 2 H, ⁴J = 1.8 Hz, 1), 8.03 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, 4), 7.82 (dd, 2 H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 3), 7.68 (d, 4 H, ³J = 6.3 Hz, o).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 148.25, 130.80, 118.77 (q, ¹J = 320.2 Hz, CF₃), 121.13, 119.49.

ES/MS: *m/z* 501.99 [**18** + DMSO] calcd. 501.96 for C₁₂H₆F₆O₆S₂ + CH₃SOCH₃.

- **Py₂Napht**



A round-bottom flask was charged with triflate-naphthalene derivative **18** (321 mg, 0.76 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 6 mol %) and was degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in 10 mL of freshly distilled and degassed toluene. Then were respectively added a degassed solution of pyridine-4-boronic acid (279 mg, 2.27 mmol) in EtOH (10 mL) and a degassed solution of Na₂CO₃ (403 mg, 3.8 mmol) in deionised water (2 mL). The mixture was heated at 90°C under argon for 16 hours. The solvents were evaporated under reduced pressure and the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 30 mL). The organic layers were dried with MgSO₄. The resulting material was purified by column chromatography on silica eluted

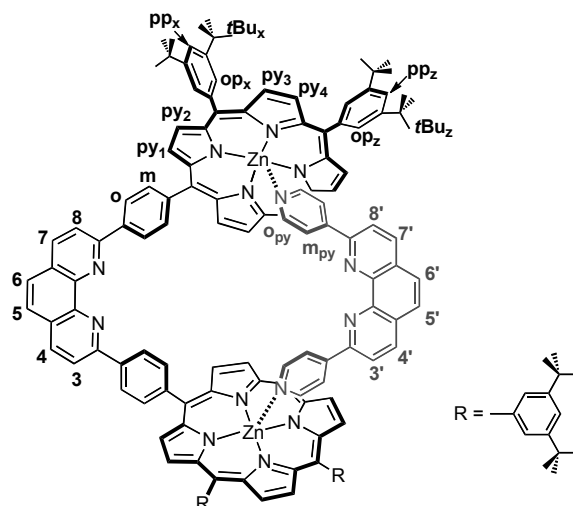
with a gradient of CH₂Cl₂/MeOH (100/0 to 95/5) and precipitated with CH₂Cl₂/heptane to give a white solid **Py₂Napht** (130 mg, 60 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.74 (d, 4 H, ³J = 6.3 Hz, o_{py}), 8.22 (d, 2 H, ⁴J = 1.8 Hz, 1), 8.03 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, 4), 7.82 (dd, 2 H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 3), 7.68 (d, 4 H, ³J = 6.3 Hz, m_{py}).

ES/MS: m/z 283.122 [**Py₂Napht** + H⁺] calcd. 283.123 for C₂₀H₁₄N₂ + H⁺.

Anal. Calc. for C₂₀H₁₄N₂ + ½(CH₂Cl₂) + ½(H₂O) C 73.76 H 4.83 N 8.39 %. Found C 73.33 H 4.32 N 8.38 %.

• **(ZnP₂).(Py₂Phen)**



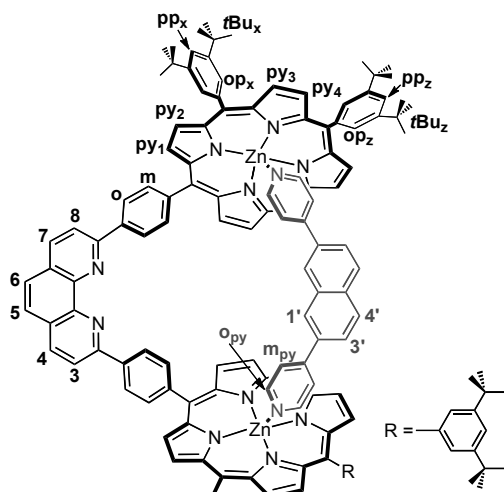
A round-bottom flask was charged with **ZnP₂** (10.0 mg, 0.0045 mmol) and **Py₂Phen** (1.5 mg, 0.0045 mmol), and degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was dried under vacuum to yield quantitatively **(ZnP₂).(Py₂Phen)** as a purple-greenish solid (11.5 mg).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.03 (d, 4 H, ³J = 4.7 Hz, py₁), 8.94 (d, 4 H, ³J = 8.7 Hz, o), 8.90 (d, 4 H, ³J = 4.7 Hz, py₄), 8.91 (d, 4 H, ³J = 4.6 Hz, py₃), 8.88 (d, 4 H, ³J = 4.7 Hz, py₂), 8.54 (bs, 4 H, 3, 8 + 4, 7), 8.46 (d, 4 H, ³J = 8.7 Hz, m), 8.10 (d, 4 H, ⁴J = 1.6 Hz, op_z), 8.00 (s, 2 H, 5, 6), 7.98 (d, 8 H, ⁴J = 1.6 Hz, op_x), 7.81 (t, 2 H, ⁴J = 1.7 Hz, pp_z), 7.73 (t, 4 H, ³J = 1.7 Hz, pp_x), 7.46 (bd, 2 H, ³J = 8.2

Hz, 4', 7'), 7.04 (s, 2 H, 5', 6'), 7.03 (bd, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, 3', 8'), 6.69 (bs, 4 H, m_{py}), 4.85 (vbs, 4 H, o_{py}), 1.51 (s, 36 H, tBu_z), 1.40 (s, 72 H, tBu_x).

ES/MS: m/z 2539.83 [(**ZnP₂**).(**Py₂Phen**) + H⁺] calcd. 2539.24 for C₁₇₀H₁₇₀N₁₄Zn₂ + H⁺.

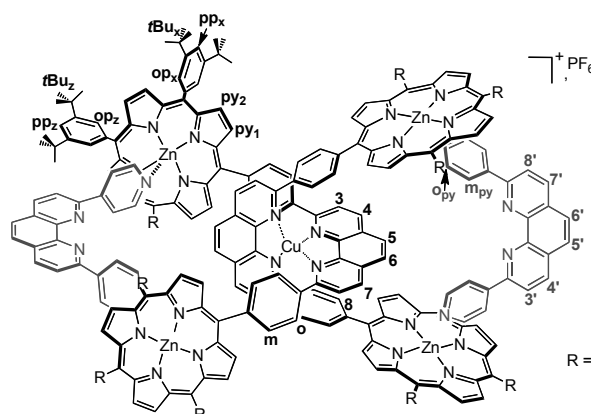
- (**ZnP₂**).(**Py₂Napht**)



In a round-bottom flask, **ZnP₂** (6.6 mg, 0.003 mmol) was dissolved in 2 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. In a round-bottom flask, **Py₂Napht** (5.0 mg) was dissolved in 3 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. 0.5 mL (0.003 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **ZnP₂** in CH₂Cl₂. The solution turned immediately purple-green. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure to yield quantitatively (**ZnP₂**).(**Py₂Napht**) as a purple greenish solid (7.4 mg).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.98 (d, 4 H, $^3J = 4.7$ Hz, py₁), 8.93 (d, 4 H, $^3J = 4.7$ Hz, py₄), 8.91 (d, 4 H, $^3J = 4.5$ Hz, py₃), 8.89 (d, 4 H, $^3J = 4.5$ Hz, py₂), 8.83 (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, o), 8.48 (d, 4 H, $^3J = 8.6$ Hz, m), 8.47 (bs, 4 H, 3, 8 + 4, 7), 8.09 (d, 4 H, $^4J = 1.7$ Hz, op_z), 8.00 (d, 8 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_x), 7.95 (s, 2 H, 5, 6), 7.76 (t, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, pp_z), 7.71 (t, 4 H, $^3J = 1.8$ Hz, pp_x), 7.34 (bd, 2 H, $^3J = 8.3$ Hz, 4'), 7.04 (bd, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, 1'), 6.81 (bd, 2 H, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 3'), 5.97 (bs, 4 H, m_{py}), 3.22 (vbs, 4 H, o_{py}), 1.52 (s, 36 H, tBu_z), 1.45 (s, 72 H, tBu_x).

- [**2**]catenane **22.PF₆**



A round-bottom flask was charged with **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** (13.8 mg, 0.003 mmol) and **Py₂Phen** (2.0 mg, 0.006 mmol), and degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in 2 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was dried under vacuum to yield quantitatively a purple-greenish solid **22.PF₆** (15.8 mg).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.03 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₂), 9.01 (d, 8 H, ³J= 4.8 Hz, py₄), 8.98 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₃), 8.76 (bs, 8 H, 3, 8 + 4, 7), 8.58 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₁), 8.56 (d, 8 H, ³J= 8.7 Hz, o), 8.17 (d, 8 H, ⁴J= 1.6 Hz, op_z), 8.08 (d, 16 H, ⁴J= 1.6 Hz, op_x), 7.90 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.83 (m, 16 H, ³J= 1.7 Hz, pp_x + m), 7.73 (bd, 4 H, ³J= 8.2 Hz, 4', 7'), 7.55 (s, 4 H, 5, 6), 7.50 (s, 4 H, 5', 6'), 6.96 (bd, 4 H, ³J= 7.6 Hz, 3', 8'), 6.65 (bs, 8 H, m_{py}), 4.40 (vbs, 8 H, o_{py}), 1.60 (s, 72 H, tBu_z), 1.50 (s, 144 H, tBu_x).

ES/MS: m/z 5142.79 [**22**⁺] calcd. 5143.67 for C₃₄₀H₃₄₀N₂₈CuZn₄.

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε)= 430 (6.07), 561 (4.79), 606 (4.60) nm.

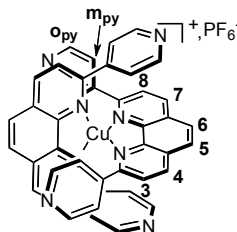
The pure compound was dissolved into CD₂Cl₂ overnight, apparition of **23.PF₆** was detected. Finally a ratio of 80 % of **22**⁺ and 20 % of **23**⁺ was reached after one day.

- **[2]catenane 22.PF₆ + [2]catenane 23.PF₆**

In a round-bottom flask, **ZnP₂** (10.3 mg, 0.0047 mmol) was dissolved in 2 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. In a round-bottom flask, **Py₂Napht** (4.6 mg) was dissolved in 3 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. 1 mL (0.0047 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **ZnP₂** in CH₂Cl₂. The mixture was stirred under argon at room temperature for 10 min. In a round-bottom flask, **[Cu(CH₃CN)₄].PF₆** (17 mg) was dissolved in 10 mL of freshly distilled and degassed CH₃CN. 0.51 mL (0.0023 mmol) of this solution were added dropwise to the previous mixture in CH₂Cl₂. The solution was allowed to react for 16 hours at room temperature under argon. The

solvents were removed under reduced pressure to give a mixture of 80/20 respectively of [2]catenanes **22.PF₆** and **23.PF₆**.

- **[Cu(Py₂Phen)₂].PF₆**



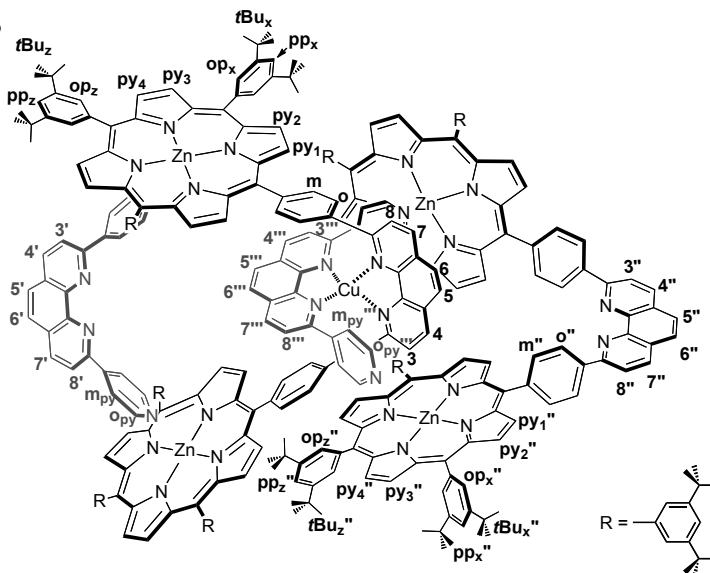
In a round-bottom flask, **Py₂Phen** (14.6 mg, 0.044 mmol) was dissolved in 5 mL of freshly distilled CH₂Cl₂. The solution was degassed with three vacuum-argon cycles. In a Schlenck, [Cu(CH₃CN)₄].PF₆ (19.5 mg) was dissolved in 15 mL of degassed CH₃CN. 6.3 mL (0.022 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **Py₂Phen** in CH₂Cl₂. The solution turned immediately red. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure, and the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 5 mL). The organic layers were dried under vacuum to afford the desired complex **[Cu(Py₂Phen)₂].PF₆** as a deep red solid (16.4 mg, 85 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 8.72 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, 4, 7), 8.20 (s, 4 H, 5,6), 8.04 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, 3, 8), 7.92 (b, 8 H, o_{py}), 7.32 (b, 8 H, m_{py}).

ES/MS: m/z 731.18 [Cu(Py₂Phen)₂⁺] calcd. 732.24 for C₄₄H₂₈N₈Cu.

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε) = 434.5 (3.32), 541.5 (2.94).

- **[2]catenane 23.PF₆**



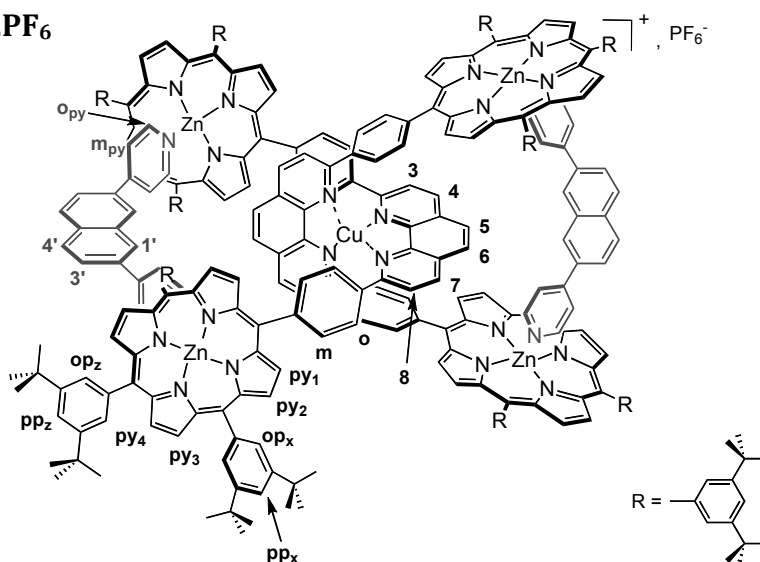
In a round bottom flask, **[Cu(Py₂Phen)₂].PF₆** (2.1 mg) was dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. 0.76 mL (0.018 mmol) of this solution were added dropwise to a solution of **ZnP₂** (8.0 mg, 0.036 mmol) in 0.5 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. The mixture was allowed to react overnight at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product dried under vacuum to yield quantitatively a purple-greenish solid **23.PF₆**.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.05 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₁"), 9.00 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₂), 8.98 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₄), 8.94 (d, 4 H, ³J= 8.7 Hz, o"), 8.94 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₃), 8.93 (d, 4 H, ³J= 4.8 Hz, py₂"), 8.90 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₄"), 8.88 (d, 4 H, ³J= 4.8 Hz, py₃"), 8.77 (d, 2 H, ³J= 8.1 Hz, 4,7), 8.71 (d, 2 H, ³J= 8.3 Hz, 3,8), 8.54 (bs, 4 H, 3",8" + 4",7"), 8.54 (d, 4 H, ³J= 4.4 Hz, py₁), 8.49 (bd, 4 H, ³J= 7.7 Hz, o), 8.47 (d, 4 H, ³J= 8.3 Hz, m"), 8.11 (bs, 4 H, 3"',8"' + 4"',7'"), 8.10 (d, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_z), 8.06 (d, 8 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_x), 8.05 (d, 4 H, ⁴J= 1.5 Hz, op_z"), 8.00 (s, 2 H, 5",6"), 7.99 (d, 8 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x"), 7.85 (t, 2 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.79 (d, 4 H, ³J= 7.7 Hz, m), 7.79 (m, 8 H, pp_x + pp_z" + 5"',6'"), 7.74 (d, 2 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x"), 7.70 (bd, 2 H, ³J= 8.3 Hz, 4',7'), 7.49 (s, 2 H, 5,6), 7.35 (s, 2 H, 5',6'), 6.94 (bd, 2 H, ³J= 8.3 Hz, 3',8'), 6.31 (bs, 8 H, m_{py} + m_{py}"), 3.52 (vbs, 8 H, o_{py} + o_{py}"), 1.54 (s, 36 H, tBu_z), 1.50 (s, 36 H, tBu_z"), 1.49 (s, 72 H, tBu_x), 1.41 (s, 72 H, tBu_x").

UV-vis (toluene): λ_{max} (log ε)= 428 (6.07), 556 (4.79), 603 (4.60) nm.

The compound was dissolved in 0.4 mL of CD₂Cl₂ and the solution was monitored by ¹H NMR. After two weeks, no more change was observed and the ratio 65 % of **22⁺** and 35 % of **23⁺** was reached.

• **[2]catenane 26.PF₆**

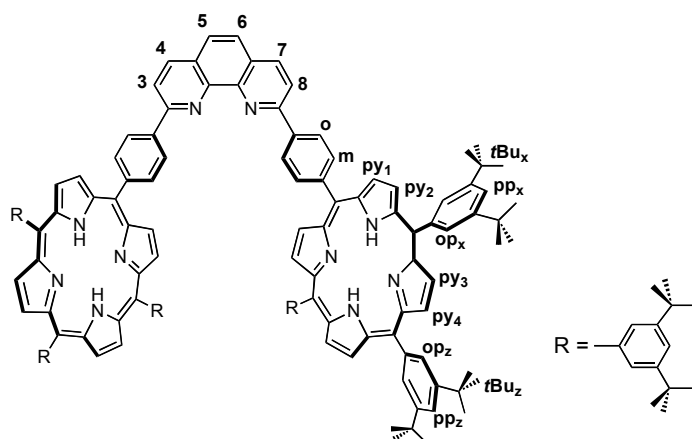


In a round-bottom flask, **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** (9.8 mg, 0.0021 mmol) was dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. In a round-bottom flask, **Py₂Napht** (4.0 mg) was dissolved in 4 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂. 1.2 mL (0.0042 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **[Cu(ZnP₂)₂].PF₆** in CH₂Cl₂. The solution turned immediately purple-green. The mixture was allowed to react for one hour at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure to yield quantitatively the desired [2]catenane **26.PF₆** as a purple greenish solid (11.0 mg).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.93 (d, 8 H, ³J= 4.4 Hz, py₄), 8.89 (d, 8 H, ³J= 4.3 Hz, py₃), 8.88 (d, 8 H, ³J= 4.0 Hz, py₂), 8.57 (bs, 8 H, 3, 8 + 4, 7), 8.43 (d, 8 H, ³J= 8.1 Hz, m), 8.41 (d, 8 H, ³J= 4.4 Hz, py₁), 8.07 (d, 8 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_z), 8.05 (d, 16 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_x), 7.79 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.76 (d, 8 H, ³J= 7.9 Hz, m), 7.73 (m, 8 H, ³J= 1.7 Hz, pp_x), 7.56 (bd, 4 H, ³J= 8.7 Hz, 4'), 7.48 (bs, 4 H, 1'), 7.41 (s, 4 H, 5, 6), 7.16 (bd, 4 H, ³J= 8.4 Hz, 3'), 6.56 (bs, 8 H, m_{py}), 5.22 (vbs, 8 H, o_{py}), 1.53 (s, 72 H, tBu_z), 1.46 (s, 144 H, tBu_x).

Experimental **4**

- **Free base Bis-Porphyrin H₂P₂**



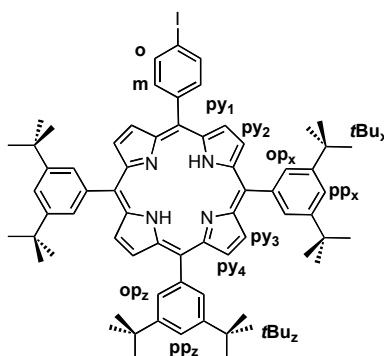
In a round-bottom flask, **ZnP₂** (92.6 mg, 0.0042 mmol) was dissolved in 3 mL of freshly distilled CH₂Cl₂. 2 mL of a 4 N solution of aqueous HCl were added to the solution of **ZnP₂**. The mixture was vigorously stirred for 2 hours. Then it was washed with a

saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (2 x 10 mL) and with water (3 x 15 mL). The organic layers were then stirred for 1 hour with 2 mL of a 1 M aqueous solution of [EDTA]Na₄. The mixture was again washed with water (2 x 10 mL). The organic layers were dried over MgSO₄, and 87.0 mg of a purple solid **H₂P₂** were obtained (100 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.01 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₁), 8.96 (d, 4 H, ³J= 8.6 Hz, o), 8.88 (d, 4 H, ³J= 4.6 Hz, py₂), 8.87 (s, 8 H, py₃ + py₄), 8.59 (bs, 4 H, 3,8 + 4,7), 8.49 (d, 4 H, ³J= 8.1 Hz, m), 8.09 (d, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, op_z), 8.05 (d, 10 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x + 5,6), 7.85 (t, 2 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.77 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_x), 1.59 (s, 36 H, tBu_z), 1.44 (s, 72 H, tBu_x), -2.76 (s, 4 H, NH).

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε) = 421 (6.05), 516 (4.52), 552 (4.32), 592 (4.00), 649 (4.08) nm.

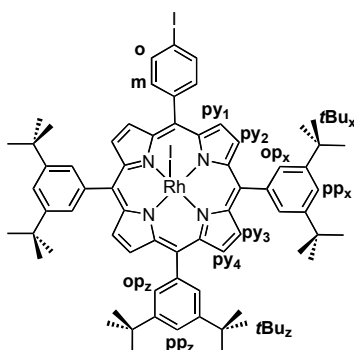
- **[5-(4'-iodo-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (28)**



In a round-bottom flask, **10** (150 mg, 0.0042 mmol) was dissolved in 4 mL of freshly distilled CH₂Cl₂. 3 mL of a 4 N solution of aqueous HCl were added to the solution of **10**. The mixture was vigorously stirred for 2 hours. Then it was washed with a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (2 x 10 mL) and with water (3 x 15 mL). The organic layers were dried under vacuum, and 142 mg of a purple solid **28** were obtained (100 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 8.95 (d, 2 H, ³J= 4.6 Hz, py₁), 8.93 (s, 4 H, py₃ + py₄), 8.88 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₂), 8.16 (d, 4 H, ³J= 7.8 Hz, o), 8.12 (m, 6 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x + op_z), 8.02 (d, 4 H, ³J= 8.4 Hz, m), 7.89 (m, 3 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x + pp_z), 1.57 (s, 54 H, tBu_x + tBu_z), -2.76 (s, 2 H, NH).

- **[5-(4'-iodo-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]iodo-rhodium(III) (29)**

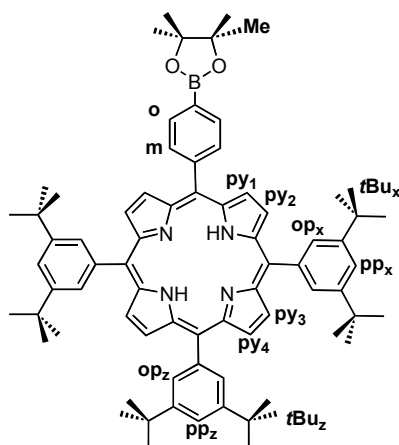


A round-bottom flask was charged with **28** (95 mg, 0.088 mmol), NaOAc (72 mg, 0.88 mmol) and $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (41 mg, 0.11 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 10 mL of freshly distilled and degassed CH_2Cl_2 , and stirred at room temperature under argon. After 4 hours, I_2 (67 mg, 0.264 mmol) was added to the solution, and the mixture was allowed to react for 16 additional hours. The crude product was washed with a saturated aqueous solution of KI (25 mL) and with water (3 x 25 mL). The organic layers were dried under vacuum. The crude product was then purified by column chromatography on silica eluted with cyclohexane/ CH_2Cl_2 (80/20), to afford a red solid **29** (58 mg, 50 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 278 K): δ (ppm) 8.99 (d, 2 H, ^3J = 5.1 Hz, py_1), 8.98 (s, 4 H, py), 8.91 (d, 2 H, ^3J = 5.1 Hz, py_2), 8.12 (t, 4 H, ^4J = 1.7 Hz, op_x), 8.10 (t, 2 H, ^4J = 1.7 Hz, op_z), 8.03 (d, 4 H, ^3J = 7.0 Hz, o), 7.95 (d, 4 H, ^3J = 7.0 Hz, m), 7.90 (m, 3 H, ^4J = 1.7 Hz, pp_x + pp_z), 1.58 (s, 18 H, $t\text{Bu}_z$), 1.56 (s, 36 H, $t\text{Bu}_x$).

ES/MS: m/z 1327.33 [**29** + Na^+], calcd 1327.30 for $\text{C}_{68}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{I}_2\text{Rh} + \text{Na}^+$.

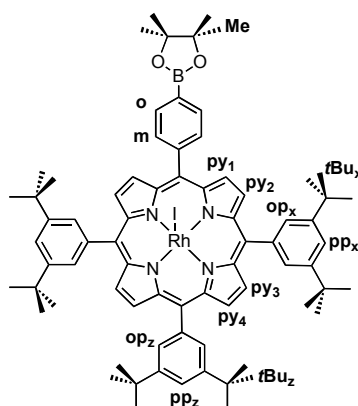
- **[5-4'(4'',4'',5'',5'',-tetramethyl[1'',3'',2'']dioxaborolan-2'-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin] (30)**



A round-bottom flask was charged with **30** (55 mg, 0.05 mmol), bis(pinacolato)diboron (20 mg, 0.077 mmol), KOAc (15 mg, 0.15 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (4 mg, 0.005 mmol) and 2 mL of commercial anhydrous dioxane. The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, and stirred at 85°C under argon. The reaction was monitored by TLC. After 5 days the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 10 mL). Then it was purified by flash column chromatography on silica eluted with cyclohexane/CH₂Cl₂ (65/35) to yield a purple solid **30** (40-50 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 278 K): δ (ppm) 9.00 (s, 4 H, py₃ + py₄), 8.98 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₁), 8.94 (d, 2 H, ³J= 4.8 Hz, py₂), 8.26 (d, 4 H, ³J= 8.1 Hz, o), 8.18 (d, 4 H, ³J= 8.1 Hz, m), 8.09 (d, 6 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x + op_z), 7.79 (t, 3 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_x + pp_z), 1.52 (s, 54 H, tBu_x + tBu_z), 1.51 (s, 12 H, Me), -2.65 (s, 2 H, NH).

- [5-4'(4'',4'',5'',5''),-tetramethyl[1'',3'',2'']dioxaborolan-2'-phenyl)-10,15,20-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinato]iodo-rhodium(III) (**31**)

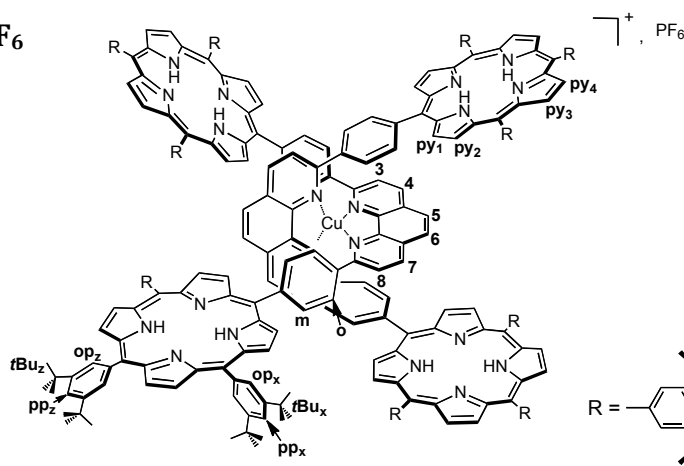


A round-bottom flask was charged with **30** (54.3 mg, 0.05 mmol), NaOAc (12.4 mg, 0.15 mmol), $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (25.0 mg, 0.066 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 3 mL of freshly distilled and degassed CH_2Cl_2 , and stirred at room temperature under argon. After two hours, I_2 (67.0 mg, 0.264 mmol) was added to the solution, and the mixture was allowed to react for one additional hour. The crude product was washed with a saturated aqueous solution of KI (25 mL), and with water (3 x 25 mL). The organic layers were dried under vacuum. The crude product was then purified by flash column chromatography on silica eluted with a gradient of cyclohexane/ CH_2Cl_2 (60/40 to 0/100), to give a red solid **31** (29 mg, 44 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ (ppm) 8.97 (d, 2 H, $^3J = 4.4$ Hz, py_1), 8.97 (s, 4 H, $\text{py}_3 + \text{py}_4$), 8.90 (d, 2 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_2), 8.32 (d, 4 H, $^3J = 7.5$ Hz, o), 8.17 (d, 4 H, $^3J = 7.5$ Hz, m), 8.12 (t, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_z), 8.10 (t, 2 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_x), 7.89 (t, 3 H, $^4J = 1.8$ Hz, $\text{pp}_x + \text{pp}_z$), 1.56 (s, 54 H, $t\text{Bu}_x + t\text{Bu}_z$), 1.50 (s, 12 H, Me).

ES/MS : m/z 1305.46 [**31** + H^+], calcd 1305.51 for $\text{C}_{74}\text{H}_{87}\text{BN}_4\text{IO}_2\text{Rh} + \text{H}^+$.

• **$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{P}_2)]_2 \cdot \text{PF}_6$**

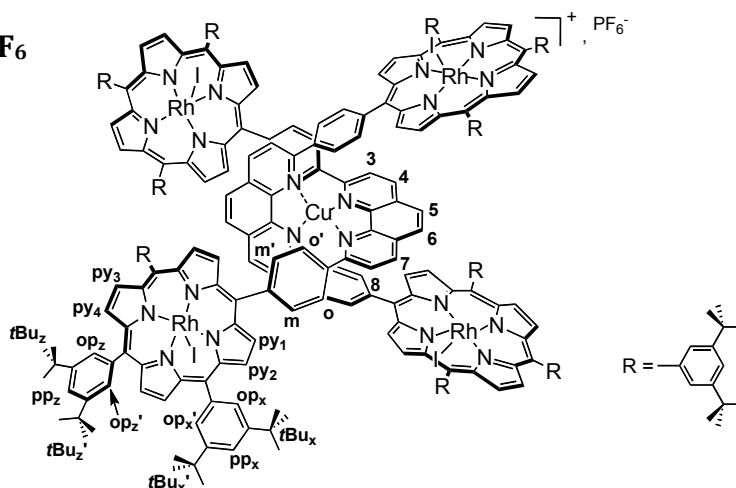


In a round-bottom flask, **H₂P₂** (87.0 mg, 0.042 mmol) was dissolved in 7 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 . The solution was degassed with three vacuum-argon cycles. In a Schlenk, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4 \cdot \text{PF}_6$ (8.2 mg, 0.022 mmol) was dissolved in 3 mL of degassed CH_3CN . This solution was added *via* canula to the solution of **H₂P₂** in CH_2Cl_2 . The mixture

was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure, and the purple solid was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 10 mL). The organic layers were dried under vacuum, and 94.1 mg of a purple solid **[Cu(H₂P₂)₂].PF₆** were obtained (100 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 8.92 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₂), 8.91 (d, 8 H, ³J= 4.8 Hz, py₄), 8.89 (d, 8 H, ³J= 4.7 Hz, py₃), 8.61 (bs, 8 H, 3, 8 + 4, 7), 8.48 (d, 8 H, ³J= 8.7 Hz, o), 8.38 (d, 8 H, ³J= 4.8 Hz, py₁), 8.09 (d, 16 H, ⁴J= 1.8 Hz, op_x), 8.08 (d, 8 H, ⁴J= 2 Hz, op_z), 7.86 (t, 4 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_z), 7.82 (t, 8 H, ⁴J= 1.7 Hz, pp_x), 7.77 (d, 8 H, ³J= 8.1 Hz, m), 7.37 (s, 4 H, 5, 6), 1.53 (s, 72 H, tBu_z), 1.50 (s, 144 H, tBu_x), -2.85 (s, 8 H, NH).

• **[Cu(RhP₂)₂].PF₆**



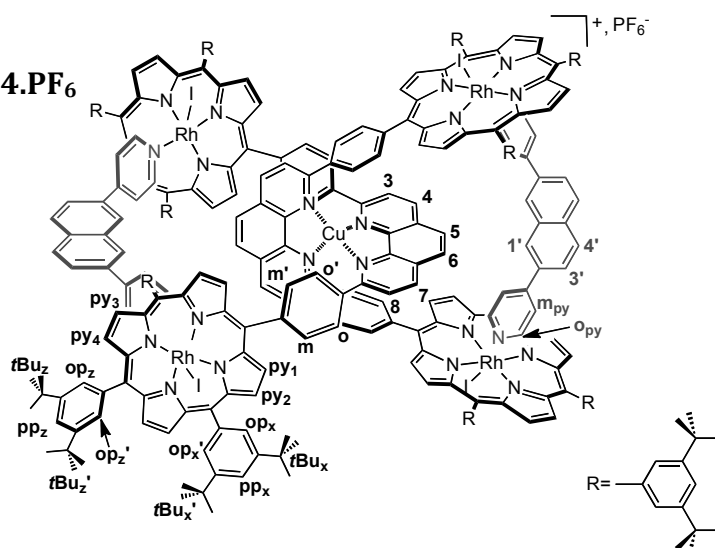
A round-bottom flask was charged with **[Cu(H₂P₂)₂].PF₆** (94.1 mg, 0.022 mmol), NaOAc (14.3 mg, 0.172 mmol) and [Rh(CO)₂Cl]₂ (40.2 mg, 0.10 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 10 mL of freshly distilled and degassed CH₂Cl₂, and stirred at room temperature under argon. After four hours, I₂ (43.7 mg, 0.172 mmol) was added to the solution, and the mixture was allowed to react further for 16 hours. The crude product was washed with a saturated aqueous solution of KI (25 mL) and with water (3 x 25 mL). The organic layers were taken up in a mixture of CH₂Cl₂/acetonitrile (5 mL/1 mL) and 1 mL of a saturated aqueous solution of KPF₆ was added. The mixture was vigorously stirred under argon for 1 hour. The organic solvent were removed under reduced pressure, a red precipitate was formed, filtered and washed with water. The red powder was dried under vacuum. The crude product was then purified by several precipitations from a mixture of CH₂Cl₂/MeOH and several precipitations from a mixture of CH₂Cl₂/acetonitrile. The impurities precipitated, allowing to isolate the filtrate **[Cu(RhP₂)₂].PF₆** as a deep red solid (72.5 mg, 62 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.02 (d, 8 H, ³J= 5.1 Hz, py₄), 9.00 (d, 8 H, ³J= 5.1 Hz, py₃), 8.97 (d, 8 H, ³J= 5.1 Hz, py₂), 8.63 (d, 4 H, ³J= 8.4 Hz, 3, 8), 8.58 (d, 4 H, ³J= 8.2 Hz, 4, 7), 8.47 (dd, 4 H, ³J= 8.4 Hz, ⁴J= 1.7 Hz, o), 8.44 (d, 8 H, ³J= 5.1 Hz, py₁), 8.44 (dd, 4 H, o'), 8.18 (t, 8 H, ⁴J= 1.5 Hz, op_x'), 8.15 (t, 4 H, ⁴J= 1.5 Hz, op_z), 8.11 (d, 4 H, ⁴J= 1.6 Hz, op_z'), 8.10 (d, 4 H, ³J= 8.6 Hz, ⁴J= 1.4 Hz, m'), 7.93 (t, 4 H, ⁴J= 1.8 Hz, pp_z), 7.87 (t, 8 H, ⁴J= 1.6 Hz, pp_x), 7.46 (d, 4 H, ³J= 8.4 Hz, m), 7.30 (s, 4 H, 5, 6), 1.60 (s, 36 H, tBu_z), 1.60 (s, 36 H, tBu_z'), 1.56 (s, 72 H, tBu_x), 1.53 (s, 72 H, tBu_x').

ES/MS: *m/z* 5133.12 [Cu(RhP₂)₂]⁺, calcd. 5132.65 for C₂₉₆H₃₁₂N₂₀CuRh₄I₄.

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε) = 436 (5.82), 543 (4.94), 580 (4.69) nm.

• [2]catenane 34.PF₆



A round-bottom flask was charged with [Cu(RhP₂)₂].PF₆ (46.3 mg, 0.009 mmol) and Py₂Napht (5.0 mg, 0.018 mmol) and degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in 10 mL of freshly distilled and degassed THF. The mixture was allowed to react for 2 hours at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was absorbed on neutral alumina and purified by column chromatography on silica eluted with a gradient of CH₂Cl₂/MeOH (99.5/0.5 to 95/5), to yield a red solid (4.0 mg). A part of the product stuck on the alumina and was desorbed by crushing the alumina and adding CH₂Cl₂. The mixture was filtered and 6 additional mg of 34.PF₆ were isolated. Finally, 34.PF₆ was isolated as a red complex (19 %).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.08 (dd, 4 H, ³J= 8.5 Hz, ⁴J= 1.5 Hz, o), 9.06 (d, 8 H, ⁴J= 5.1 Hz, py₂), 9.01 (d, 8 H, ⁴J= 5.1 Hz, py₄), 8.92 (d, 8 H, ⁴J= 4.9 Hz, py₃), 8.89 (d, 8 H, ⁴J= 5.1 Hz,

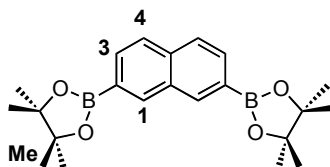
py₁), 8.76 (d, 4 H, ³J = 8.6 Hz, 3, 8), 8.65 (dd, 4 H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, m'), 8.41 (dd, 4 H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, o'), 8.39 (d, 4 H, ³J = 8.6 Hz, 4, 7), 8.17 (t, 4 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_z), 8.11 (m, 12 H, ⁴J = 1.3 Hz, op_x + op_z'), 7.95 (t, 8 H, ⁴J = 1.3 Hz, op_x'), 7.91 (t, 4 H, ⁴J = 1.5 Hz, pp_z), 7.84 (t, 8 H, ⁴J = 1.6 Hz, pp_x), 7.47 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, 4'), 7.40 (dd, 4 H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, m), 7.31 (s, 4 H, 5, 6), 7.12 (bs, 4 H, 1'), 6.83 (dd, 4 H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 3'), 5.59 (d, 8 H, ³J = 6.6 Hz, m_{py}), 1.60 (s, 72 H, tBu_z), 1.51 (s, 108 H, tBu_x + tBu_z'), 1.48 (s, 372 H, tBu_x'), 1.19 (d, 8 H, ³J = 6.6 Hz, o_{py}).

ES/MS: *m/z* 5697.4 [**34**⁺], calcd. 5696.9 for C₃₃₆H₃₄₀N₂₄CuRh₄I₄.

UV-vis: (toluene): λ_{max} (log ε) = 434 (5.77), 543 (4.85), 580 (4.57) nm.

Experimental 5

- 2,7-(4',4',5',5',-tetramethyl[1',3',2']dioxaborolan)-naphthalene (**35**)

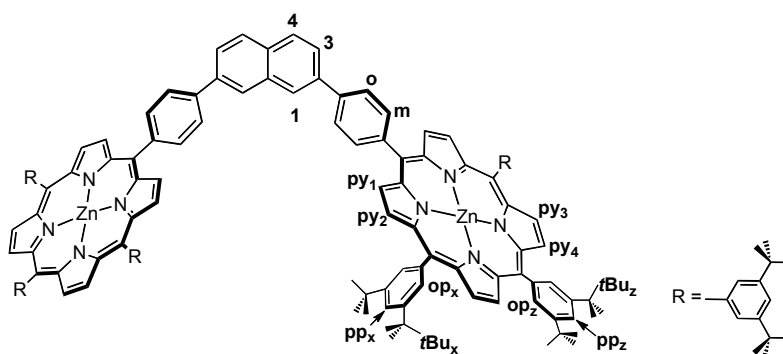


A round-bottom flask was charged with **18** (278 mg, 0.94 mmol), bis(pinacolato)diboron (665 mg, 3.78 mmol), KOAc (384 mg, 5.64 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (53 mg, 0.094 mmol) and 5 mL of commercial anhydrous dioxane. The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, and stirred at 85°C under argon overnight. The solvent was removed under reduced pressure; the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 10 mL). The crude product was then purified by column chromatography on silica eluted with CH₂Cl₂/pentane (90/10), to yield 30 % of a white solid **35**.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.41 (s, 2 H, 1), 7.87 (dd, 2 H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 3), 7.80 (d, 2 H, ³J = 8.2 Hz, 4), 1.39 (s, 24 H, Me).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 179.54 (1), 137.12, 131.54, 126.79, 83.88 (C-Me), 24.94 (Me).

- **Zinc Bis-Porphyrin ZnP₂'**



A round-bottom flask was charged with porphyrin **10** (105 mg, 0.092 mmol), naphthalene derivative **35** (18 mg, 0.046 mmol), Na₂CO₃ (10 mg, 0.092 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 10 mol %), and degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in a degassed biphasic mixture of freshly distilled toluene (2 mL), ethanol (0.8 mL) and deionised water (0.6 mL). The reaction mixture was heated at 90°C overnight under argon. The solvents were evaporated under reduced pressure and the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 30 mL). The resulting material was purified by column chromatography on silica eluted with a gradient of pentane/CH₂Cl₂ (100/0 to 50/50) and precipitated with CH₂Cl₂/MeOH to yield a purple solid **ZnP₂'** (50 mg, 50 %).

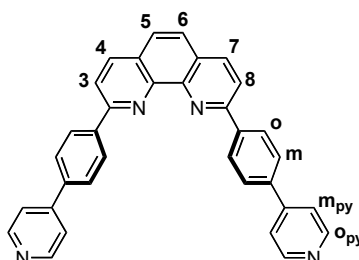
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ (ppm) 9.16 (d, 4 H, ³J = 4.6 Hz, py₁), 9.09 (d, 4 H, ³J = 4.6 Hz, py₂), 9.05 (bs, 8 H, py₃ + py₄), 8.68 (s, 2 H, 1), 8.46 (d, 4 H, ³J = 8.1 Hz, m), 8.30 (d, 4 H, ³J = 8.1 Hz, o), 8.25 (bs, 4 H, 3 + 4), 8.17 (d, 8 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_x), 8.15 (d, 4 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_z), 7.90 (m, 6 H, ⁴J = 1.6 Hz, pp_x + pp_z), 1.59 (s, 108 H, tBu_x + tBu_z).

ES/MS: *m/z* 1305.46 [(**ZnP₂'** + 2 H⁺)/2], calcd 2611.02 for C₁₄₆H₁₅₆N₈Zn₂ + 2 H⁺.

UV-vis (toluene): λ_{max} (log ε) = 427 (5.85), 551 (4.52), 591 (3.29) nm.

Anal. Calc. for C₁₄₆H₁₅₆N₈Zn₂ + ½(CHCl₃) + ½(H₂O) C 79.18 H 7.14 N 5.04 %. Found C 79.43 H 7.14 N 4.82 %.

- **(PhPy)₂Phen**



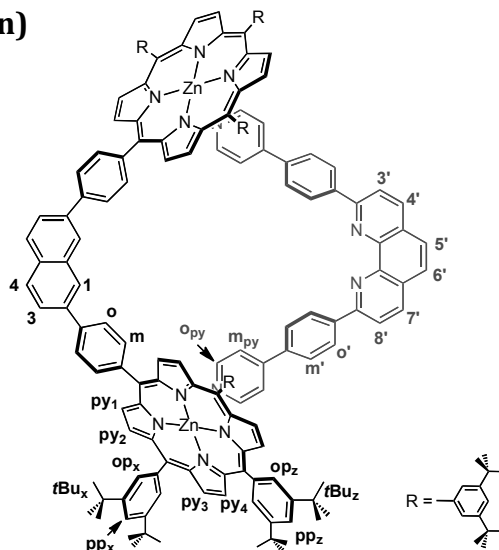
A round-bottom flask was charged with 2,9-di-*para*-bromophenyl-1,10-phenanthroline **9** (200 mg, 0.41 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (28.6 mg, 6 mol %), and degassed with three vacuum-argon cycles. The mixture was dissolved in 8 mL of freshly distilled and degassed toluene. Then were respectively added a degassed solution of pyridine-4-boronic acid (152 mg, 1.24 mmol) in EtOH (10 mL) and a degassed solution of Na₂CO₃ (219 mg, 2 mmol) in deionised water (1.5 mL). The mixture was heated at 90°C overnight under argon. The solvents were evaporated under reduced pressure and the crude product was taken up in CH₂Cl₂ and washed with water (3 x 30 mL). The organic layers were dried over MgSO₄. The resulting material was purified by column chromatography on silica eluted with a gradient of CHCl₃/MeOH (100/0 to 98/2) to afford a white solid **(PhPy)₂Phen** (102 mg, 51 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.66 (d, 4 H, ³J = 6.2 Hz, o_{py}), 8.59 (d, 4 H, ³J = 8.5 Hz, o), 8.37 (d, 2 H, 8.5 Hz, 4, 7), 8.22 (d, 2 H, 8.5 Hz, 3, 8), 7.90 (d, 4 H, ³J = 8.5 Hz, m), 7.84 (s, 2 H, 5, 6), 7.64 (d, 4 H, ³J = 6.3 Hz, m_{py}).

ES/MS: *m/z* 487.19 [**(PhPy)₂Phen** + H⁺], calcd 487.19 for C₃₄H₂₂N₄ + H⁺.

Anal. Calc. for C₂₂H₁₄N₄ + ½(H₂O) C 76.95 H 4.40 N 16.32 %. Found C 77.24 H 4.32 N 16.46 %.

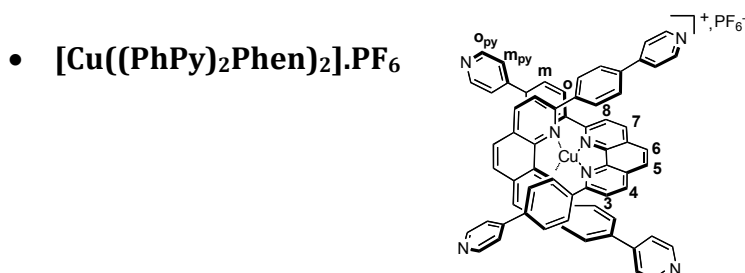
• **(ZnP₂')·((PhPy)₂Phen)**



In a round-bottom flask, **ZnP₂'** (8.8 mg, 0.004 mmol) was dissolved in 1 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃. In a round-bottom flask, **(PhPy)₂Phen** (6.7 mg) was dissolved in 15 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃. 4.5 mL (0.004 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **ZnP₂'** in CHCl₃. The solution turned

immediately purple-green. The mixture was allowed to react for 3 hours at room temperature under argon. The solvent was removed under reduced pressure to give quantitatively **(ZnP₂')₂·((PhPy)₂Phen)** as a purple greenish solid (7.4 mg).

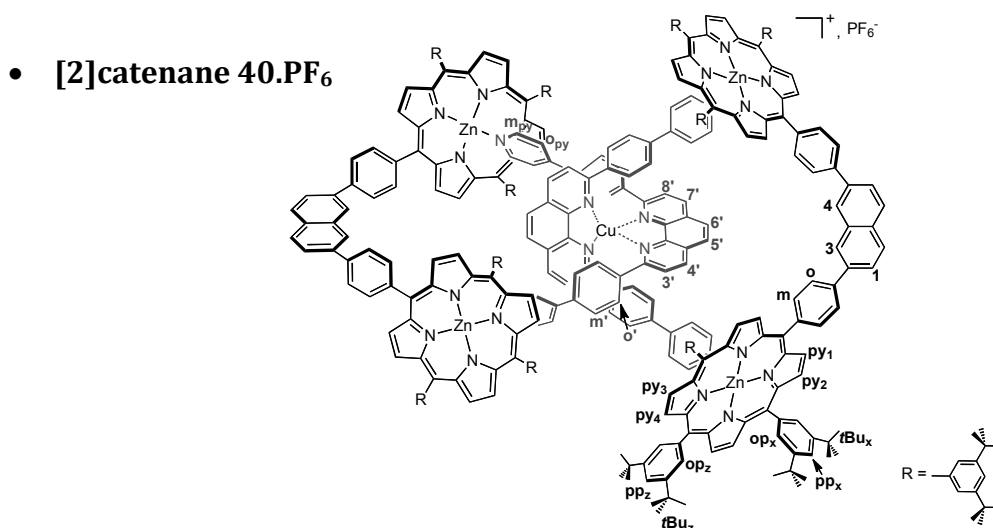
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 9.04 (d, 4 H, ³J = 4.7 Hz, py₁), 9.01 (bs, 12 H, py₂ + py₃ + py₄), 8.55 (s, 2 H, 1), 8.30 (bs, 2 H, 4), 8.13 (d, 8 H, ⁴J = 1.8 Hz, op_x), 8.11 (d, 4 H, ⁴J = 1.6 Hz, op_z), 8.09 (m, 16 H, o' + 4', 7' + 3 + o + m), 7.87 (d, 2 H, ³J = 8.5 Hz, 3', 8'), 7.80 (t, ⁴J = 1.6 Hz, pp_x + pp_y), 7.61 (s, 2 H, 5', 6'), 7.01 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, m'), 6.12 (d, 4 H, ³J = 5.5 Hz, m_{py}), 3.70 (bs, 4 H, o_{py}), 1.54 (s, 72 H, tBu_x), 1.53 (s, 36 H, tBu_z).



In a round-bottom flask, **(PhPy)₂Phen** (10.0 mg, 0.02 mmol) was dissolved in 20 mL of freshly distilled CHCl₃. The solution was degassed with three vacuum-argon cycles. In a Schlenk, [Cu(CH₃CN)₄].PF₆ (7.7 mg) was dissolved in 3 mL of degassed CH₃CN. 1.5 mL (0.01 mmol) of this solution were added dropwise to the solution of **(PhPy)₂Phen** in CHCl₃. The solution turned immediately red. The mixture was allowed to react for 5 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure to give quantitatively **[Cu((PhPy)₂Phen)₂].PF₆** as a brown solid (10.4 mg).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 298 K): δ (ppm) 8.64 (d, 8 H, ³J = 5.7 Hz, o_{py}), 8.56 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, 4, 7), 8.02 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, 3, 8), 7.94 (s, 4 H, 5, 6), 7.70 (d, 8 H, ³J = 8.4 Hz, o), 7.21 (d, 8 H, ³J = 6.0 Hz, m_{py}), 6.96 (d, 8 H, ³J = 8.4 Hz, m).

ES/MS: *m/z* 1035.277 [**Cu((PhPy)₂Phen)₂]²⁺, calcd 1035.298 for C₆₈H₄₄N₈Cu.**

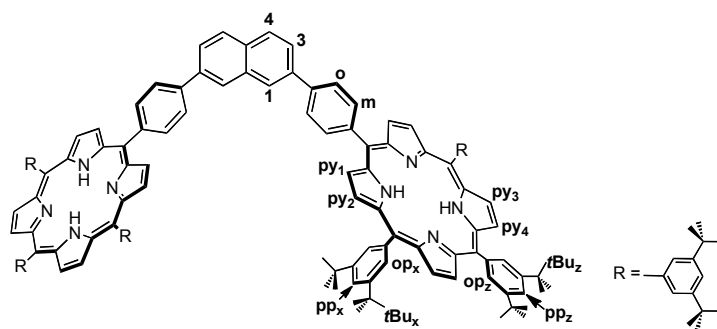


In a round-bottom flask, $[\text{Cu}((\text{PhPy}_2)\text{Phen})_2]\cdot\text{PF}_6$ (3.2 mg, 0.0027 mmol) was dissolved in 1 mL of degassed CH_3CN . In a round-bottom flask, ZnP_2' (11.7 mg, 0.0054 mmol) was dissolved in 5 mL of freshly distilled and degassed CHCl_3 . This solution was added dropwise to the solution of $[\text{Cu}((\text{PhPy}_2)\text{Phen})_2]\cdot\text{PF}_6$ in CH_3CN . The solution turned immediately purple-green. The mixture was allowed to react for 4 hours at room temperature under argon. The solvents were removed under reduced pressure to yield quantitatively the [2]catenane $\mathbf{40}\cdot\text{PF}_6$ as a purple greenish solid (14.9 mg).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ (ppm) 9.02 (d, 8 H, $^3J = 4.5$ Hz, py_1), 8.97 (s, 16 H, $\text{py}_3 + \text{py}_4$), 8.96 (d, 8 H, $^3J = 4.5$ Hz, py_2), 8.55 (bs, 4 H, 1), 8.34 (d, 4 H, $^3J = 7.5$ Hz, 4), 8.17 (d, 4 H, $^3J = 7.9$ Hz, 3), 8.14 (d, 8 H, $^3J = 7.6$ Hz, o), 8.07 (m, 24 H, $^4J = 1.7$ Hz, $\text{op}_x + \text{op}_z$), 7.79 (t, 4 H, $^4J = 1.7$ Hz, op_z), 7.79 (d, 8 H, $^3J = 7.8$ Hz, m), 7.77 (t, 8 H, $^4J = 1.7$ Hz, op_x), 7.72 (bd, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, 4', 7'), 7.14 (bd, 4 H, $^3J = 7.5$ Hz, 3', 8'), 6.81 (bs, 4 H, 5', 6'), 6.58 (bd, 8 H, $^3J = 6.3$ Hz, o'), 5.74 (bd, 8 H, $^3J = 6.7$ Hz, m'), 5.45 (bs, 8 H, m_{py}), 3.56 (vbs, 8 H, o_{py}).

ES/MS : m/z 5346.7 [$\mathbf{40}^+$], calcd for 5346.5 $\text{C}_{360}\text{H}_{356}\text{N}_{24}\text{CuZn}_4$.

- **Free-base Bis-Porphyrin $\text{H}_2\text{P}_2'$**

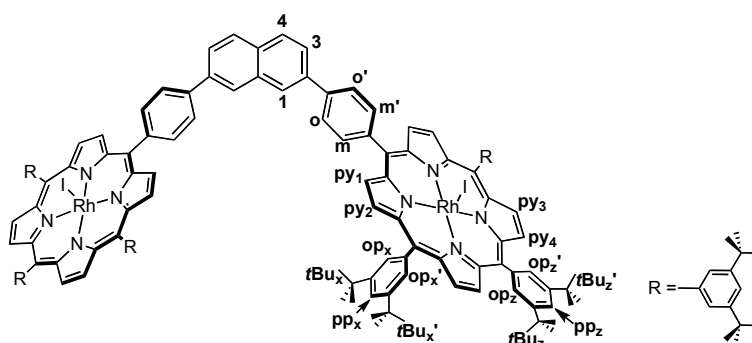


In a round-bottom flask, ZnP_2' (88.3 mg, 0.0041 mmol) was dissolved in 5 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 . 3 mL of a 4 N solution of aqueous HCl were added to the solution of ZnP_2' . The mixture was vigorously stirred for 1 hour. Then, it was washed with a saturated aqueous solution of Na_2CO_3 (2 x 10 mL) and with water (3 x 15 mL). The organic layers were dried over MgSO_4 , and 83.1 mg of a purple solid $\text{H}_2\text{P}_2'$ were obtained (100 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ (ppm) 9.02 (d, 4 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_1), 8.95 (d, 4 H, $^3J = 4.8$ Hz, py_2), 8.91 (bs, 8 H, $\text{py}_3 + \text{py}_4$), 8.63 (s, 2 H, 1), 8.42 (d, 4 H, $^3J = 8.1$ Hz, m), 8.26 (d, 4 H, $^3J = 8.1$ Hz, o), 8.21 (m, 4 H, 3 + 4), 8.12 (d, 8 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_x), 8.10 (d, 4 H, $^4J = 1.8$ Hz, op_z), 7.85 (m, 6 H, $^4J = 1.6$ Hz, $\text{pp}_x + \text{pp}_z$), 1.54 (s, 108 H, $t\text{Bu}_x + t\text{Bu}_z$), -2.72 (s, 4 H, NH).

UV-vis (toluene): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 423 (5.91), 516 (4.60), 552 (4.42), 594 (4.19), 650 (4.15) nm.

- **Rhodium Bis-Porphyrin RhP_2'**



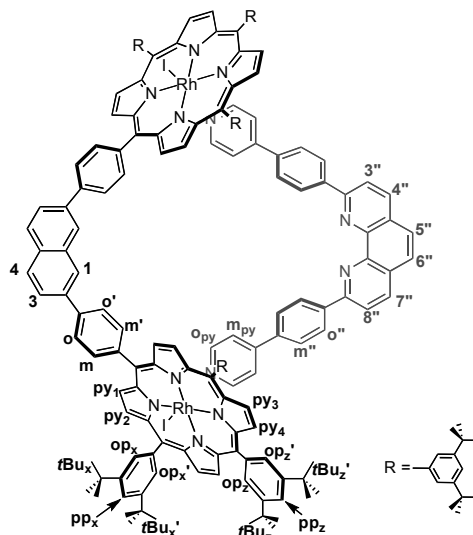
A round-bottom flask was charged with $\text{H}_2\text{P}_2'$ (83.1 mg, 0.041 mmol), NaOAc (20.4 mg, 0.1246 mmol) and $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (38.3 mg, 0.098 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 5 mL of freshly distilled and degassed CH_2Cl_2 , and stirred at room temperature under argon. After 3 hours, I_2 (67 mg, 0.264 mmol) was added to the solution, and the mixture was allowed to react for 3 additional hours. The crude product was washed with a saturated aqueous solution of KI (25 mL) and with water (3 x 25 mL). The organic layers were dried under vacuum. The crude product was then absorbed on neutral alumina and purified by flash column chromatography on silica eluted with a gradient of cyclohexane/ CH_2Cl_2 (60/40 to 0/100) to afford a red solid RhP_2' (51.0 mg, 50 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 9.05 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_1), 8.98 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_2), 8.96 (bs, 8 H, $\text{py}_3 + \text{py}_4$), 8.60 (s, 2 H, 1), 8.44 (d, 2 H, $^3J = 8.0$ Hz, m), 8.37 (d, 2 H, $^3J = 8.0$ Hz, m'), 8.23 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, o), 8.19 (m, 4 H, 3 + 4), 8.17 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, o'), 8.09 (m, 12 H, $\text{op}_x + \text{op}_x' + \text{op}_z + \text{op}_z'$), 7.81 (m, 6 H, $^4J = 1.6$ Hz, $\text{pp}_x + \text{pp}_z$), 1.54 (s, 36 H, $t\text{Bu}_x$), 1.53 (s, 36 H, $t\text{Bu}_x'$), 1.52 (s, 36 H, $t\text{Bu}_z + t\text{Bu}_z'$).

ES/MS: m/z 1114.03 [$(\text{RhP}_2' - 2 \text{I})/2$], calcd 2228.04 for $\text{C}_{146}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{Rh}_2$.

UV-vis (toluene): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 433 (5.59), 542 (4.66), 578 (4.40) nm.

- **(RhP₂')·((PhPy)₂Phen)**

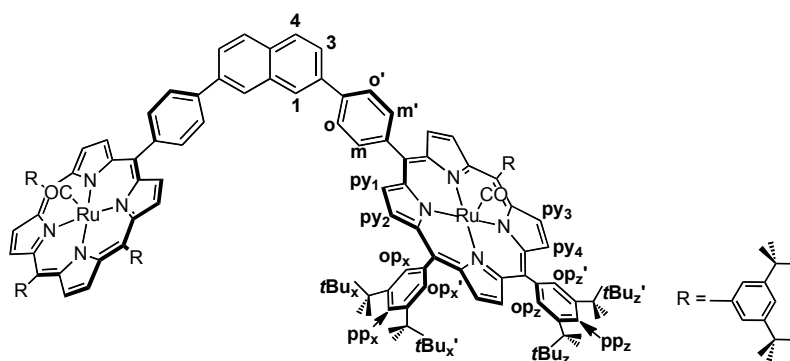


In a round-bottom flask, **(PhPy)₂Phen** (1.9 mg, 0.0038 mmol) was dissolved in 5 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃. **RhP₂'** (9.5 mg, 0.0038 mmol) was dissolved in 2 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃ and added *via* canula to the solution of **(PhPy)₂Phen** in CHCl₃. The mixture was stirred at room temperature under argon for 3 hours. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on neutral alumina eluted with a gradient of cyclohexane/CH₂Cl₂ (60/40 to 0/100) to give **(RhP₂')·((PhPy)₂Phen)** as a red solid (6.0 mg, 53 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 9.08 (d, 4 H, ³J = 5.1 Hz, py₁), 9.02 (d, 4 H, ³J = 5.1 Hz, py₂), 8.97 (s, 8 H, py₃ + py₄), 8.58 (bs, 2 H, 1), 8.48 (dd, 2 H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, m), 8.34 (dd, 2 H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, m'), 8.12 (d, 4 H, ³J = 8.5 Hz, o + o'), 8.16 (t, 4 H, ⁴J = 1.5 Hz, op_x), 8.14 (m, 4 H, op_z + 3), 8.09 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, 4'', 7''), 8.04 (m, 6 H, op_x' + 4), 8.02 (t, 2 H, ⁴J = 1.6 Hz, op_z'), 7.92 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, o''), 7.82 (t, 4 H, ⁴J = 1.3 Hz, pp_x), 7.80 (d, 2 H, ³J = 8.4 Hz, 3'', 8''), 7.78 (t, 2 H, ⁴J = 1.3 Hz, pp_z), 7.61 (s, 2 H, 5'', 6''), 6.73 (d, 4 H, ³J = 8.5 Hz, m''), 5.50 (d, 4 H, ³J = 6.8 Hz, m_{py}), 1.54 (s, 36 H, tBu_x), 1.53 (s, 36 H, tBu_x'), 1.52 (s, 36 H, tBu_z + tBu_z'), 1.28 (bs, 4 H, o_{py}).

ES/MS: *m/z* 2842.2 [(**(RhP₂')·((PhPy)₂Phen)** - I], calcd 2842.4 for C₁₈₀H₁₇₈N₁₂IRh₂.

- **Ruthenium Bis-Porphyrin RuP₂'**



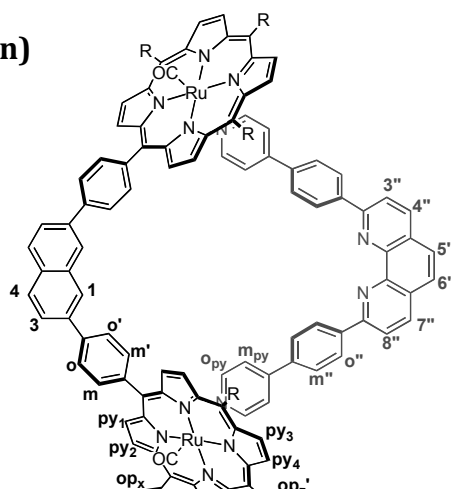
A round-bottom flask was charged with $\mathbf{H_2P_2'}$ (184 mg, 0.091 mmol), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (233 mg, 0.36 mmol). The mixture was degassed with three vacuum-argon cycles, dissolved in 5 mL of freshly distilled and degassed toluene, and stirred at reflux under argon. The reaction was monitored by TLC, small amount of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ were frequently added. After 5 days, the reaction was cooled down to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the crude product was then purified by column chromatography on silica eluted with a gradient of pentane/ CH_2Cl_2 (80/20 to 50/50). Three products were isolated, the starting material $\mathbf{H_2P_2'}$, the monometallated derivative and $\mathbf{RuP_2'}$. Each compound was precipitated in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ to afford 110 mg of $\mathbf{H_2P_2'}$ (60 %), 50 mg of the mono-metallated adduct (25 %) and 73 mg of $\mathbf{RuP_2'}$ (35 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 8.88 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_1), 8.81 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_2), 8.79 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_4), 8.78 (d, 4 H, $^3J = 4.9$ Hz, py_3), 8.59 (s, 2 H, 1), 8.39 (d, 2 H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, m), 8.36 (d, 2 H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, m'), 8.18 (m, 8 H, o, o', 3, 4), 8.10 (t, 4 H, $^4J = 1.5$ Hz, op_x), 8.08 (t, 2 H, $^4J = 1.5$ Hz, op_z), 8.06 (t, 4 H, $^4J = 1.6$ Hz, op_x'), 8.04 (t, 2 H, $^4J = 1.5$ Hz, op_z'), 7.78 (m, 6 H, $^4J = 1.8$ Hz, $\text{pp}_x + \text{pp}_z$), 1.54 (s, 36 H, tBu_x), 1.53 (s, 36 H, tBu_x'), 1.52 (s, 18 H, tBu_z).

ES/MS : m/z 2282.06 [$\mathbf{RuP_2'} + \text{H}^+$], calcd 2282.17 for $\text{C}_{148}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{Ru}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$.

UV-vis (toluene): λ_{max} (log ϵ) = 416 (5.74), 533 (4.64), 567 (4.21).

- $(\mathbf{RuP_2'}) \cdot ((\text{PhPy})_2\text{Phen})$



In a round-bottom flask, **RuP₂'** (29.7 mg, 0.0013 mmol) was dissolved in 3 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃. **(PhPy)₂Phen** (6.3 mg, 0.0013 mmol) was dissolved in 4 mL of freshly distilled and degassed CHCl₃ and added dropwise to the solution of **RuP₂'** in CHCl₃. The mixture was stirred at 50°C under argon for 6 hours. The solution was cooled down and a mixture of Et₂O/pentane (20/80) was added. The crude product precipitated and was filtered. The red solid was taken up in CHCl₃ and precipitated with heptane. This procedure was repeated several times. The product was crystallized in a mixture of CHCl₃/EtOH and finally washed with acetone to yield a red solid **(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)** (16.5 mg, 46 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 8.74 (m, 16 H, py₁ + py₂ + py₃ + py₄), 8.56 (bs, 2 H, 1), 8.25 (m, 4 H, m + m'), 8.11 (m, 16 H, 3 + 4 + o + o' + op_x), 8.08 (d, 2 H, ³J = 8.4 Hz, 4'', 7''), 8.07 (t, 2 H, ⁴J = 1.3 Hz, op_z), 7.98 (m, 6 H, op_x' + op_z'), 7.94 (d, 4 H, ³J = 8.4 Hz, o''), 7.81 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, 3'', 8''), 7.67 (m, 6 H, pp_x + pp_z), 7.60 (s, 2 H, 5'', 6''), 6.76 (d, 4 H, ³J = 8.6 Hz, m''), 5.54 (d, 4 H, ³J = 6.8 Hz, m_{py}), 1.75 (d, 4 H, ³J = 6.6 Hz, o_{py}), 1.54 (s, 36 H, tBu_x), 1.53 (s, 18 H, tBu_z), 1.49 (s, 54 H, tBu_x' + tBu_z').

ES/MS: m/z 2769.605 [**(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)^{•+}**], calcd 2770.233 for C₁₈₂H₁₇₈N₁₂O₂Ru₂.

Publications

- *Quantitative formation of a tetraporphyrin [2]catenane via copper and zinc coordination*
M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **2008**, 5396-5398.
- *Various Synthetic Routes to a Gable-Like Bis(porphyrin) Constructed on a 1,10-Phenanthroline Chelate*
M. Beyler, C. Beemelmans, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 2801-2805.
- *Three-Component Noncovalent Assembly Consisting of a Central Tetrakis-4-pyridyl Porphyrin and Two Lateral Gable-Like Bis-Zn Porphyrins*

M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, B. Ventura, L. Flamigni, K. Rissanen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8263-8270.

- *Coordination Chemistry-Assembled Porphyrinic Catenanes*

M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4409-4417.

- *Dual Role of Cu(I) as Protective Group and Template in the Synthesis of a Tetra-Rhodium(III)porphyrin [2]catenane*

M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1825-1829.

- *Unusual Photoinduced Electron Transfer from a Zinc Porphyrin to a Tetrapyrrolyl Free-Base Porphyrin in a Self-Assembled Pentameric Porphyrin Array*

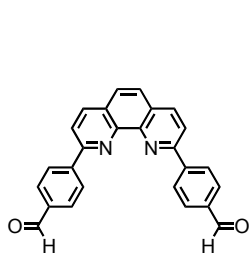
L. Flamigni, B. Ventura, M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8748-8756.

Communications

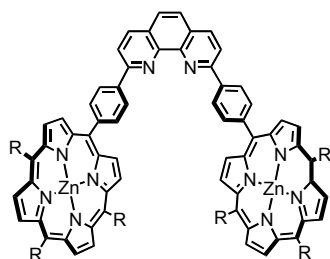
- *Formation of tetraporphyrin[2]catenanes via non-covalent interactions*

Maryline Beyler, Valérie Heitz, Jean-Pierre Sauvage, **communication orale** présentée au « final COST D-31 workshop meeting » organisé à Tarragone du 06 au 07 novembre 2008.

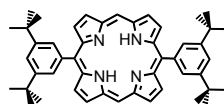
Annexe: Liste des molécules



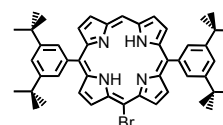
1



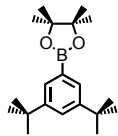
ZnP₂



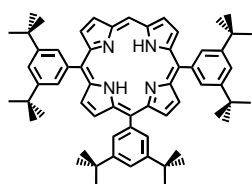
3



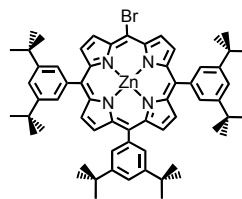
4



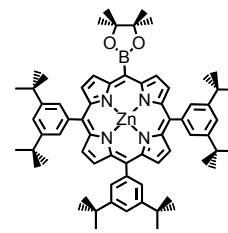
5



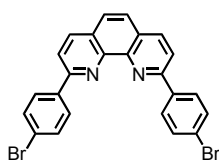
6



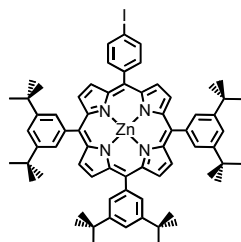
7



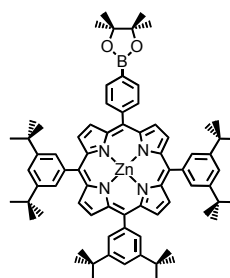
8



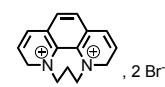
9



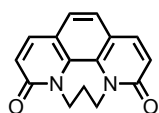
10



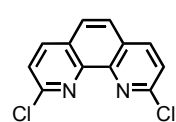
11



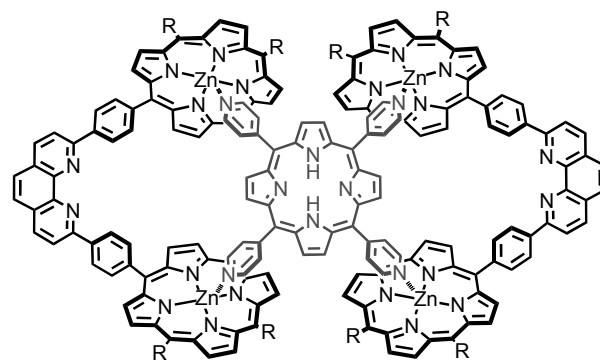
12



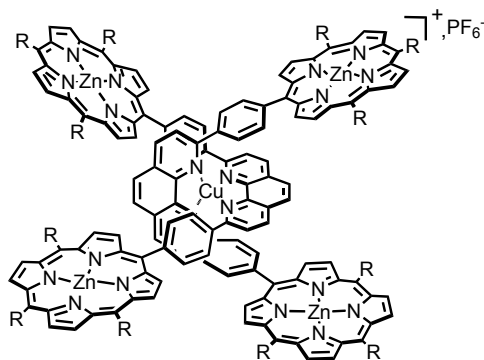
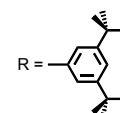
13



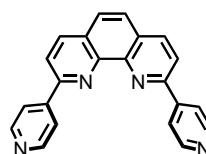
14



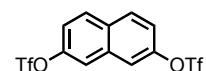
(ZnP₂)₂.(TPyP)



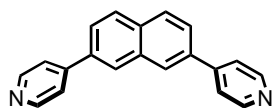
[Cu(ZnP₂)₂].PF₆



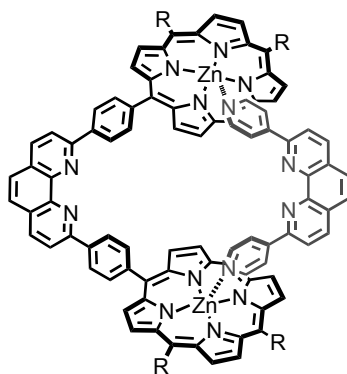
Py₂Phen



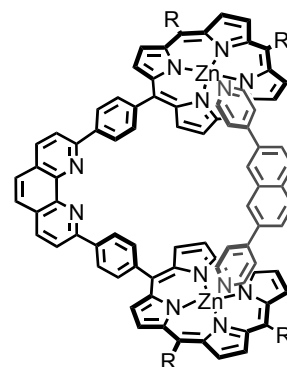
18



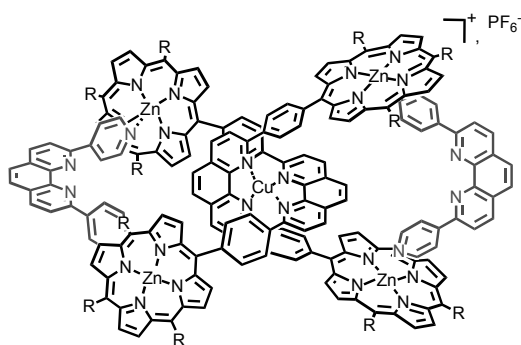
Py₂Napht



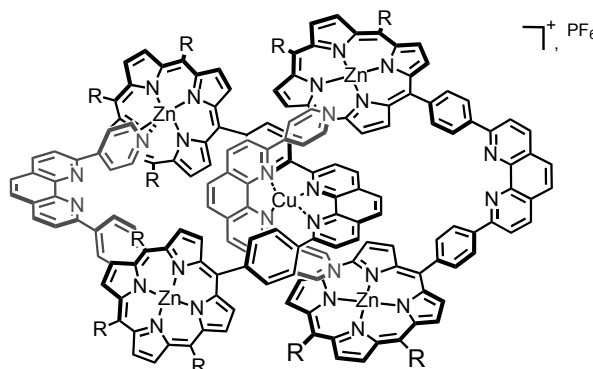
(ZnP₂). (Py₂Phen)



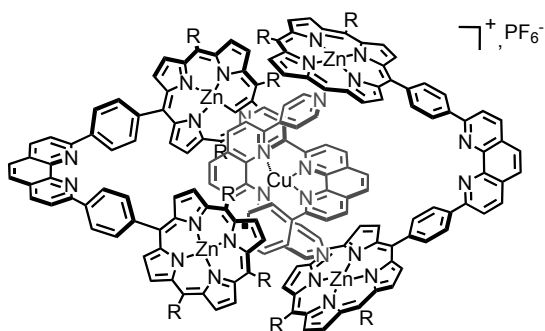
(ZnP₂). (Py₂Napht)



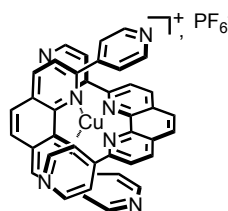
22.PF₆



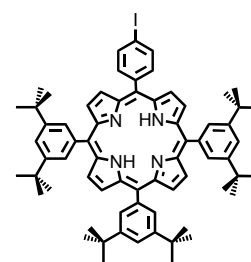
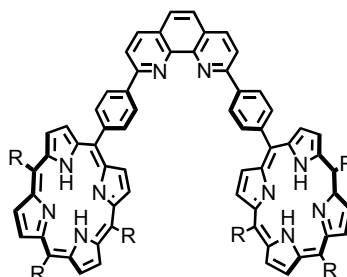
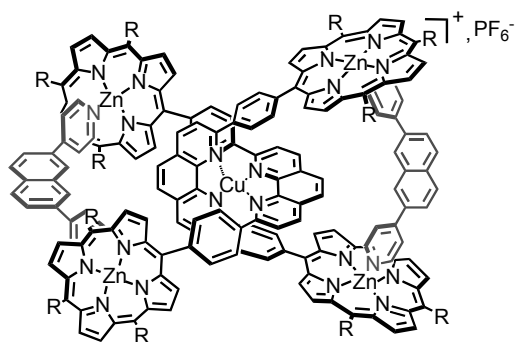
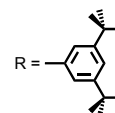
23.PF₆



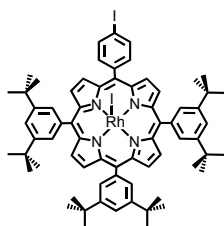
24.PF₆



[Cu(Py₂Phen)₂].PF₆

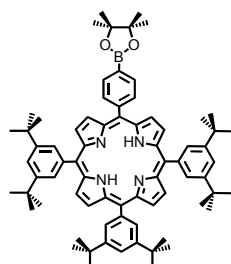


26.PF₆

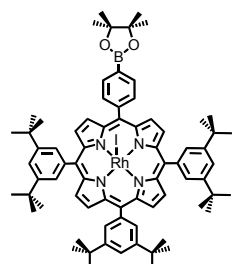


29

H₂P₂

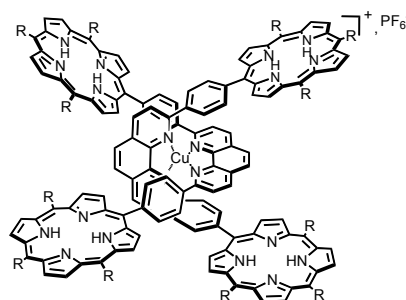


30

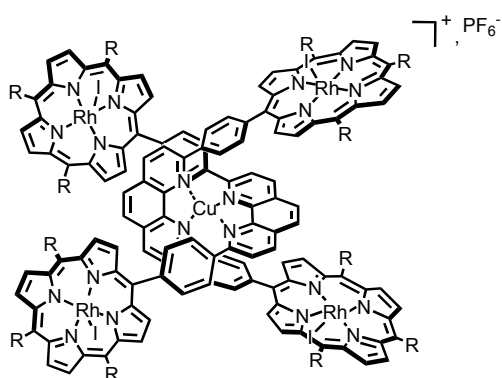


31

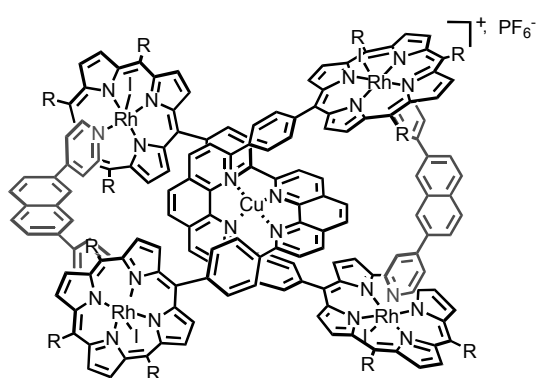
28



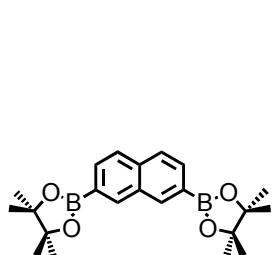
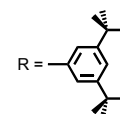
[Cu(H₂P₂)₂].PF₆



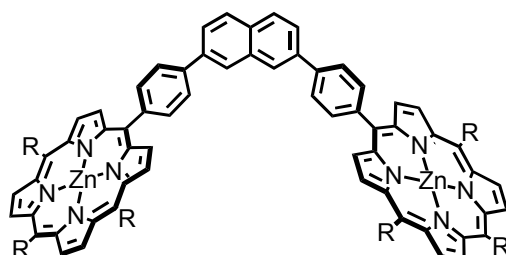
[Cu(RhP₂)₂].PF₆



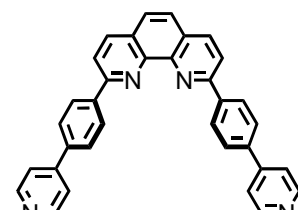
34.PF₆



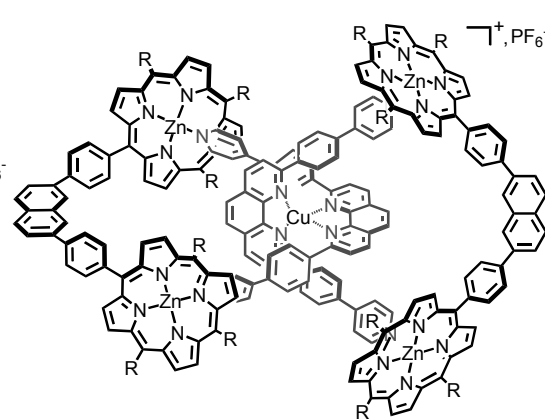
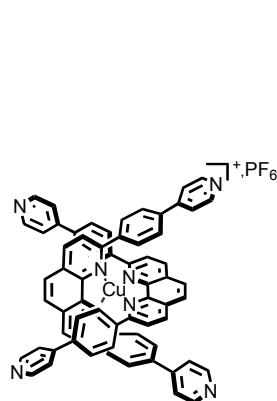
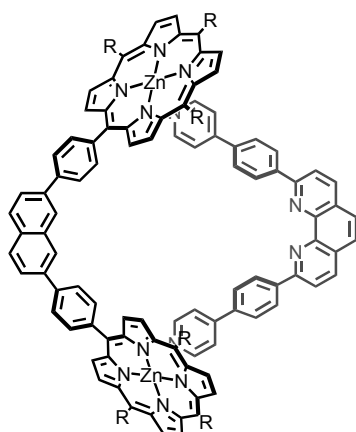
35

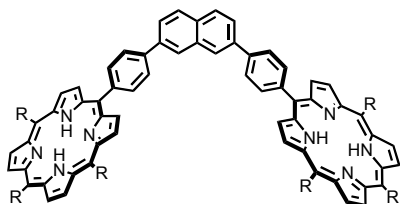


ZnP₂'

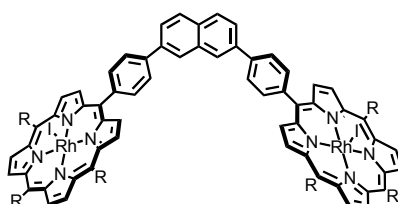


(PhPy)₂Phen

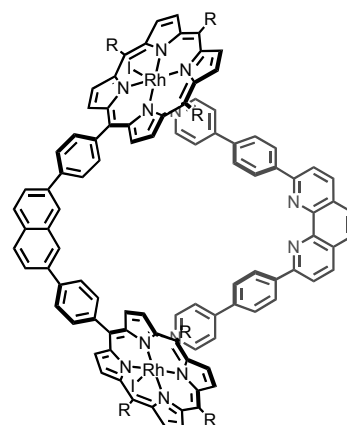




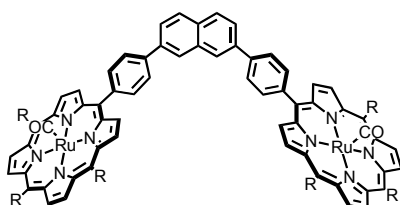
H₂P₂'



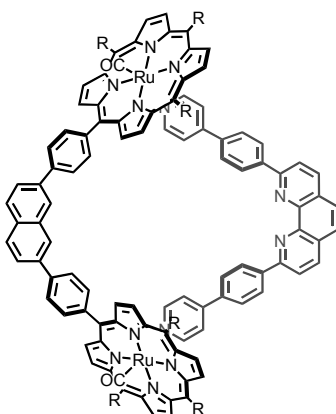
RhP₂'



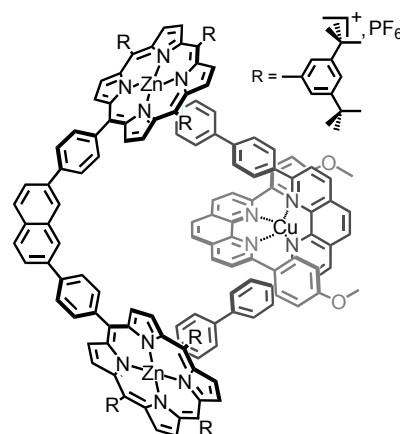
(RhP₂')·((PhPy)₂Phen)



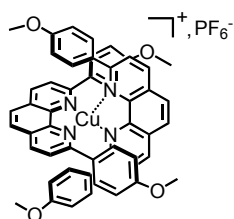
RuP₂'



(RuP₂')·((PhPy)₂Phen)



46.PF₆



[Cu(DAP)₂].PF₆

