

# THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Yann TROLEZ

## **Multi-rotaxanes cycliques et linéaires assemblés au cuivre(I)**

Synthèse et propriétés dynamiques

Prof. Mir Wais HOSSEINI

Examineur

Prof. Régis REAU

Rapporteur externe

Dr. Eric ROSE

Rapporteur externe

Prof. Jay SIEGEL

Examineur

Prof. Jean-Pierre SAUVAGE

Co-directeur de thèse

Dr. Jean-Paul COLLIN

Co-directeur de thèse



*"La recherche est un processus sans fin dont on ne peut jamais dire comment il évoluera. L'imprévisible est dans la nature même de la science."*

François Jacob





# Remerciements

Je tiens à remercier un certain nombre de personnes sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier mon directeur de thèse Jean-Pierre Sauvage qui m'a permis de réaliser ce travail de thèse dans des conditions optimales et qui m'a accompagné dans ce travail de longue haleine. Jean-Pierre, je souhaite te remercier pour ton encadrement scientifique de très grande qualité qui m'a permis de m'enrichir scientifiquement bien au-delà de ce que j'aurais pu imaginer. Tu m'as transmis, autant que faire se peut, tes immenses connaissances scientifiques par de fréquentes discussions enrichissantes et passionnantes. Mais au-delà de ta personnalité scientifique, tes qualités humaines ont fait de moi un thésard heureux de travailler dans ton laboratoire. Par tes encouragements inconditionnels tout au long de ma thèse, tu as su m'accompagner de la meilleure façon qu'il soit. Tu t'es toujours montré d'un enthousiasme sans bornes pour tous les résultats que j'ai pu obtenir, sans exception. Pour toutes ces raisons, je souhaite te dire un grand merci.

Bien sûr, je souhaite également remercier mon deuxième directeur de thèse Jean-Paul Collin qui aura su m'encadrer à la perfection du début à la fin. Jean-Paul, ta patience infinie m'a permis d'aborder ma thèse dans les meilleures conditions, sans pression aucune. En plus de ton inégalable gentillesse qui fait de toi un chef exemplaire, tu n'as jamais compté ton temps pour tenter de répondre à mes questions et tu as toujours été disponible pour répondre à mes diverses interrogations. Pour toutes ces qualités, tant scientifiques qu'humaines, je souhaite également te dire un grand merci.

Je souhaite remercier les membres du jury, Mir Wais Hosseini, Professeur à l'Université de Strasbourg, Régis Réau, Professeur à l'Université de Rennes, Eric Rose, Directeur de Recherche à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris et Jay Siegel, Professeur à l'Université de Zürich, d'avoir accepté de juger ce travail.

La vie d'un laboratoire ne se résumant pas à celle des chefs, je tiens également à remercier tous les gens que j'ai eu l'occasion de côtoyer, plus ou moins rapidement selon le temps qu'ils y sont restés.

Ma première pensée va à Tessy avec qui j'ai passé mon année de Master 2 et qui nous a quittés récemment.

Je remercie les chercheurs confirmés avec qui j'ai collaboré au sein du laboratoire, un peu ou beaucoup, de près ou de loin, rapidement ou tout au long de ma thèse : Valérie, Stéphanie et Angélique. Longue vie au LSAMM!

Je remercie également les étudiants, thésards, post-doctorants et chercheurs de passage que j'ai rencontrés au laboratoire : Safaa, Maryline, Fabien, Julien F., Julien T., Christian, Jon ("What a man!"), Felipe ("Tranquille!"), Jacques, Bernhard, Sasha M., Sacha P., Pauline, Massimo, Fred, Cécile, Benoît, René, Michelle et Antoine qui, bien avant d'avoir été un collègue et un collaborateur, est avant tout un ami de longue date. A vous tous qui avez rythmé la vie du laboratoire, merci beaucoup!

Je remercie les deux étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer pendant ma thèse : Jean-François et Srba. J'espère vous avoir apporté quelque chose scientifiquement, vous m'avez en tout cas apporté énormément de choses humainement. Merci à vous deux!

Un grand merci aux deux secrétaires du laboratoire, Geneviève et Louise, pour leur bonne humeur et leur compétence à résoudre des problèmes administratifs.

Je remercie également les gens des services communs de RMN et de spectrométrie de masse sans qui la vie scientifique quotidienne serait moins facile : Lionel Allouche, Roland Graff, Maurice Coppe et Romain Carrière.

Je tiens à remercier Jean-Claude Guillemin avec qui j'ai travaillé pendant mon stage de M1 et à qui je dois d'avoir allumé la flamme de la recherche sans laquelle je n'aurais sans doute pas fait de thèse.

Merci aussi à Christof et Matthieu pour les longues discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

Un grand merci à Kari Rissanen pour son formidable travail de résolution de structures et avec qui les collaborations ont été si fructueuses.

Merci également à tous mes amis et à toute ma famille, avec une pensée particulière pour mon père qui m'a vraisemblablement transmis, peut-être bien malgré lui, ses gènes de scientifique.

Enfin, je souhaite remercier tout particulièrement Noémi qui aura eu un rôle majeur dans mon travail de thèse, bien au-delà des considérations scientifiques. Noémi, tu m'auras soutenu du début à la fin, sans relâche, jamais. A ce titre, je souhaite te dédier ce manuscrit.

# Résumé

Depuis quelques années, la fonctionnalisation des rotaxanes est devenue un enjeu important. Récemment, le laboratoire a publié la synthèse d'un [3]rotaxane contenant deux porphyrines de zinc(II) se comportant comme un récepteur adaptable vis-à-vis de substrats bidentates tels que la 4,4'-bipyridine. Les constantes d'association avec ce type de composés varient selon que le système est métallé ou non par du cuivre(I) mais dépassent dans tous les cas étudiés  $10^6$ . Le travail de thèse présenté ici se situe dans le prolongement de ces travaux.

Tout d'abord, la synthèse et l'étude de deux [4]rotaxanes cycliques assemblés au cuivre(I), contenant ou non des porphyrines, sont décrites. Ces deux [4]rotaxanes, en version métallée, se sont comportés comme des récepteurs moléculaires, soit par interactions  $\pi$ -accepteur/ $\pi$ -donneur, soit par liaison de coordination. Une structure cristallographique du [4]rotaxane porphyrinique métallé a pu être obtenue, en collaboration avec le professeur K. Rissanen de l'Université de Jyväskylä en Finlande. De façon inattendue, le [4]rotaxane porphyrinique a perdu totalement ses propriétés de coordination après démétallation du fait de l'effondrement de sa structure due à une coordination intramoléculaire des triazoles des axes au zinc(II) des porphyrines.

Ensuite, la synthèse et l'étude de multi-rotaxanes linéaires sont décrites en vue de l'élaboration d'une double navette symétrique. En marge de ce projet, la synthèse d'un [5]rotaxane linéaire, comportant deux types de motifs coordinants, l'un bidentate et l'autre tridentate, a été réalisée. Ce composé a montré de remarquables propriétés de coordination sélective vis-à-vis des cations  $Zn^{2+}$  et  $Li^+$ . En effet, lorsque deux équivalents de ces deux métaux sont introduits en solution, le zinc(II) est coordonné au niveau des motifs tridentates et le lithium(I) au niveau des analogues de bipyridines, et ce de façon quantitative.

**Mots-clefs** : multi-rotaxane, navette moléculaire, phénanthroline, bipyridine, terpyridine, chimie "click", chimie de coordination, porphyrine, synthèse organique, cuivre(I), topologie moléculaire, triazole, récepteur, sélectivité.



# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>V</b>
<b>Résumé</b>	<b>VII</b>
<b>Sommaire</b>	<b>IX</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>XV</b>
<b>Abbréviations</b>	<b>XXI</b>

## **Introduction générale** **1**

### **I. La topologie moléculaire** **1**

- 1) Définition 1
- 2) Les caténanes 3
- 3) Les noeuds 6
- 4) Les anneaux des Borromée 7
- 5) Les rotaxanes 8

### **II. Les machines moléculaires** **10**

- 1) Le premier moteur moléculaire 10
- 2) Les navettes moléculaires 11
- 3) Les muscles moléculaires 14
- 4) Les machines moléculaires à topologie triviale 16

### **III. Le projet de thèse** **19**

- 1) L'origine du projet 19
- 2) Description générale du projet 20
- 3) Les travaux préliminaires 21
  - a. Synthèse d'un [4]pseudorotaxane cyclique* 21
  - b. Synthèse d'un [3]rotaxane porphyrinique* 23

<b>Chapitre 1</b>	<b>25</b>
<b>Synthèse de ligands et formation de [3]rotaxanes</b>	
<b>I. Conception du rail</b>	<b>25</b>
1) La rigidité de la partie bis-bidentate	25
2) Le choix de la réaction de "bouchonnage"	26
<b>II. Stratégie de "bouchonnage" par formation de liaison amide</b>	<b>28</b>
1) Synthèse d'un bouchon aminé	28
2) Synthèse d'un rail dicarboxylate	29
<i>a. Etude structurale du rail envisagé</i>	29
<i>b. Synthèse du synthon bis-bidentate</i>	30
<i>c. Synthèse du synthon biphényle</i>	32
<i>d. Couplage des synthons 11 et 16</i>	33
3) Tentative d'enfilage du rail dicarboxylate	34
<b>III. Stratégie de "bouchonnage" par chimie "click"</b>	<b>36</b>
1) Description de la réaction de "click"	36
<i>a. La cycloaddition de Huisgen</i>	36
<i>b. La variante catalysée par du Cu(I)</i>	37
2) Tentative de synthèse d'un rail acétylénique avec des chaînes éthyles	38
<i>a. Etude structurale du rail envisagé</i>	38
<i>b. Synthèse envisagée</i>	39
3) Synthèse d'un rail acétylénique sans chaînes éthyles	41
4) Synthèse d'un bouchon comportant une fonction azoture	44
<b>IV. Tests préliminaires d'enfilage et "bouchonnage"</b>	<b>45</b>
1) Tests d'enfilage du rail <b>24</b>	45
2) Enfilage et "bouchonnage" du rail <b>25</b>	48

<b>Chapitre 2</b>	<b>53</b>
<b>Synthèse et propriétés de nouveaux [4]rotaxanes cycliques</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>53</b>
1) La première génération de récepteur	53
2) La deuxième génération de récepteur envisagée	55
<b>II. Synthèse et étude d'un [4]rotaxane modèle</b>	<b>57</b>
1) Stratégie de synthèse envisagée	57
2) Synthèse d'un [4]rotaxane sans porphyrine	58
a. Synthèse du bis-macrocycle	58
b. Réaction d'enfilage	59
c. Réaction de "bouchonnage"	59
3) Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane modèle	61
a. Etude du <i>TTF</i>	61
b. Etude du <i>TTF étendu</i>	65
4) Etude des propriétés de coordination du [4]rotaxane modèle	66
<b>III. Synthèse et étude d'un [4]rotaxane porphyrinique métallé</b>	<b>68</b>
1) Synthèse d'un [4]rotaxane porphyrinique métallé	68
a. Réaction d'enfilage	69
b. Réaction de bouchonnage	70
2) Etude du [4]rotaxane porphyrinique métallé	72
a. Structure cristallographique	72
b. Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane <b>41</b>	74
<b>IV. Etude d'un [4]rotaxane porphyrinique démétallé</b>	<b>79</b>
1) Démétallation du [4]rotaxane porphyrinique	79
2) Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane porphyrinique démétallé	83
3) Remétallation du [4]rotaxane porphyrinique démétallé	84

## Chapitre 3

87

### Synthèse et propriétés de multi-rotaxanes linéaires en vue de l'élaboration d'une double navette symétrique

<b>I. Introduction</b>	<b>87</b>
1) Conception d'une double navette symétrique	87
2) Les doubles navettes symétriques déjà synthétisées	88
3) Les navettes réalisées au laboratoire	90
<b>II. Stratégie fondée sur un axe incorporant deux terpyridines</b>	<b>91</b>
1) Molécule cible	91
2) Synthèse de rotaxanes	92
3) Propriétés de coordination du [3]rotaxane	94
<b>III. Synthèse et propriétés d'un [5]rotaxane linéaire</b>	<b>96</b>
1) Synthèse d'un [5]rotaxane linéaire	96
2) Propriétés de coordination du [5]rotaxane linéaire	97
<i>a. Métallation du [5]rotaxane</i>	97
<i>b. Formation d'un [3]pseudorotaxane à l'aide de Zn<sup>2+</sup></i>	100
<b>IV. Stratégies fondées sur un axe incorporant deux dpp</b>	<b>103</b>
1) Molécule cible n'incorporant que des motifs bidentates	103
<i>a. Description de la molécule cible</i>	103
<i>b. Tentative d'obtention du [3]rotaxane cible</i>	104
2) Molécule cible incorporant des motifs bidentates et tridentates	106
<i>a. Description de la molécule cible</i>	106
<i>b. Synthèse du nouveau rail acétylénique</i>	108



<b>Conclusion générale</b>	<b>111</b>
<b>Experimental Section</b>	<b>113</b>
<b>Liste des molécules</b>	<b>155</b>
<b>Publications et communications</b>	<b>165</b>



# Liste des figures

## Introduction générale

**Figure 1** : Structure de molécules à topologie triviale; a) la brevétoxine A; b) le  $C_{60}$  et sa représentation en deux dimensions (diagramme de Schlegel); c) un analogue du cubane et sa représentation en deux dimensions.

**Figure 2** : Photo d'une sculpture d'une façade de la cathédrale de Bâle.

**Figure 3** : Représentation schématique d'un [2]caténane.

**Figure 4** : Synthèse du premier [2]caténane.

**Figure 5** : Synthèse du premier caténane du laboratoire.

**Figure 6** : Autres exemples de caténanes; a) premier caténane du groupe de J. F. Stoddart; b) premiers caténanes des groupes de C. A. Hunter et F. Vögtle.

**Figure 7** : Représentation schématique d'un nœud de trèfle.

**Figure 8** : Exemple de nœuds de trèfle; a) nœud de trèfle synthétisé au laboratoire; b) nœud de trèfle du groupe de C. A. Hunter.

**Figure 9** : Représentation des anneaux des Borromée.

**Figure 10** : Schéma rétrosynthétique des anneaux des Borromée; a) structure cristallographique des ces anneaux des Borromée contenant des ions  $Zn(II)$ ; b) structure chimique d'un anneau; c) structure des ligands précurseurs.

**Figure 11** : Représentation schématique d'un [2]rotaxane et d'un [3]rotaxane.

**Figure 12** : Structure du premier rotaxane synthétisé par I. T. Harrison et S. Harrison.

**Figure 13** : Structure du premier [2]rotaxane du laboratoire.

**Figure 14** : Schéma de principe du fonctionnement du premier moteur moléculaire.

**Figure 15** : Principe de fonctionnement de la première navette moléculaire du groupe de J. F. Stoddart.

**Figure 16** : Principe de fonctionnement de la première navette moléculaire du laboratoire.

**Figure 17** : Principe de fonctionnement de la navette du groupe de D. A. Leigh.

**Figure 18** : Principe de fonctionnement du muscle moléculaire réalisé au laboratoire.

**Figure 19 :** *Principe de fonctionnement du muscle moléculaire de l'équipe de J. F. Stoddart; a) structure chimique et représentation schématique du muscle moléculaire; b) schéma de fonctionnement du muscle moléculaire.*

**Figure 20 :** *Principe de fonctionnement du premier moteur moléculaire unidirectionnel.*

**Figure 21 :** *Mise en mouvement de cristaux liquides dopés avec un moteur moléculaire par irradiation; a) structure du moteur moléculaire utilisé pour la mise en mouvement des cristaux liquides; b) image AFM des cristaux liquides dopés avec le moteur moléculaire (1% en masse); c) rotation (dans le sens des aiguilles d'une montre) d'un morceau de verre posé sur les cristaux liquides pendant l'irradiation (les images sont prises toutes les 15 s); d) structure de la surface du film de cristaux liquides.*

**Figure 22 :** *Structure de l'ATP synthase.*

**Figure 23 :** *Schéma de principe du projet de thèse.*

**Figure 24 :** *Synthèse d'un [4]pseudorotaxane cyclique.*

**Figure 25 :** *Structure cristallographique du [4]pseudorotaxane.*

**Figure 26 :** *Structure du [3]rotaxane porphyrinique métallé.*

## **Chapitre 1 : synthèse de ligands et formation de [3]rotaxanes**

**Figure I.1. :** *Schéma expliquant la conformation imposée par le rail; a) conformation souhaitée dans le cadre du projet "récepteur adaptable" réalisé au laboratoire; b) conformation à éviter; c) structure chimique du ligand choisi coordinant deux ions métalliques (sphère rouge) en position cis.*

**Figure I.2. :** *Représentation schématique de la formation d'un [3]rotaxane; a) enfilage des fragments organiques; b) bouchonnage du [3]pseudorotaxane intermédiaire. Les sphères rouges représentent le Cu(I), les sphères bleues représentent les bouchons et les symboles en forme de U représentent les chélates.*

**Figure I.3. :** *Synthèse du bouchon aminé 4.*

**Figure I.4 :** *Structure du rail envisagé pour un "bouchonnage" par formation de liaison amide.*

**Figure I.5 :** *Schéma rétrosynthétique envisagé pour le rail comportant deux fonctions acides carboxyliques terminales.*

**Figure I.6 :** *Synthèse de la 3,8-dibromo-4,7-phénanthroline 8.*

**Figure I.7 :** *Synthèse du cœur bis-bidentate fonctionnalisé 11.*

**Figure I.8 :** *Synthèse du synthon biphényle 15.*

**Figure I.9 :** *Synthèse du rail dicarboxylate 18.*

**Figure I.10 :** *Tentative d'enfilage du rail 18 dans le macrocycle 19 à l'aide de Cu(I).*

**Figure I.11 :** *Réaction d'Huisgen.*

**Figure I.12 :** *Réaction de "click".*

**Figure I.13 :** *Design du rail acétylénique envisagé.*

**Figure I.14 :** *Schéma rétrosynthétique envisagé pour le rail acétylénique comportant des chaînes éthyles.*

**Figure I.15 :** *Synthèse du composé acétylénique 21.*

**Figure I.16 :** *Synthèse du rail non désiré 22.*

**Figure I.17 :** *Structure du nouveau rail acétylénique envisagé.*

**Figure I.18 :** *Synthèse du rail 23.*

**Figure I.19 :** *Synthèse du rail acétylénique 25.*

**Figure I.20 :** *Structure cristallographique du rail 24; a) vue perpendiculaire au plan de la phénanthroline en modèle CPK; b) vue parallèle au plan de la phénanthroline en modèle CPK; c) vue perpendiculaire au plan de la phénanthroline en modèle "boules et bâtons".*

**Figure I.21 :** *Synthèse du bouchon 27 comportant une fonction azoture.*

**Figure I.22 :** *Tests d'enfilage du rail TIPS 24 avec deux macrocycles de tailles différentes.*

**Figure I.23 :** *Structure cristallographique du [3]pseudorotaxane 29; a) modèle CPK; b) modèle boules et bâtons; par souci de clarté, les atomes d'hydrogène, les molécules de solvants et les contre-ions  $PF_6^-$  ont été volontairement omis.*

**Figure I.24 :** *Structure dimérique présentée par le [3]pseudorotaxane 29 dans le réseau cristallin.*

**Figure I.25 :** *Enfilage du rail acétylénique 25 puis bouchonnage du [3]pseudorotaxane 30 par réaction de "click".*

**Figure I.26 :** *Démétallation du [3]rotaxane 31.*

**Figure I.27 :** *Comparaison des spectres RMN du proton des [3]rotaxanes 31 et 32.*

## Chapitre 2 : synthèse et propriétés de nouveaux [4]rotaxanes cycliques

**Figure II.1** : La première génération de récepteur; a) principe de fonctionnement; b) substrats ayant été testés; c) constantes d'association obtenues avec les substrats **G1** à **G5**.

**Figure II.2** : Principe de fonctionnement de la deuxième génération de récepteur envisagée.

**Figure II.3** : Structure chimique du bis-macrocycle porphyrinique **33** synthétisé par Julien Frey et Fabien Durolo.

**Figure II.4** : Stratégie de synthèse d'un [4]rotaxane; a) réaction d'"enfilage"; b) réaction de "bouchonnage".

**Figure II.5** : Synthèse du bis-macrocycle **35**.

**Figure II.6** : Synthèse du [4]pseudorotaxane **36**.

**Figure II.7** : Synthèse du [4]rotaxane **37**.

**Figure II.8** : Evolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  du [4]rotaxane **37** en présence de **TTF**; *n* *éq.* indique le nombre d'équivalents de **TTF** ajoutés par rapport au rotaxane.

**Figure II.9** : Structure chimique probable du complexe entre le [4]rotaxane **37** et le **TTF**.

**Figure II.10** : Evolution du déplacement chimique du proton 6 en fonction du nombre d'équivalents de **TTF** ajoutés en solution.

**Figure II.11** : Structure du **TTF** étendu (**ex-TTF**).

**Figure II.12** : Démétallation du [4]rotaxane **37**.

**Figure II.13** : Métallation du [4]rotaxane libre **38** au  $\text{Zn(II)}$ .

**Figure II.14** : Représentation partielle et numérotation des protons du rotaxane **39**, et région aromatique de son spectre RMN du proton.

**Figure II.15** : Synthèse du [4]pseudorotaxane **40**.

**Figure II.16** : Synthèse du [4]rotaxane porphyrinique **41**.

**Figure II.17** : Représentation partielle et numérotation des protons du rotaxane **41**, et région aromatique de son spectre RMN du proton.

**Figure II.18** : Structure cristallographique du [4]rotaxane **41**.

**Figure II.19** : Substrats ayant fait l'objet de tests de complexation vis-à-vis du [4]rotaxane **41**.

**Figure II.20** : Evolution de la bande de Soret lors de la titration dans le toluène du rotaxane **41** par le substrat **G2** de 0 à 2 équivalents.

**Figure II.21** : Evolution de l'absorbance à  $\lambda = 462$  nm (longueur d'onde maximale finale) lors de la titration du rotaxane **41** par le substrat **G2**.

**Table II.1** : Stœchiométrie et constantes d'association des complexes formés.

**Figure II.22** : Les différents modes de coordination des substrats **G1** à **G5** au rotaxane **41** : "INT" pour **G1** et **G2**, "EXT" pour **G4** et **G5**. Concernant **G3**, les deux types de complexes INT et EXT sont à considérer.

**Figure II.23** : Région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  des rotaxanes métallé **41** (en noir) et démétallé **42** (en vert).

**Figure II.24** : Démétallation du rotaxane **41**.

**Figure II.25** : Synthèse de la bipyridine **46**.

**Figure II.26** : Spectre UV-visible entre 400 et 800 nm du [4]rotaxane démétallé **42** en l'absence de substrat (courbe bleue) et en présence de 3 équivalents de **G1** (courbe rouge).

**Figure II.27** : Evolution du spectre UV-visible; 1) spectre du [4]rotaxane démétallé **42**; 2) spectre d'un mélange [4]rotaxane démétallé **42** + 1 éq. de substrat **G1**; 3) spectre d'un mélange [4]rotaxane démétallé **42** + 1 éq. de substrat **G1** + 4 éq. de Cu(I); 4) spectre d'un mélange [4]rotaxane métallé **41** + 1 éq. de substrat **G1**.

**Figure II.28** : Schéma du comportement du [4]rotaxane porphyrinique en présence d'un petit substrat bidentate (symbolisé par une double flèche noire); l'absence de Cu(I) induit un écrasement de la structure et l'impossibilité de coordiner le substrat; une remétallation du système permet à nouveau la coordination du substrat.

## Chapitre 3 : synthèse et propriétés de multi-rotaxanes linéaires en vue de l'élaboration d'une double navette symétrique

**Figure III.1** : Schéma de principe d'une double navette symétrique.

**Figure III.2** : Double navette symétrique du groupe de Y. Liu; a) structure chimique du composé; en rouge, les deux types de stations (triazoliums et ammoniums); b) représentation symbolique du fonctionnement de cette double navette.

**Figure III.3** : Navette fondée sur une discrimination dpp - bipy.

**Figure III. 4** : Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant une motif bis-bidentate au centre et deux terpy aux extrémités.

**Figure III.5 :** *Tentative de synthèse de la molécule cible.*

**Figure III.6 :** *Catalyseur Cu(Tren')Br développé par le groupe de Jean-Marc Vincent.*

**Figure III.7 :** *Synthèse des rotaxanes 48, 49 et 50.*

**Figure III.8 :** *Dégradation du [3]pseudorotaxane 29 en présence de terpy 51.*

**Figure III.9 :** *Synthèse du [5]rotaxane linéaire 54.*

**Figure III.10 :** *Métallation du [5]rotaxane 54 à l'aide de différents cations métalliques.*

**Figure III.11 :** *Spectres RMN <sup>7</sup>Li des rotaxanes 56 et 57 entre 0 et 8 ppm.*

**Figure III.12 :** *Partie aromatique des spectres RMN <sup>1</sup>H des [5]rotaxanes 55, 56 et 57.*

**Figure III.13 :** *Formation du [3]pseudorotaxane 58.*

**Figure III.14 :** *Structure cristallographique du [3]pseudorotaxane 58; a) représentation en modèle CPK; b) représentation en modèle boules et bâtons; dans cette dernière représentation, les molécules de solvant ainsi que les contre-ions ont été volontairement omis.*

**Figure III.15 :** *Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant un motif bis-bidentate au centre et deux dpp aux extrémités.*

**Figure III.16 :** *Tentative de synthèse du [3]rotaxane cible.*

**Figure III.17 :** *Stratégie envisagée pour la synthèse du [3]rotaxane cible par formation intermédiaire d'un [5]rotaxane.*

**Figure III.18 :** *Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant deux motifs tridentates au centre et deux dpp aux extrémités.*

**Figure III.19 :** *Exemple de bis-macrocycle porphyrinique flexible synthétisé au laboratoire par Cécile Roche.*

**Figure III.20 :** *Synthèse du rail acétylénique 61.*



# Abbreviations

AFM	-	microscopie à force atomique
ATP	-	adénosine triphosphate
Boc	-	tert-butoxycarbonyl
Bipy	-	2,2'-bipyridine
(Bpin) <sub>2</sub>	-	bis-pinacolborane
<i>n</i> -BuLi	-	<i>n</i> -butyllithium
cat	-	catalytique
CBPQT <sup>4+</sup>	-	cyclophane tétracationique cyclobis(paraquat- <i>p</i> -phénylène)
CCM	-	chromatographie sur couche mince
ClSnBu <sub>3</sub>	-	chlorure de tributylstannane
ClSnMe <sub>3</sub>	-	chlorure de triméthylstannane
COSY	-	correlation spectroscopy
CPK	-	Corey-Pauling-Koltun
δ	-	déplacement chimique
DABCO	-	1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane
DMF	-	N,N'-diméthylformamide
DOSY	-	diffusion-ordered spectroscopy
dpp	-	2,9-diphényl-1,10-phénanthroline
dppf	-	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
éq.	-	équivalent
ex-TTF	-	tétrathiafulvalène étendu
<i>J</i>	-	constante de couplage (Hz)
<i>m/z</i>	-	rapport masse sur charge
KOAc	-	acétate de potassium
NEt <sub>3</sub>	-	triéthylamine
NH <sub>4</sub> OAc	-	acétate d'ammonium
NOE	-	nuclear Overhauser effect
NOESY	-	nuclear Overhauser effect spectroscopy
ppm	-	partie par million
quant.	-	quantitatif
RMN	-	résonance magnétique nucléaire
ROESY	-	rotating frame Overhauser effect spectroscopy
T.A.	-	température ambiante
TBA	-	tétrabutylammonium
TBAF	-	fluorure de tétrabutylammonium
TBAOH	-	hydroxyde de tétrabutylammonium
terpy	-	2,2':6',2''-terpyridine
TFA	-	acide trifluoroacétique
TfO <sup>-</sup>	-	triflate
THF	-	tétrahydrofurane
TIPS	-	triisopropylsilyl
TMS	-	triméthylsilyl
TTF	-	tétrathiafulvalène



# Introduction générale

## I. La topologie moléculaire

L'étude de molécules ayant une forme particulière constitue un domaine de recherche qui a fait l'objet de nombreux travaux, en raison notamment du défi synthétique qu'elles représentent. Parmi celles-ci, les dendrimères,<sup>1</sup> molécules de forme étoilée, représentaient il y a quelques dizaines d'années une simple curiosité de laboratoire mais comptent aujourd'hui de nombreuses applications comme agents de contraste en imagerie médicale ou catalyseurs. Les molécules en forme de cube comme le cubane<sup>2</sup> ou leurs analogues<sup>3</sup> en constituent d'autres exemples. Dans le domaine de la chimie de coordination, des édifices en forme de carré,<sup>4</sup> de rectangle,<sup>5</sup> de grilles<sup>6</sup> ou d'hélices<sup>7</sup> ont été synthétisés ces dernières décennies. De manière générale, la synthèse de nouvelles molécules ou édifices originaux constitue un enjeu intéressant, tant pour le défi synthétique que pour les nouvelles propriétés qui pourraient émerger.

### 1) Définition

Un autre domaine a suscité un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique au cours des dernières années : la topologie moléculaire.<sup>8</sup> Ce domaine regroupe les molécules à topologie non triviale, c'est-à-dire les molécules qui ne peuvent être représentées en deux dimensions sans croisement ou intersection. Par définition, une molécule possède une topologie triviale si l'on peut la représenter en deux dimensions en tordant ou en

---

<sup>1</sup> J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 845-880.

<sup>2</sup> P. E. Eaton, T. W. Cole Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 962-964.

<sup>3</sup> P. Manini, W. Amrein, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4339-4343.

<sup>4</sup> M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645-5647.

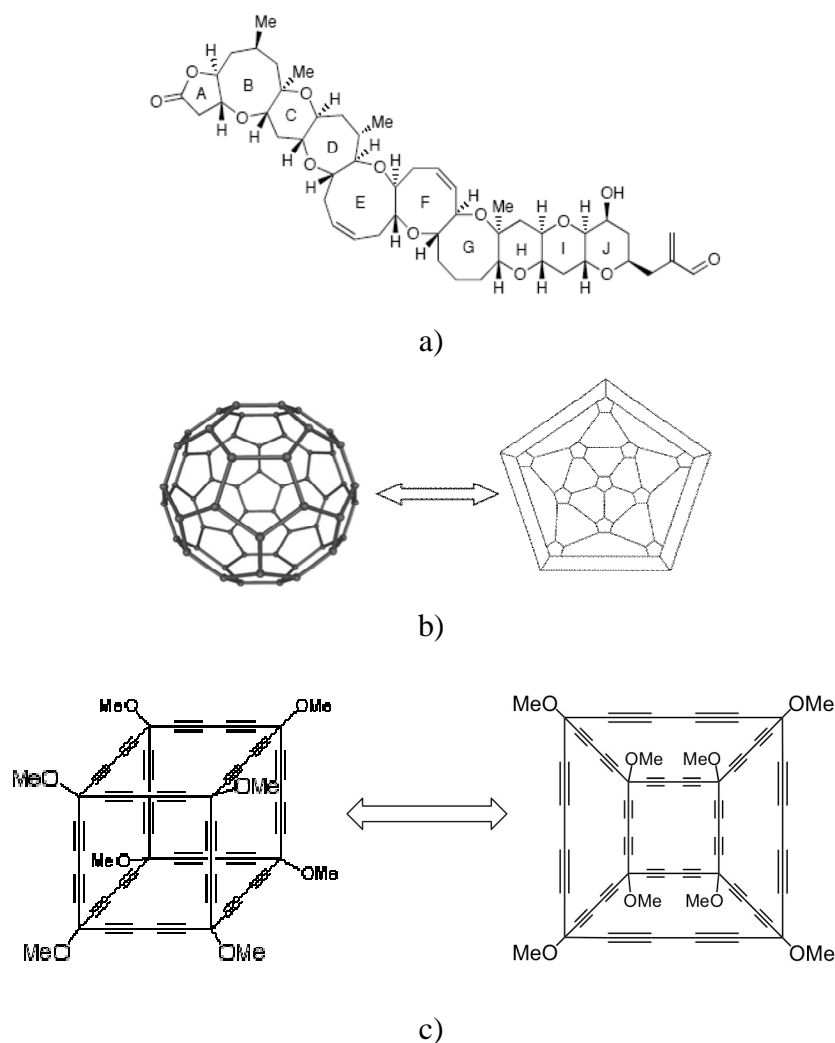
<sup>5</sup> C. J. Kuehl, D. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9634-9641.

<sup>6</sup> P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fisher, M.-T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2284-2287.

<sup>7</sup> J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565-2569.

<sup>8</sup> *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey through the World of Molecular Topology*; J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, Eds.; Wiley-VCM : Weinheim, Germany 1999.

allongeant les liaisons sans jamais devoir les croiser. Ainsi, la plupart des molécules organiques possèdent une topologie triviale. A titre d'exemple, nous pouvons citer la brévétoxine A synthétisée par le groupe de K.C. Nicolaou<sup>9</sup> qui, bien que très complexe chimiquement, peut aisément être représentée en deux dimensions en ajustant correctement les angles entre les liaisons. De façon moins évidente, les fullerènes comme le C<sub>60</sub> et les cubanes ou analogues sont également des molécules à topologie triviale, car par élongation de certaines liaisons et déformations de certains angles, ceux-ci peuvent être représentés en deux dimensions sans intersection de liaisons (Figure 1).



**Figure 1** : Structure de molécules à topologie triviale; a) la brévétoxine A; b) le C<sub>60</sub> et sa représentation en deux dimensions (diagramme de Schlegel); c) un analogue du cubane et sa représentation en deux dimensions.

<sup>9</sup> K. C. Nicolaou, Z. Yang, G.-Q. Shi, J. L. Gunzner, K. A. Agrios, P. Gärtner, *Nature* **1998**, 392, 264.

En revanche, d'un point de vue macroscopique, les maillons d'une chaîne ou les nœuds sont des objets à topologie non triviale. La figure 2, photo d'une sculpture d'une façade de la cathédrale de Bâle, illustre la complexité mais aussi la beauté de tels objets.

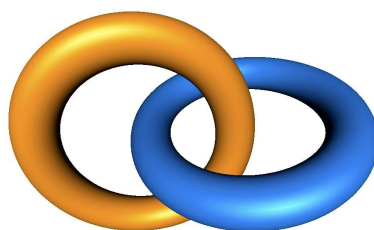


**Figure 2 :** *Photo d'une sculpture d'une façade de la cathédrale de Bâle.*

Les homologues moléculaires de ces objets représentent des défis synthétiques très importants pour les chimistes, en plus d'être très attractives d'un point de vue esthétique. Cependant, les chimistes se sont dans un premier temps attachés à synthétiser des molécules à topologie non triviale beaucoup plus simples que celle représentée figure 2.

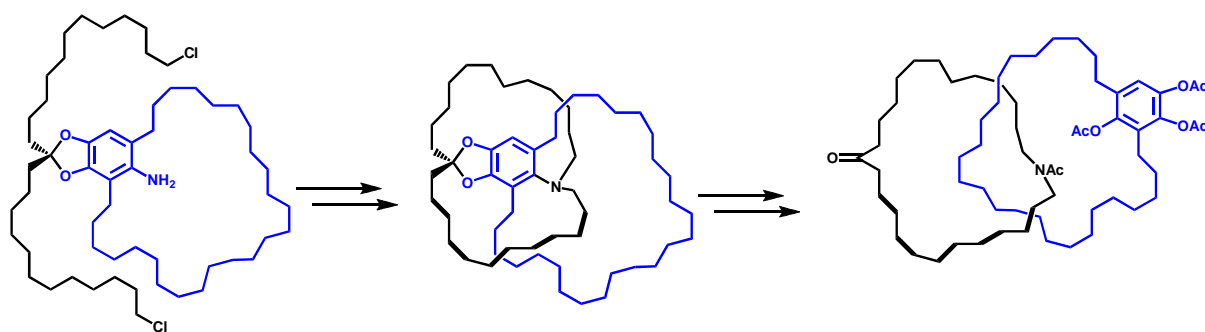
## 2) Les caténanes

La première molécule à topologie non triviale à avoir été synthétisée est un [2]caténane. Cette molécule est constituée de deux macrocycles entrelacés l'un dans l'autre (Figure 3). Par conséquent, le seul moyen de représenter cette molécule en deux dimensions sans intersection de liaisons est de rompre l'un des deux macrocycles. C'est pourquoi cette molécule est dite à topologie non triviale. Du point de vue de la nomenclature, le "[2]" représente le nombre de fragments indépendants constituant le caténane. Par conséquent, un caténane constitué de trois fragments indépendants sera nommé "[3]caténane", etc...



**Figure 3 :** *Représentation schématique d'un [2]caténane.*

La première synthèse d'un [2]caténane a été réalisée par Schill en 1964.<sup>10</sup> La stratégie de synthèse reposait sur la caténation statistique de deux macrocycles reliés l'un à l'autre de façon covalente, puis sur la rupture de cette liaison (Figure 4). Cette stratégie de synthèse possédait l'inconvénient d'offrir un grand nombre d'étapes (22 depuis le composé de départ) et un rendement global médiocre.



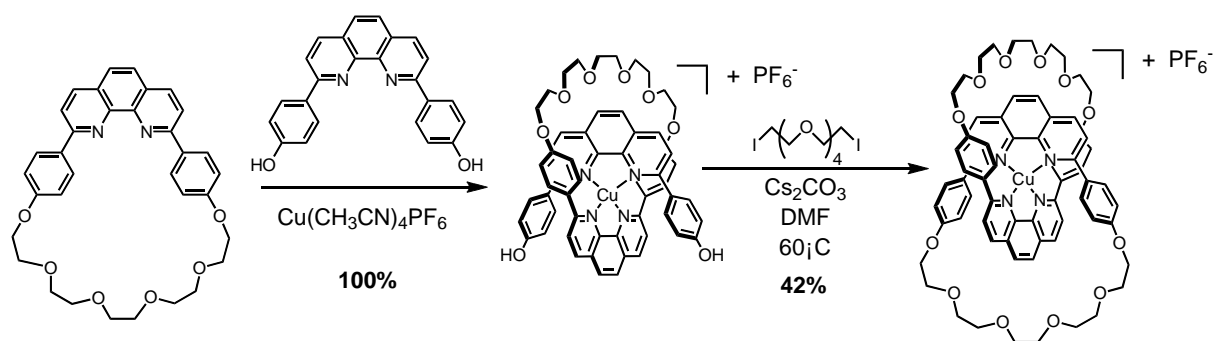
**Figure 4** : Synthèse du premier [2]caténane.

D'autres synthèses de ce type ont été proposées par la suite, sans posséder l'avantage d'un rendement vraiment meilleur.<sup>11</sup> Une véritable avancée a pu être réalisée au début des années 80 au laboratoire en changeant la stratégie de synthèse. En effet, plutôt que de réaliser une caténation statistique, des fragments organiques chélatants sont préorganisés autour d'un centre métallique adéquat, en l'occurrence le Cu(I), puis cyclisés.<sup>12</sup> Cette préorganisation tridimensionnelle des fragments organiques, appelée "effet template" ou "effet de matrice", devait ainsi permettre d'obtenir un [2]caténane avec un rendement pour l'étape de caténation de 42% et un nombre d'étapes total limité (six à partir de la 1,10-phénanthroline commerciale). Cette synthèse est le premier exemple de synthèse de molécule à topologie non triviale utilisant l'effet de matrice comme étape-clé (Figure 5).

<sup>10</sup> G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 546 – 547.

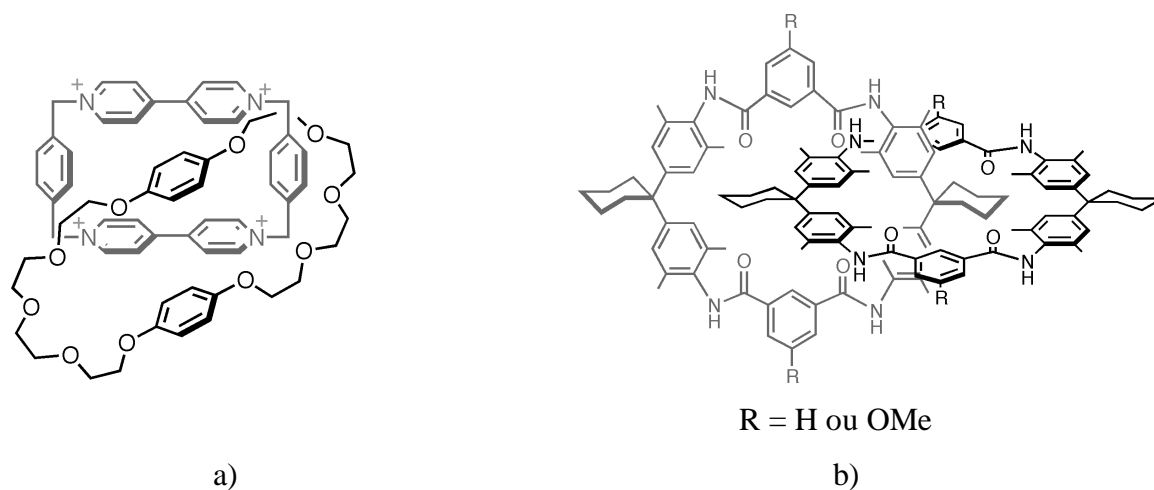
<sup>11</sup> G. Agam, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5214-5216.

<sup>12</sup> C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage and J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095–5098.



**Figure 5 :** Synthèse du premier caténane du laboratoire.

D'autres synthèses de caténanes ont ensuite été réalisées en tirant profit de la préorganisation des fragments organiques avant cyclisation. Nous pouvons citer les travaux du groupe de J. F. Stoddart<sup>13</sup> dans lesquels les fragments organiques sont préorganisés en utilisant des interactions  $\pi$ -accepteur /  $\pi$ -donneur et des liaisons H, ou encore des groupes de F. Vögtle<sup>14</sup> et C. Hunter<sup>15</sup> qui ont préorganisé les fragments organiques par liaisons H uniquement (Figure 6).



**Figure 6 :** Autres exemples de caténanes; a) premier caténane du groupe de J. F. Stoddart; b) premiers caténanes des groupes de C. A. Hunter et F. Vögtle.

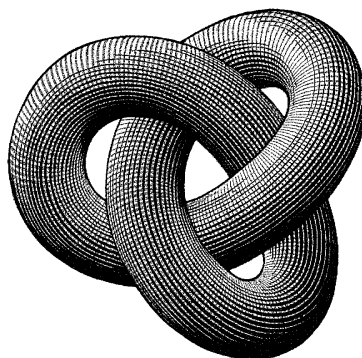
<sup>13</sup> P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1396-1399.

<sup>14</sup> F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1619.

<sup>15</sup> C. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303-5311.

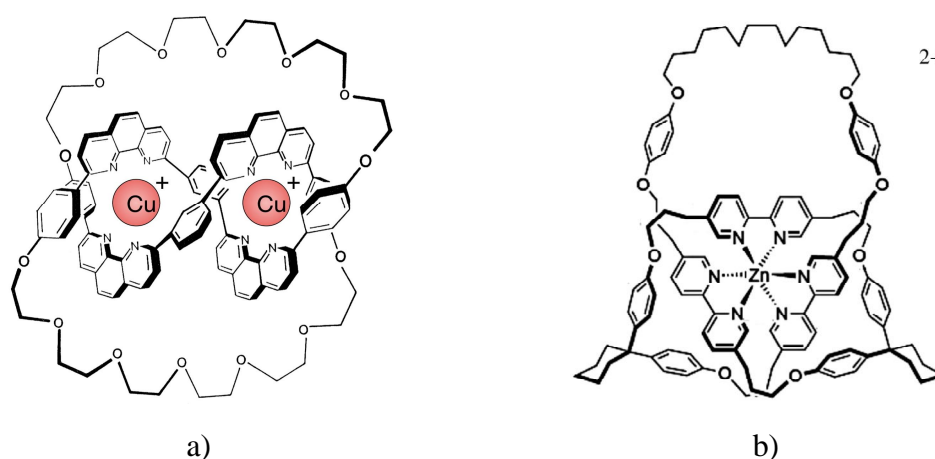
### 3) Les nœuds

La préorganisation de ligands chélatants autour d'un Cu(I) étant particulièrement prometteuse, le laboratoire s'est ensuite attaché à synthétiser, avec succès, une autre molécule à topologie non triviale : le nœud de trèfle.<sup>16</sup> Cette molécule, représentée figure 7, n'est constituée que d'un seul fragment organique "auto-entrelacé".



**Figure 7 :** Représentation schématique d'un nœud de trèfle.

La stratégie de synthèse adoptée au laboratoire est fondée sur la préorganisation de deux fragments organiques indépendants autour de deux centres métalliques afin de former une double hélice, puis sur la cyclisation de ces deux fragments. Une autre synthèse d'un nœud de trèfle basée sur la préorganisation d'un ligand autour d'un seul centre métallique avant cyclisation a été récemment proposée par le groupe de C. A. Hunter (Figure 8).<sup>17</sup>



**Figure 8 :** Exemple de nœuds de trèfle; a) nœud de trèfle synthétisé au laboratoire; b) nœud de trèfle du groupe de C. A. Hunter.

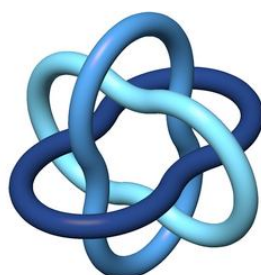
<sup>16</sup> C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 189.

<sup>17</sup> J. Guo, P. C. Mayers, G. A. Breault, C. A. Hunter, *Nature Chem.* **2010**, 2, 218-222.



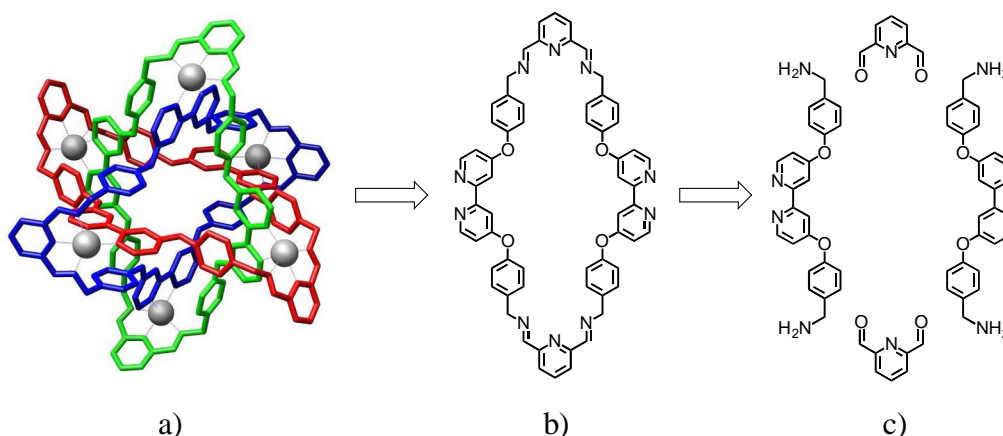
## 4) Les anneaux des Borromée

Une autre classe de molécules à topologie non triviale synthétisées à ce jour est celle des anneaux des Borromée. Historiquement, cet objet représente le blason d'une famille italienne éponyme de la renaissance. Il est constitué de trois anneaux, chacun d'eux contenant un des anneaux et étant contenu dans le troisième, comme représenté figure 9. Ces anneaux ne peuvent donc être dissociés sans rupture de l'un d'entre eux, cette caractéristique faisant de cette molécule une espèce à topologie non triviale.



**Figure 9** : Représentation des anneaux des Borromée.

Cette molécule a été synthétisée en 2004 par le groupe de J. F. Stoddart en tirant profit de la préorganisation de fragments organiques pyridiniques à l'aide cations  $Zn^{2+}$  et de la formation de liaisons imines réversibles.<sup>18</sup> La stratégie de synthèse employée (Figure 10) est remarquablement simple et le rendement obtenu est particulièrement élevé (90%). C'est pourquoi cette synthèse constitue un véritable exploit scientifique.

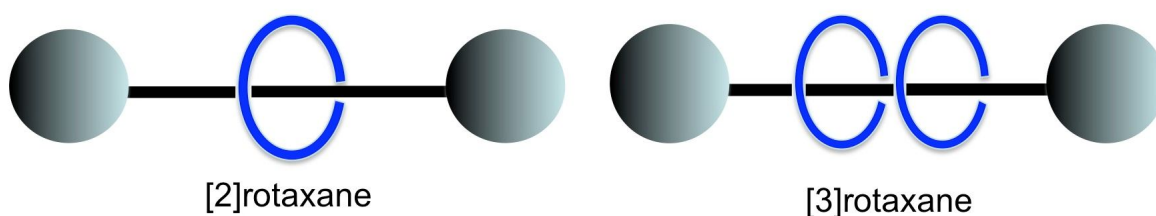


**Figure 10** : Schéma rétrosynthétique des anneaux des Borromée; a) structure cristallographique des ces anneaux des Borromée contenant des ions  $Zn(II)$ ; b) structure chimique d'un anneau; c) structure des ligands précurseurs.

<sup>18</sup> K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 304, 1308-1312.

## 5) Les rotaxanes

Une autre classe de molécules intéresse depuis de nombreuses années les topologues : les rotaxanes. Ces molécules sont constituées d'un ou plusieurs macrocycles dans lesquels sont enfilés un ou plusieurs fragments linéaires appelés "axes" (Figure 11). Ces axes contiennent à leurs extrémités des groupements encombrants usuellement nommés "bouchons" qui empêchent le "désenfilage" des macrocycles. La nomenclature utilisée pour ces composés est la même que celle utilisée pour les caténanes. Si le rotaxane possède deux fragments indépendants, il sera nommé [2]rotaxane ; s'il possède trois fragments indépendants, il sera nommé [3]rotaxane, etc...



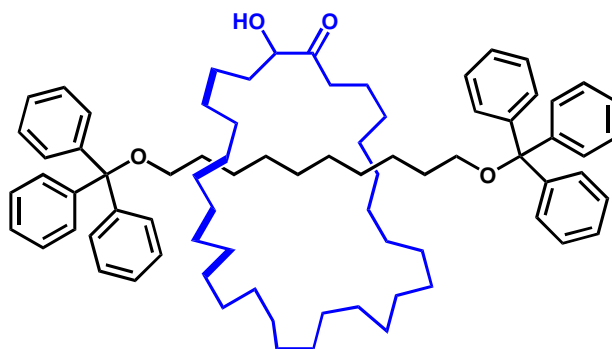
**Figure 11** : Représentation schématique d'un [2]rotaxane et d'un [3]rotaxane.

Du point de vue de la topologie, les rotaxanes ne peuvent être considérés, *stricto sensu*, comme des molécules à topologie non triviale. En effet, en allongeant suffisamment les liaisons des macrocycles, ceux-ci peuvent être artificiellement désenfilés pour les représenter en deux dimensions avec les macrocycles aux côtés des axes. Cependant, chimiquement, cette représentation est très éloignée de la nature même des rotaxanes, et le caractère enfilé des rotaxanes exclut la possibilité de représenter ces molécules en deux dimensions. C'est pourquoi les rotaxanes sont, par abus de langage, dits à topologie non triviale.

Le premier rotaxane a été synthétisé par le groupe de Harrison en 1967 (Figure 12).<sup>19</sup> De même que pour le premier caténane, la stratégie de synthèse reposait sur une méthode statistique. D'autres synthèses plus efficaces ont été réalisées par la suite par le groupe de A. Zilkha.<sup>20</sup>

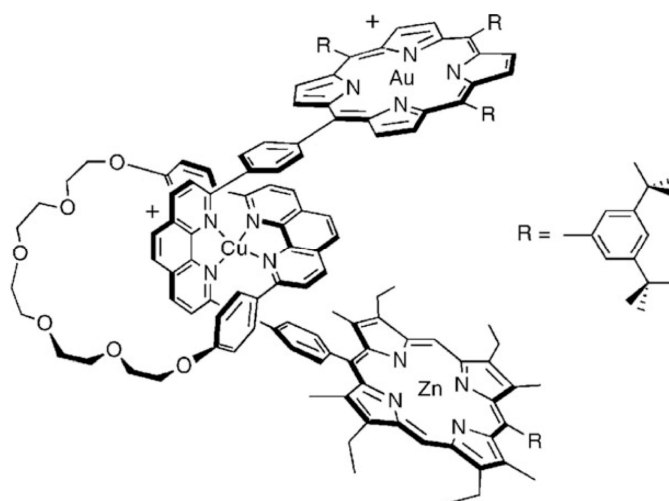
<sup>19</sup> I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5723-5724.

<sup>20</sup> G. Agam, D. Graiver, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5206-5214.



**Figure 12** : Structure du premier rotaxane synthétisé par I. T. Harrison et S. Harrison.

Le premier rotaxane synthétisé au laboratoire date de 1992 (Figure 13).<sup>21</sup> La stratégie de synthèse adoptée était fondée sur l'"enfilage" d'un axe dans un macrocycle à l'aide de Cu(I), puis sur l'introduction de "bouchons" par formation de porphyrines.



**Figure 13** : Structure du premier [2]rotaxane du laboratoire.

D'autres rotaxanes ont été réalisés par la suite au laboratoire en modifiant la réaction de "bouchonnage". Ce point, déterminant dans la stratégie de synthèse des rotaxanes, sera développé ultérieurement.

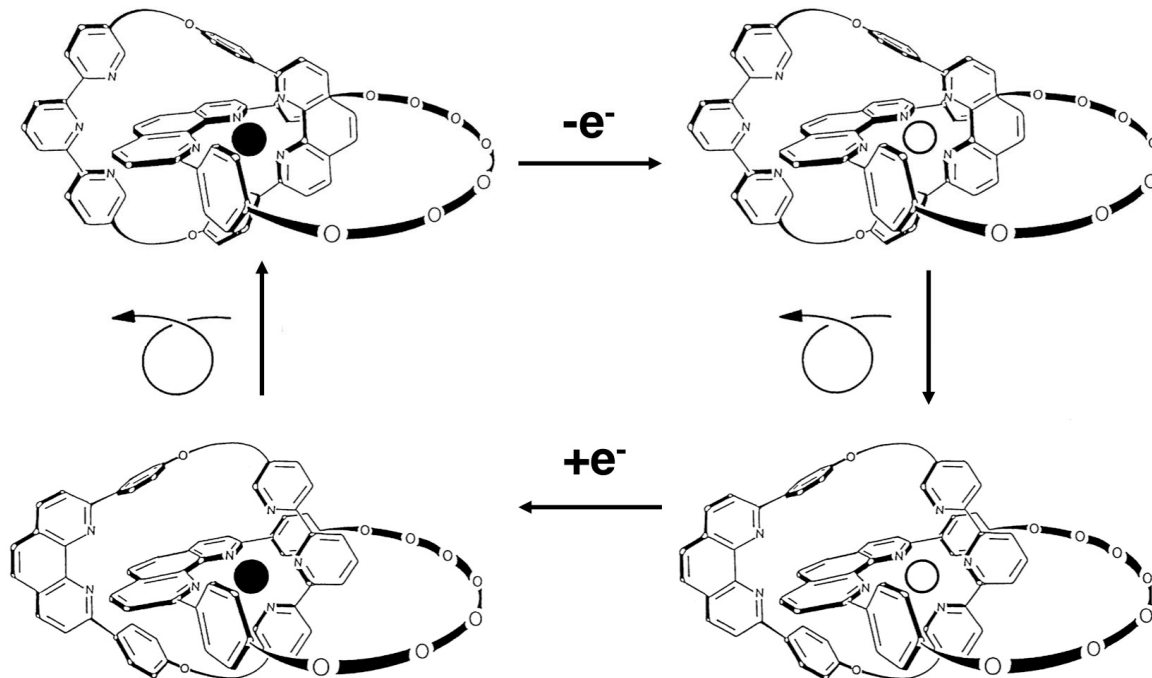
<sup>21</sup> J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1131.

## II. Les machines moléculaires

Au-delà du défi synthétique qu'elles représentaient, les molécules à topologie non triviale (dans lesquelles nous incluons dorénavant les rotaxanes) ont par ailleurs ouvert, il y a quelques années, de nouvelles perspectives dans le domaine des nanotechnologies en étant utilisées comme machines moléculaires. Les machines moléculaires sont des systèmes au sein desquels peut être induit un mouvement contrôlé et de grande amplitude à l'échelle moléculaire par intervention d'un stimulus externe. Ce stimulus peut être chimique, électrochimique ou photochimique. Les premières machines moléculaires à topologie non triviale ont été synthétisées simultanément au laboratoire<sup>22</sup> et dans celui de J. F. Stoddart<sup>23</sup> en 1994. Toutes deux étaient contrôlées par un stimulus électrochimique.

### 1) Le premier moteur moléculaire

La première machine moléculaire strasbourgeoise était fondée sur la différence de géométrie de coordination de Cu(I) et du Cu(II) en présence de ligands pyridiniques (Figure 14).



**Figure 14** : Schéma de principe du fonctionnement du premier moteur moléculaire.

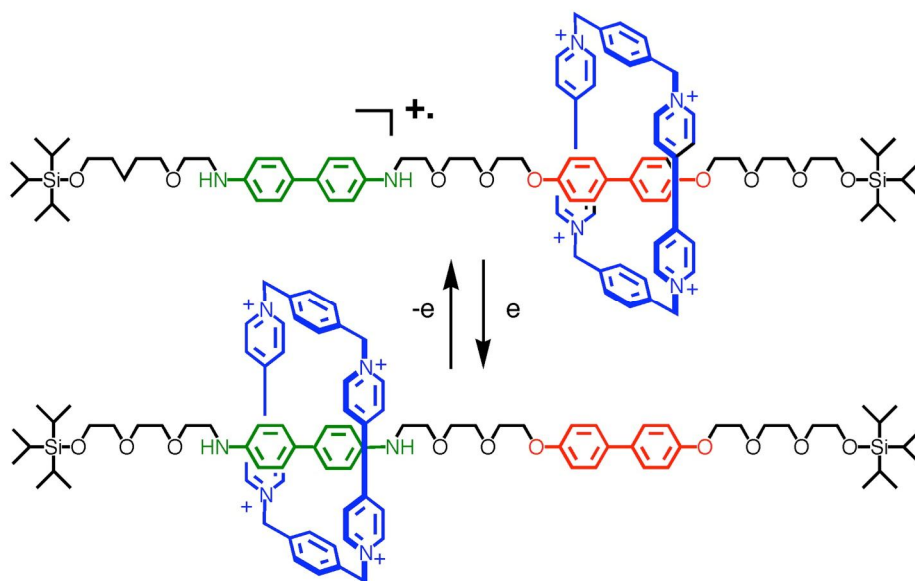
<sup>22</sup> A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399-9400.

<sup>23</sup> R. A. Bissel, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.

En effet, avec ce type de ligands, le Cu(I) s'entoure préférentiellement de 4 atomes d'azote, tandis que le Cu(II) s'entoure préférentiellement de 5 ou 6 atomes d'azote. Ainsi, en incorporant au sein d'un [2]caténane un macrocycle contenant une phénanthroline et une terpyridine, et un autre macrocycle contenant uniquement une phénanthroline, le Cu(I) se positionne entre les deux phénanthrolines. Si le Cu(I) est oxydé en Cu(II), cela génère un complexe de Cu(II) tétracoordiné instable qui se réorganise en quelques heures en complexe de Cu(II) pentacoordiné grâce à la présence de la terpyridine. Dans le référentiel du macrocycle contenant seulement une phénanthroline, le deuxième macrocycle a donc effectué une rotation de 180°. Par ailleurs, si le Cu(II) pentacoordiné est réduit en Cu(I), cela génère un complexe de Cu(I) pentacoordiné instable qui se réarrange en quelques minutes en complexe de Cu(I) tétracoordiné plus stable. En considérant le même référentiel, le macrocycle contenant la terpyridine a de nouveau effectué une rotation de 180° afin de revenir à la situation initiale (Figure 14). Ce composé pour lequel la rotation d'un macrocycle peut être contrôlée par un stimulus externe est appelé "moteur moléculaire". Il est important de noter que le sens de rotation du macrocycle n'est pas contrôlé dans ce cas.

## 2) Les navettes moléculaires

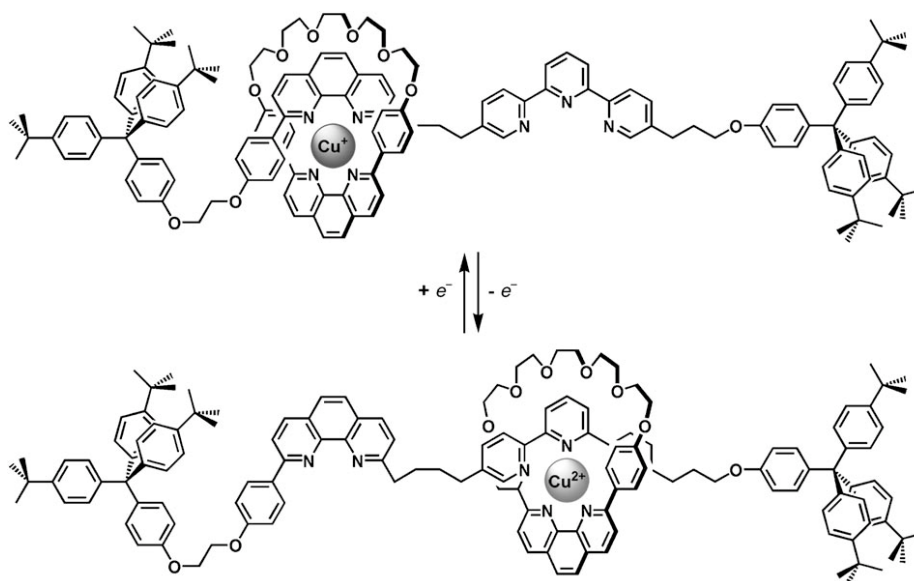
La première machine moléculaire réalisée par le groupe de J.-F. Stoddart était fondée sur les interactions " $\pi$ -accepteur/ $\pi$ -donneur" et les liaisons hydrogènes (Figure 15).



**Figure 15** : Principe de fonctionnement de la première navette moléculaire du groupe de J. F. Stoddart.

Ce système était un [2]rotaxane constitué d'un anneau contenant des fonctions pyridiniums fortement  $\pi$ -acceptrices et d'un axe contenant des fonctions diamino-biphényle et diéthoxy-biphényle fortement  $\pi$ -donneurs. La fonction diamino-biphényle formant des interactions avec l'anneau plus fortes que la fonction diéthoxy-biphényle, celui-ci se situe majoritairement au niveau de la fonction diamino-biphényle. En revanche, lorsque ce composé est oxydé, la fonction diamino-biphényle est chargée positivement, ce qui conduit à une forte répulsion avec l'anneau, ce dernier étant ainsi éjecté au niveau de la fonction diéthoxy-biphényle, seul groupement  $\pi$ -donneur présent au sein de la molécule oxydée. L'anneau a ainsi réalisé un mouvement de translation le long de l'axe. Ce mouvement est inversé lorsque la molécule est à nouveau réduite, ce qui conduit à un mouvement de l'anneau le long de l'axe vers la fonction diamino-biphényle et à un retour à la situation initiale. Ce composé pour lequel la translation d'un macrocycle peut être induite par un stimulus externe est appelé "navette moléculaire".

Une navette moléculaire a également été synthétisée au laboratoire en 1997 utilisant la même sélectivité que celle observée pour le premier moteur moléculaire strasbourgeois.<sup>24</sup> En effet, en incorporant un macrocycle contenant une phénanthroline au sein d'un [2]rotaxane dont l'axe contient une phénanthroline et une terpyridine, la présence de Cu(I) implique la coordination du macrocycle au niveau de la phénanthroline. Lorsque le Cu(I) est oxydé en Cu(II), le macrocycle se déplace au niveau de la terpyridine. La réduction du Cu(II) en Cu(I) induit un retour du macrocycle au niveau de la phénanthroline (Figure 16).

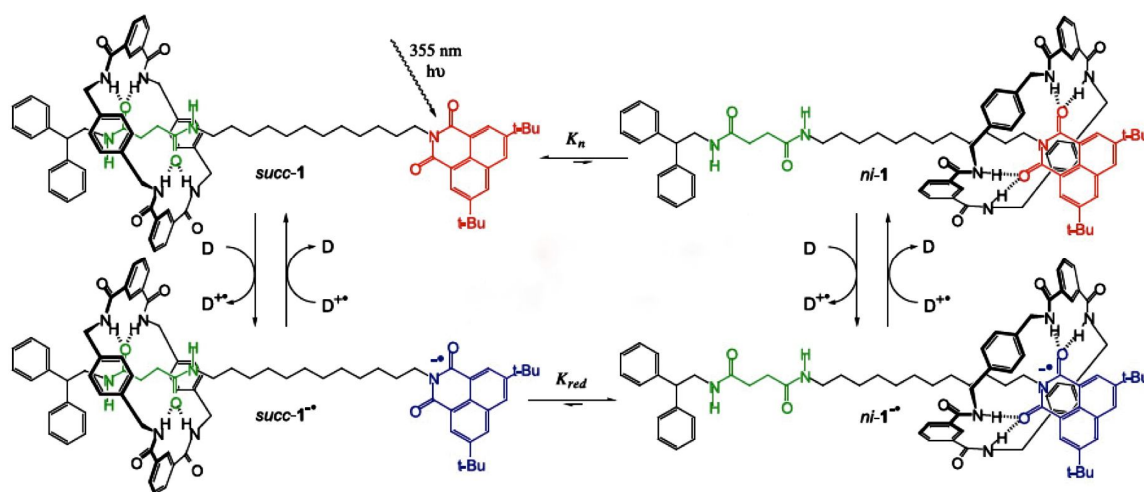


**Figure 16** : Principe de fonctionnement de la première navette moléculaire du laboratoire.

<sup>24</sup> J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 525-528.

Ces mouvements de rotation et de translation pour les systèmes cuivrés, qui sont ici induits électrochimiquement, peuvent également être induits photochimiquement ou chimiquement.<sup>25</sup> En effet, l'irradiation d'un complexe de Cu(I) change les propriétés redox du centre métallique en le rendant plus facile à oxyder : un électron du centre métallique est alors promu dans une orbitale du système plus haute en énergie, principalement une orbitale  $\pi^*$  des ligands. Par conséquent, en présence d'un accepteur d'électron "doux" (en l'occurrence le bromure de para-nitrobenzyle  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ ), l'irradiation du complexe de Cu(I) conduit à son oxydation en Cu(II) et à la décomposition irréversible de l'accepteur d'électron "sacrificiel". Cette oxydation engendre les mouvements décrits précédemment vers la terpyridine. Le mouvement retour est induit par la réduction du Cu(II) en Cu(I) par de l'acide ascorbique.

Ce même principe de translation photoinduite a également été réalisé par le groupe de D. A. Leigh en 2001.<sup>26</sup> En effet, ce groupe a synthétisé un [2]rotaxane contenant deux stations au niveau desquelles l'anneau peut se fixer par liaisons hydrogènes (Figure 17).



**Figure 17** : Principe de fonctionnement de la navette du groupe de D. A. Leigh.

La première station est un succinamide, qui est un très bon accepteur de liaisons H; la seconde est un naphthalimide, qui est un moins bon accepteur de liaisons H que la première. Par conséquent, l'anneau stationne majoritairement au niveau du succinimide. Cependant,

<sup>25</sup> a) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124; b) N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397-4408.

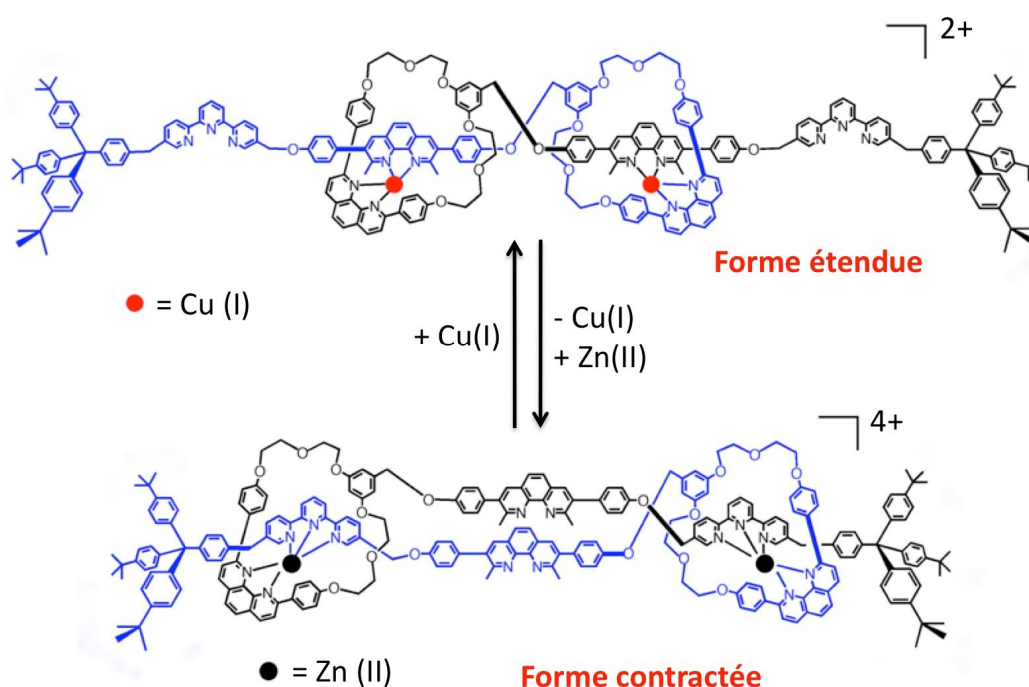
<sup>26</sup> A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124-2128.



lorsque le rotaxane est irradié en présence d'un réducteur très doux comme le DABCO, le naphthalimide accepte un électron et devient ainsi un meilleur accepteur de liaison H que le succinimide. Cela induit alors un mouvement de translation de l'anneau vers le naphthalimide. Une recombinaison de charge spontanée entre le naphthalimide réduit et le DABCO oxydé se produit par la suite, provoquant ainsi le retour de l'anneau à sa position initiale.

### 3) Les muscles moléculaires

La synthèse de machines moléculaires est bien souvent inspirée par la nature. Ainsi, le laboratoire a synthétisé en 2000 une nouvelle machine moléculaire, nommée "muscle moléculaire", capable de réaliser un mouvement de contraction ou d'extension.<sup>27</sup> Cette machine consiste en un dimère de rotaxane cyclique dont la taille globale peut être modifiée par un stimulus chimique. En effet, ce dimère de rotaxane comporte deux ligands identiques qui sont constitués d'un macrocycle auquel est reliée de façon rigide une partie linéaire contenant une phénanthroline et une terpyridine (Figure 18).



**Figure 18** : Principe de fonctionnement du muscle moléculaire réalisé au laboratoire.

<sup>27</sup> a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3284-3287; b) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1456-1466.



Lorsque ce rotaxane est métallé au cuivre(I), ce dernier se positionne entre deux phénanthrolines, celle de l'anneau et celle de la partie linéaire : la molécule est alors étendue au maximum. Lorsque celle-ci est démétallée puis remétallée au zinc(II), ce dernier se dispose entre une phénanthroline (celle de l'anneau) et une terpyridine, préférant une géométrie pentacoordinée au même titre que le cuivre(II). La longueur de la molécule est alors bien plus faible qu'avec le cuivre(I) : un mouvement de contraction a donc été induit. Lorsque du cuivre(I) est à nouveau introduit dans le milieu, le système retourne à sa position initiale, c'est-à-dire à sa forme étendue.

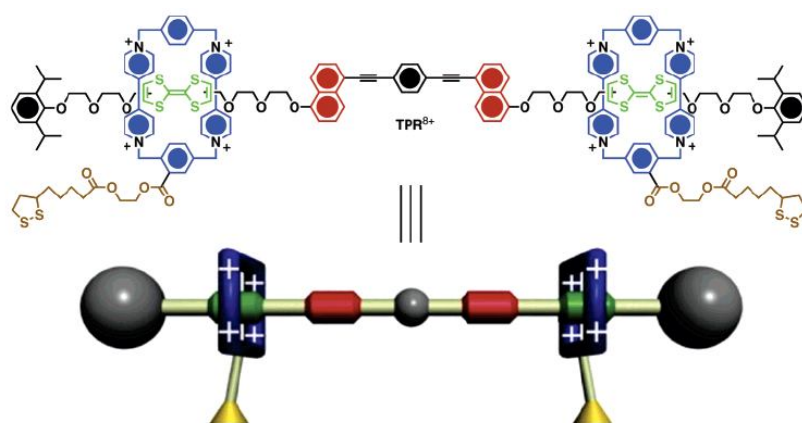
D'autres molécules de ce type dont le mouvement était induit par contrôle du pH<sup>28</sup> ou par irradiation<sup>29</sup> ont été synthétisées quelques années plus tard. Mais l'accomplissement le plus spectaculaire de ce concept de "muscle moléculaire" a été réalisé en 2004 par le groupe de J. F. Stoddart en synthétisant un [3]rotaxane comportant un axe et deux anneaux greffés sur une surface d'or.<sup>30</sup> La mise en mouvement des deux anneaux, dont le sens est inverse grâce au design de l'axe, induit un pliage de la lame d'or sur laquelle sont disposés les rotaxanes (Figure 19). Ainsi, la mise en mouvement de ces rotaxanes a permis la conversion de l'énergie sous une certaine forme (en l'occurrence électrique) en énergie mécanique, ce qui est le principe même des machines macroscopiques.

---

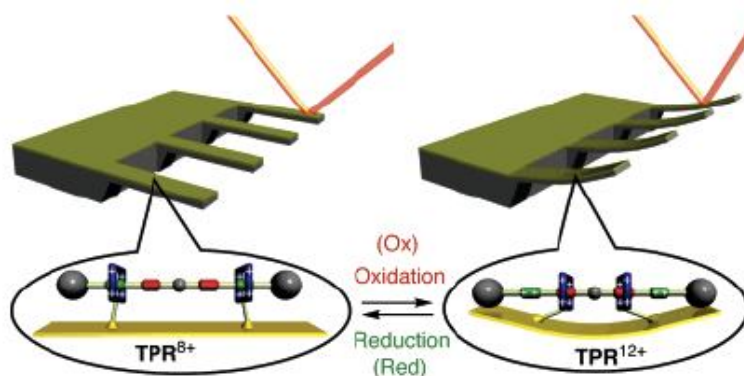
<sup>28</sup> a) F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3741-3744; J. Wu, K. C.-F. Leung, D. Benítez, J.-Y. Han, S. J. Cantrill, L. Fang, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7470-7474.

<sup>29</sup> R. E. Dawson, S. F. Lincoln, C. J. Easton, *Chem. Comm.* **2008**, 3980-3982.

<sup>30</sup> a) T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391-5393; b) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.



a)



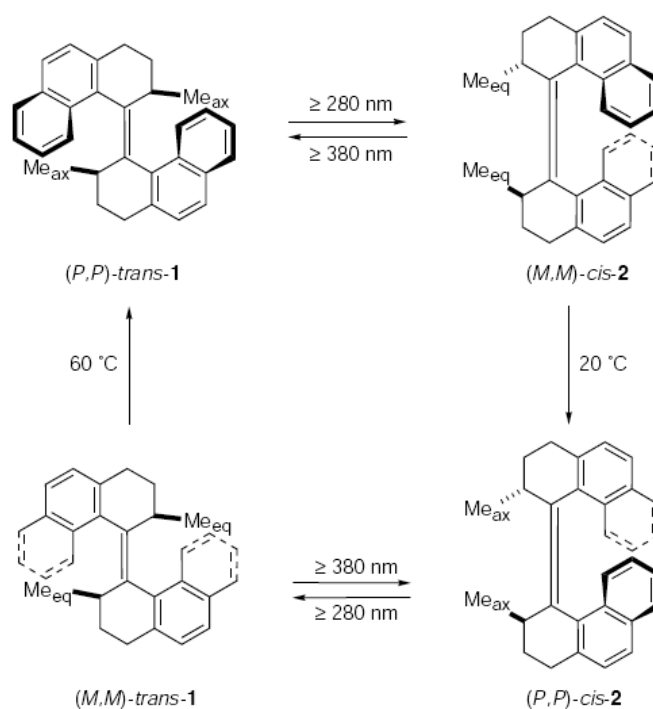
b)

**Figure 19** : Principe de fonctionnement du muscle moléculaire de l'équipe de J. F. Stoddart; a) structure chimique et représentation schématique du muscle moléculaire; b) schéma de fonctionnement du muscle moléculaire.

#### 4) Les machines moléculaires à topologie triviale

D'autres machines moléculaires ne faisant pas partie des molécules à topologie non triviale ont également été synthétisées. La contribution du groupe de B. Feringa dans ce domaine est particulièrement importante. En effet, ce groupe a synthétisé des moteurs moléculaires photoactifs unidirectionnels.<sup>31</sup> Ceux-ci sont basés sur l'isomérisation Z-E d'une double liaison C=C induite par irradiation, puis sur le réarrangement thermique de l'intermédiaire obtenu vers une forme plus stable (Figure 20). Par ailleurs, il est important de noter que la molécule impliquée est chirale, un énantiomère permettant le mouvement dans un sens et l'autre énantiomère permettant le mouvement inverse.

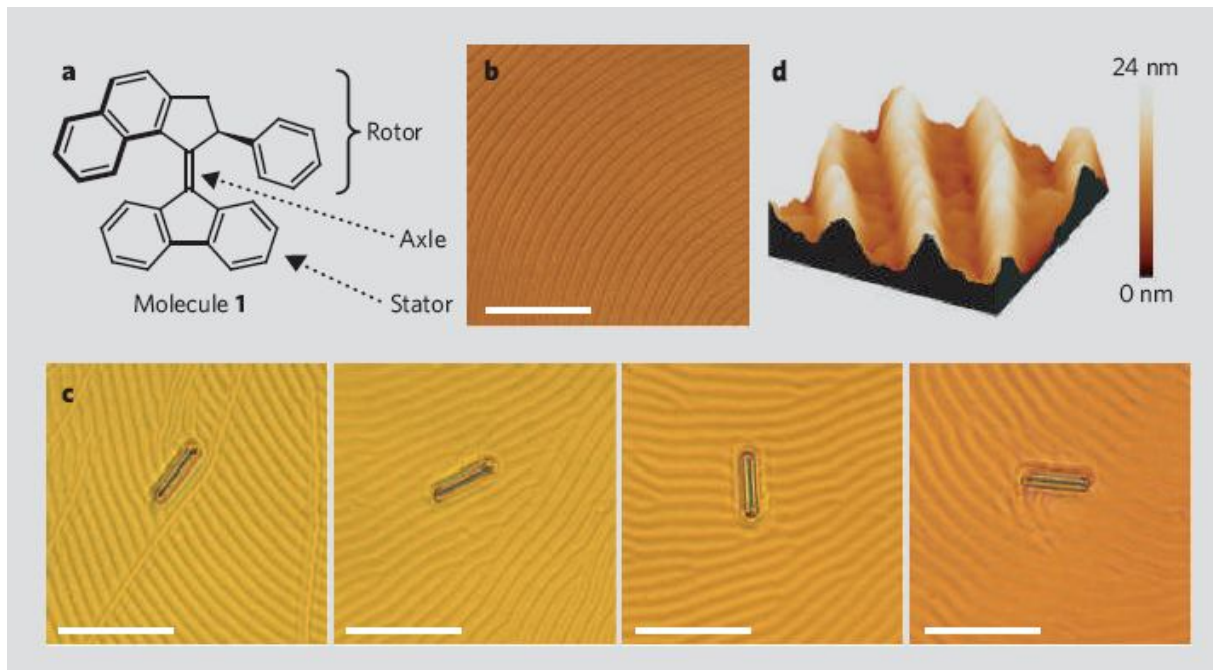
<sup>31</sup> N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152-155.



**Figure 20** : Principe de fonctionnement du premier moteur moléculaire unidirectionnel.

L'accomplissement ultime de ce mouvement de rotation unidirectionnel a été réalisé par le même groupe en 2006 par la mise en mouvement macroscopique de cristaux liquides dopés avec un moteur moléculaire analogue à celui présenté précédemment.<sup>32</sup> Ce mouvement, particulièrement spectaculaire, a été mis en évidence en disposant un morceau de verre micrométrique sur un film de cristaux liquides dopés. La simple irradiation ultraviolette de ce film entraîne la rotation du morceau de verre dans le sens des aiguilles d'une montre (Figure 21). A l'instar du muscle du groupe de J. F. Stoddart, il y a conversion de l'énergie sous une certaine forme (en l'occurrence l'énergie lumineuse) en énergie mécanique.

<sup>32</sup> J. Vicario, N. Katsonis, B. Serrano Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, 440, 163.

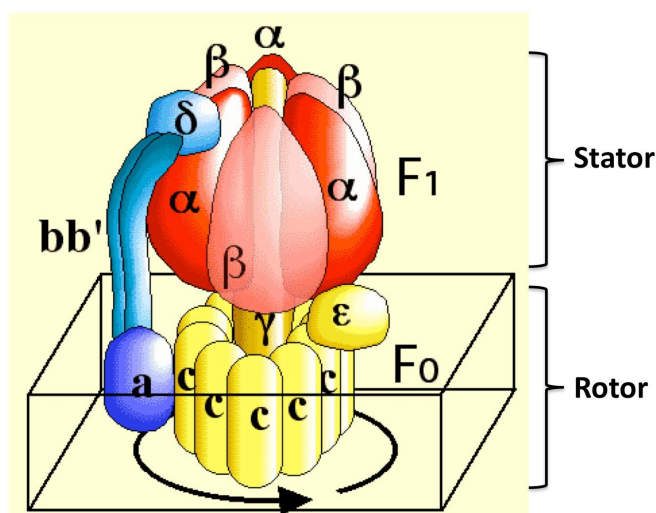


**Figure 21** : Mise en mouvement de cristaux liquides dopés avec un moteur moléculaire par irradiation; a) structure du moteur moléculaire utilisé pour la mise en mouvement des cristaux liquides; b) image AFM des cristaux liquides dopés avec le moteur moléculaire (1% en masse); c) rotation (dans le sens des aiguilles d'une montre) d'un morceau de verre posé sur les cristaux liquides pendant l'irradiation (les images sont prises toutes les 15 s); d) structure de la surface du film de cristaux liquides.

### III. Le projet de thèse

#### 1) L'origine du projet

Les systèmes naturels ont inspiré et continuent à inspirer très largement la communauté scientifique dans l'élaboration de systèmes artificiels. A ce titre, les chimistes ont tiré profit des connaissances des systèmes biologiques pour synthétiser de nouveaux systèmes bioinspirés. A titre d'exemple, les moteurs moléculaires présentés précédemment miment l'ATP synthase dont une partie de la structure (le rotor) est mise en mouvement de rotation unidirectionnelle par l'intermédiaire d'une circulation de protons (Figure 22).<sup>33</sup>



**Figure 22** : Structure de l'ATP synthase.<sup>34</sup>

De la même manière, les protéines chaperons constituent une source d'inspiration pour les chimistes. En effet, celles-ci ont pour propriété de capter les autres protéines de l'organisme qui n'ont pas ou plus leur conformation active, de leur permettre d'adopter la bonne conformation selon un mécanisme relativement complexe, puis de les relâcher.<sup>35</sup> Suivant cette idée, le projet de thèse consiste en la synthèse d'un système capable de capter une molécule invitée et de la compresser ou de l'étendre pour lui imposer une certaine conformation. Pour réaliser un tel système, les rotaxanes paraissent être particulièrement bien appropriés au vu de l'expertise du laboratoire dans ce domaine.

<sup>33</sup> H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinoshita Jr., *Nature* **1997**, *386*, 299-302.

<sup>34</sup> <http://biophysics.asu.edu/CBP/assets/images/ATP%20Synthase.gif>

<sup>35</sup> S. Walter, J. Buchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1098-1113.

## 2) Description générale du projet

Le système qui a été imaginé pour remplir les fonctions décrites précédemment est un [4]rotaxane cyclique comportant deux porphyrines de zinc qui devraient permettre de lier des molécules invitées bidentates telles que des diamines ou des bipyridines par complexation au zinc(II) (Figure 23). Ces deux porphyrines devront être reliées de façon rigide à deux macrocycles contenant chacun une phénanthroline, formant ainsi un bis-macrocycle porphyrinique. En enfilant deux axes dans deux bis-macrocycles, deux porphyrines de zinc seront disposées en vis-à-vis afin d'obtenir un système idéalement préorganisé pour accueillir une molécule invitée telle qu'une diamine. Après "bouchonnage", l'entité obtenue deviendrait un [4]rotaxane cyclique. En incorporant au sein de l'axe deux types de ligands, l'un bidentate et l'autre tridentate, les deux bis-macrocycles devraient être capables de s'éloigner ou de se rapprocher selon le même mouvement de translation qui a été décrit précédemment pour les navettes moléculaires réalisées au laboratoire. Le stimulus choisi sera préférentiellement électrochimique.

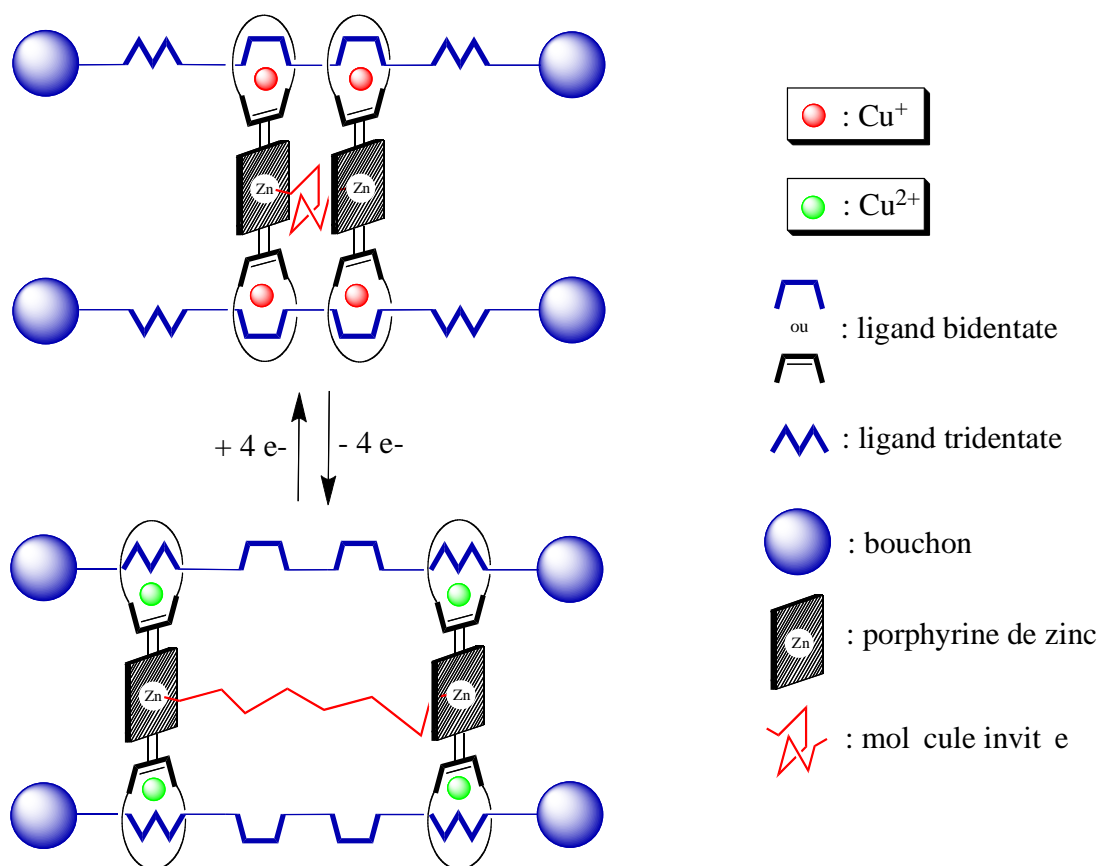


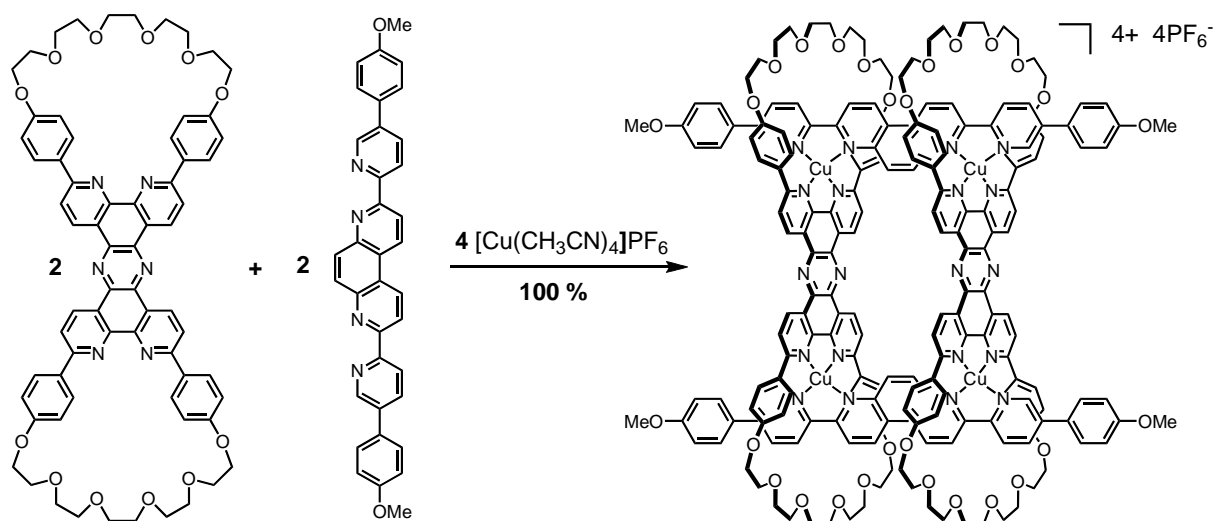
Figure 23 : Schéma de principe du projet de thèse.

### 3) Les travaux préliminaires

Des travaux préliminaires ont déjà été réalisés au laboratoire. En particulier, Efstathia Sakellariou, ancienne étudiante post-doctorante, et Christian Tock, ancien doctorant, ont réalisé des précurseurs de l'axe contenant deux unités bidentates et destinés à être enfilés dans les bis-macrocycles. Julien Frey, ancien doctorant, a synthétisé les macrocycles destinés à être enfilés par cet axe que nous nommerons "rail" par analogie avec des systèmes macroscopiques analogues comme les presses. Plusieurs systèmes qui préfigurent le projet décrit précédemment ont alors pu être synthétisés.

#### a. Synthèse d'un [4]pseudorotaxane cyclique

La réaction d'enfilage entre le rail contenant uniquement deux unités bidentates et un bis-macrocycle modèle ne comportant pas de porphyrine a été testée avec succès (Figure 24). Le simple mélange des parties organiques avec du cuivre(I) dans une combinaison de solvants appropriée en respectant la stœchiométrie adéquate a conduit à la synthèse quantitative d'un [4]pseudorotaxane cyclique<sup>36</sup> (le préfixe "pseudo" signifie que le système ne contient pas de bouchon).

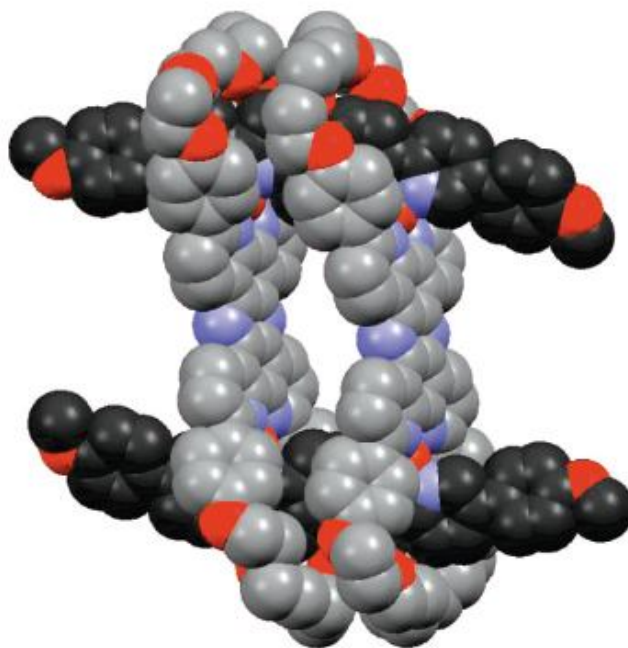


**Figure 24** : Synthèse d'un [4]pseudorotaxane cyclique.

Cette réaction, qui aurait potentiellement pu mener à plusieurs produits enfilés, ne mène qu'à un seul produit grâce à deux facteurs essentiels. D'une part, la bonne disposition des unités chélatantes est primordiale. Les phénanthrolines du bis-macrocycle sont disposées

<sup>36</sup> J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, E. Sakellariou, J.-P. Sauvage, C. Tock, *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 1386-1389.

dos-à-dos, ce qui empêche toute flexibilité grâce au pont aromatique très rigide. De plus, les unités chélatantes du rail sont disposées de telle sorte que lorsque deux cations métalliques sont complexés, ceux-ci se situent du même côté du rail. D'autre part, la contribution entropique de la réaction implique la formation préférentielle du plus grand nombre de molécules et donc, dans ce cas, au produit le plus petit envisageable, à savoir le [4]pseudorotaxane cyclique (la rigidité du bis-macrocycle ainsi que la disposition de ses unités chélatantes ne permettent pas d'envisager l'obtention d'un [2]pseudorotaxane pour lequel le bis-macrocycle serait replié sur un seul rail). Tout ceci explique le rendement quantitatif observé pour l'obtention de cette structure très élaborée. Une structure cristallographique de ce composé a été obtenue (Figure 25), confirmant largement la représentation schématique présentée ci-dessus.<sup>37</sup> En particulier, les ponts aromatiques des bis-macrocycles se disposent, comme attendu, l'un en face de l'autre. Cette structure, confirme que le "design" des ligands est approprié pour la synthèse de ce type de composés.



**Figure 25** : Structure cristallographique du [4]pseudorotaxane.

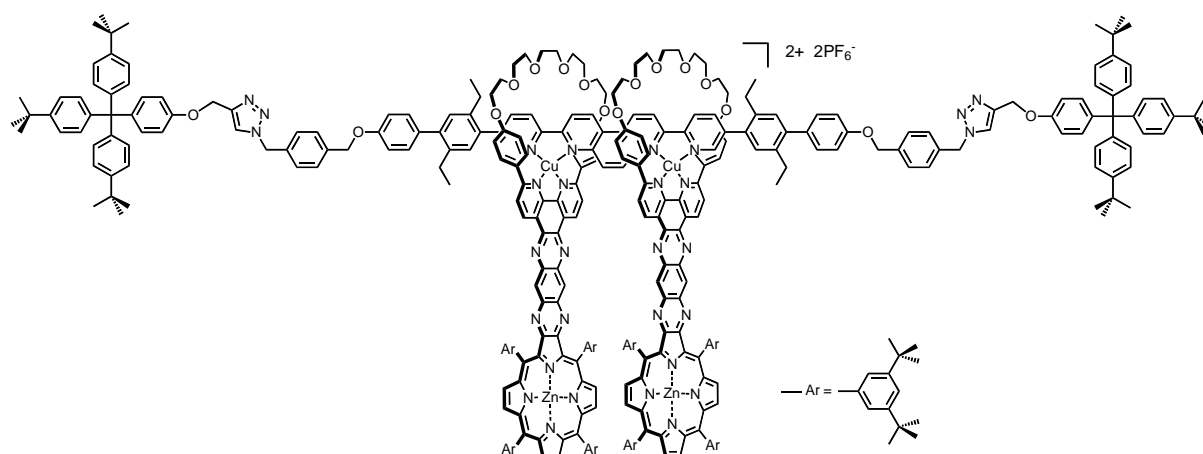
---

<sup>37</sup> J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11013-11022.



### b. Synthèse d'un [3]rotaxane porphyrinique

Un [3]rotaxane contenant deux macrocycles reliés de façon rigide à une porphyrine a également été synthétisé (Figure 26).<sup>38</sup> Ce [3]rotaxane a révélé d'intéressantes propriétés de récepteur vis-à-vis de molécules invitées bidentates azotées entre les deux porphyrines. Cette aptitude à lier des molécules telles que la 4,4'-bipyridine peut être modulée par la présence ou non de Cu(I) au sein du système. Les propriétés de ce récepteur seront discutées plus en détails dans le deuxième chapitre.



**Figure 26** : Structure du [3]rotaxane porphyrinique métallé.

Bien que possédant des propriétés de récepteur très intéressantes, ce système possède un nombre d'étapes de synthèse très important, ce qui constitue un inconvénient majeur : 16 pour le macrocycle porphyrinique, 15 pour le rail avant enfilage et 3 pour le bouchon. En comptant en plus les réactions d'"enfilage" et de "bouchonnage", le nombre d'étapes de synthèse permettant d'obtenir ce [3]rotaxane métallé est de 36. Afin de limiter le nombre d'étapes de synthèse et envisager ainsi l'obtention de systèmes plus complexes, il a été décidé de revoir une partie du design des fragments organiques. Le macrocycle répondant à des critères bien précis et ayant déjà été synthétisé, ainsi que ses précurseurs, en quantité suffisante par Julien Frey, celui-ci n'a donc pas l'objet d'une révision. De même, le bouchon doit être suffisamment encombrant stériquement donc sa synthèse n'a pas été revue. En revanche, la synthèse du rail a fait l'objet d'une optimisation. Une fois ce nouveau rail synthétisé, celui-ci a fait l'objet de tests vis-à-vis des réactions d'"enfilage" et de "bouchonnage" avant d'envisager la synthèse de systèmes plus élaborés.

<sup>38</sup> a) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4592-4593; b) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5609-5620.



# Chapitre 1 : synthèse de ligands et formation de [3]rotaxanes

Avant d'envisager la synthèse de systèmes élaborés, le premier objectif était de synthétiser un rail *via* un minimum d'étapes de synthèse tout en répondant aux critères définis pour le projet.

## I. Conception du rail

La structure du rail utilisé pour la synthèse de nouveaux rotaxanes est primordiale pour espérer obtenir des édifices complexes avec de bons rendements. Pour ce faire, en considérant le projet qui a été décrit dans l'introduction, deux paramètres importants vont guider la conception de ce nouveau ligand bis-bidentate : la rigidité de la partie chélatante et le choix des fonctions terminales pour le "bouchonnage".

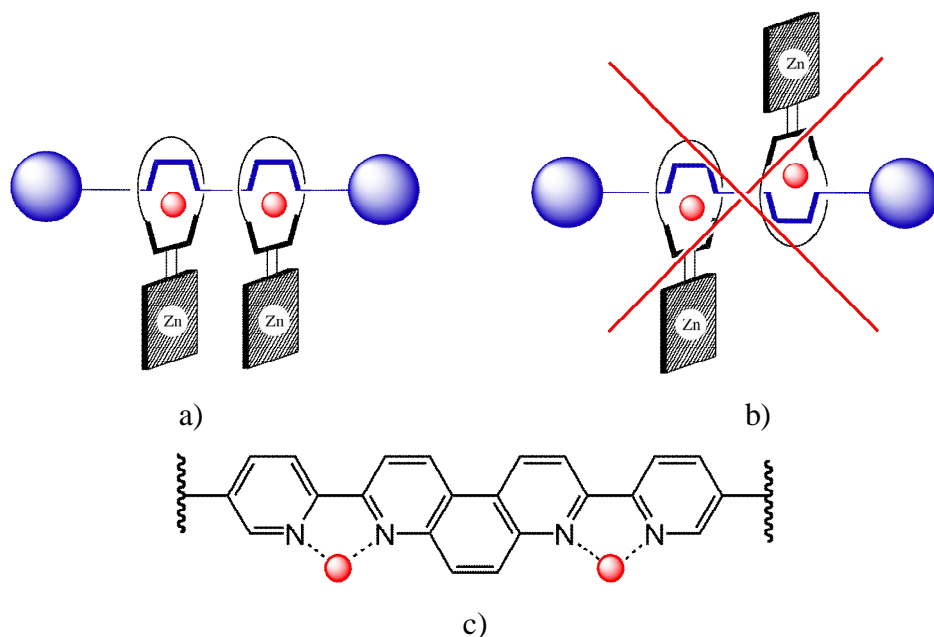
### 1) La rigidité de la partie bis-bidentate

La rigidité des deux unités chélatantes centrales constitue une donnée importante pour l'élaboration du projet envisagé. En effet, la présence d'une double liaison C=C entre ces deux unités, rigidifiant ainsi le squelette bis-chélatant, a permis la synthèse de [4]pseudorotaxanes<sup>39</sup> ou du récepteur adaptable.<sup>40</sup> Ce ligand bis-bidentate possède l'avantage de coordonner les ions métalliques du même côté du rail (Figure I.1). Cette disposition limite ainsi la possibilité de former, avec un bis-macrocyclophane, des assemblages dont la forme serait mal définie, au profit d'un [4]pseudorotaxane cyclique unique comme celui présenté dans l'introduction (Figure 24). De plus, une telle structure a permis, dans le projet "récepteur adaptable", de disposer les deux porphyrines en vis-à-vis lorsque le système est métallé et de contrôler ainsi la distance inter-porphyrinique afin moduler l'affinité pour certains substrats.

---

<sup>39</sup> a) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, E. Sakellariou, J.-P. Sauvage, C. Tock, *New. J. Chem.* **2006**, 30, 1386-1389; b) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11013-11022.

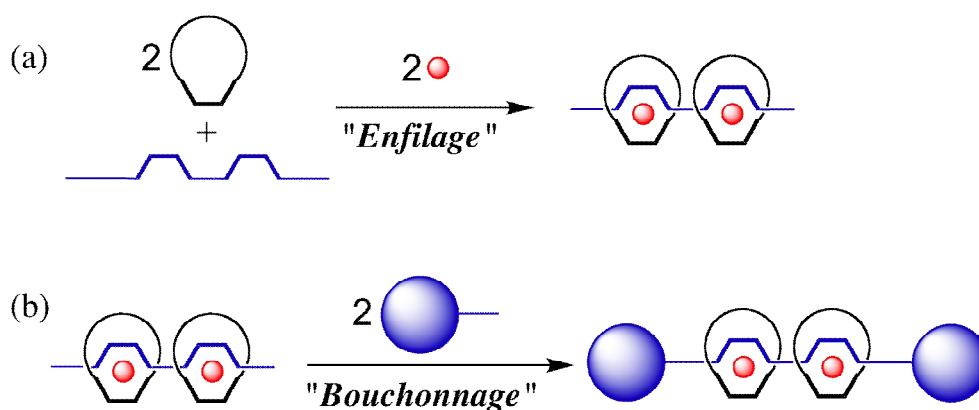
<sup>40</sup> a) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4592-4593; b) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5609-5620.



**Figure I.1.** : Schéma expliquant la conformation imposée par le rail; a) conformation souhaitée dans le cadre du projet "récepteur adaptable" réalisé au laboratoire; b) conformation à éviter; c) structure chimique du ligand choisi coordonnant deux ions métalliques (sphère rouge) en position cis.

## 2) Le choix de la réaction de "bouchonnage"

Le deuxième paramètre important qui va orienter la conception du ligand cible est la fonction terminale qui permettra la réaction de "bouchonnage". Cette réaction, qui a été évoquée rapidement dans l'introduction, fut bien souvent l'étape limitante pour l'obtention de rendements satisfaisants lors de la synthèse de rotaxanes ces dernières années. Ceci s'explique par la stratégie de synthèse des rotaxanes employée au laboratoire qui consiste en l'enfilage d'un ligand linéaire dans un macrocycle par effet de matrice à l'aide du cuivre(I) et formation d'un complexe de cuivre(I) relativement instable, puis "bouchonnage" de cet intermédiaire par un groupement encombrant (Figure I.2).



**Figure I.2.** : Représentation schématique de la formation d'un [3]rotaxane; a) enfilage des fragments organiques; b) bouchonnage du [3]pseudorotaxane intermédiaire. Les sphères rouges représentent le Cu(I), les sphères bleues représentent les bouchons et les symboles en forme de U représentent les chélates.

Les faibles rendements souvent obtenus lors de ces réactions proviennent de la sensibilité du complexe de cuivre intermédiaire (le pseudorotaxane) aux conditions réactionnelles utilisées. Différents types de réactions ont été testés au laboratoire pour le "bouchonnage", mais tous ne conviennent pas à l'élaboration du projet de thèse.

Le premier "bouchonnage" réalisé au laboratoire était fondé sur la formation de porphyrines servant alors de groupements encombrants.<sup>41</sup> Dans notre cas, la présence de porphyrines supplémentaires à celles incorporées dans les bis-macrocycles risquerait de gêner la caractérisation des complexes hôtes-invités qui se fait par spectroscopie UV-visible.

Un "bouchonnage" par réaction de Williamson a souvent été utilisé au laboratoire.<sup>42</sup> Cependant, cette réaction a été testée sans succès sur un [3]pseudorotaxane comportant un rail et deux macrocycles porphyriniques par Julien Frey et Christian Tock durant leurs thèses, c'est pourquoi nous laisseront également de côté cette stratégie.

La réaction de Glaser,<sup>43</sup> la formation de liaison amide<sup>44</sup> ou la réaction de "click"<sup>45</sup> (que nous développerons ultérieurement) sont autant de réactions qui ont permis la formation de rotaxanes avec de bons rendements. Parmi ces trois réactions, seules les deux dernières ont été explorées au cours des travaux présentés ici. Ces deux stratégies vont donc guider le choix des fonctions terminales du rail.

<sup>41</sup> J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1131-1133.

<sup>42</sup> J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.* **1997**, 21, 525-528.

<sup>43</sup> F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 781-782.

<sup>44</sup> M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3051-3054.

<sup>45</sup> P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tet. Letters* **2006**, 47, 4907-4909.

## II. Stratégie de "bouchonnage" par formation de liaison amide

La première stratégie qui a été envisagée pour la réaction de "bouchonnage" est la formation de liaison amide à l'aide d'un ester activé. Cette réaction possède l'avantage d'offrir généralement de très bons rendements. De plus, cette stratégie permet d'éviter l'utilisation de produits trop réactifs vis-à-vis des complexes de cuivre(I) intermédiaires. Deux alternatives s'offrent alors à nous : synthétiser un rail comportant des fonctions acides carboxyliques (ou dérivées) et un bouchon comportant une amine, ou bien un rail comportant une amine et un bouchon comportant une fonction acide carboxylique. La fonction amine est une fonction qui coordine très bien le cuivre(I) et qui pourrait potentiellement gêner l'enfilage du rail dans les macrocycles. Par conséquent, seule la première alternative a été retenue.

### 1) Synthèse d'un bouchon aminé

Nous avons synthétisé un bouchon possédant une fonction amine à partir du tris(p-tert-butylphényl)(4-hydroxyphényl)méthane **1** qui est le précurseur des bouchons généralement utilisés au laboratoire. Celui-ci a été synthétisé en grande quantité par les anciens techniciens du laboratoire, Patrice Staub et Delphine Hatey, selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>46</sup> Le composé **1** est mis à réagir avec le 1-bromo-2-(Boc-amino)éthane **2** en présence d'hydruure de sodium dans du THF distillé. Après purification sur colonne d'alumine, le composé aminé **3** protégé par une fonction Boc est obtenu avec un rendement de 42%. La déprotection de la fonction amine est réalisée à l'aide d'acide trifluoroacétique (TFA) dans le dichlorométhane, et le bouchon aminé **4** est obtenu avec un rendement de 86% (Figure I.3).

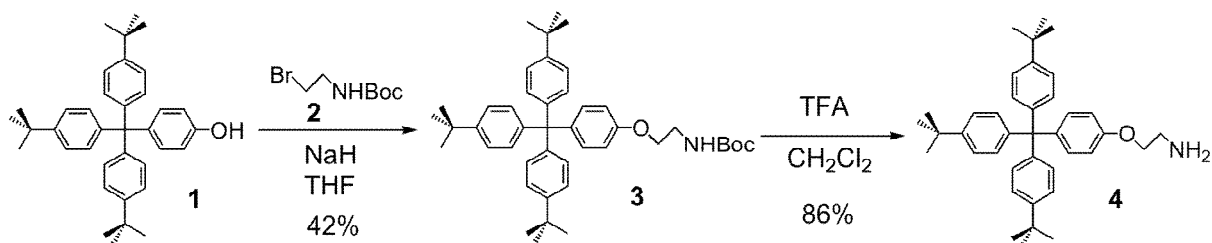


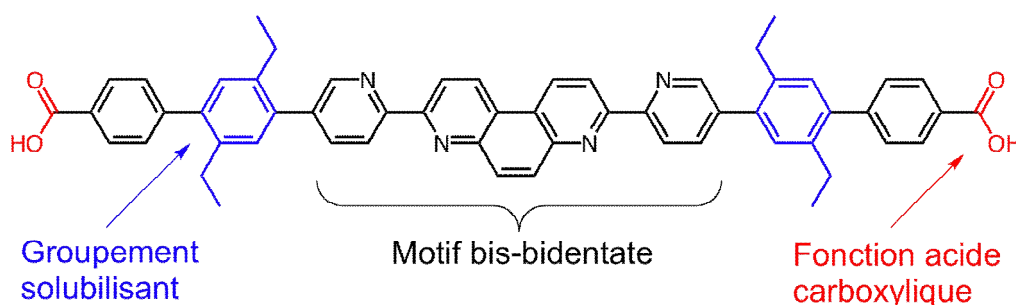
Figure I.3. : Synthèse du bouchon aminé 4.

<sup>46</sup> H. W. Gibson, S.-H. Lee, P. T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y. X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, 3748-3756.

## 2) Synthèse d'un rail dicarboxylate

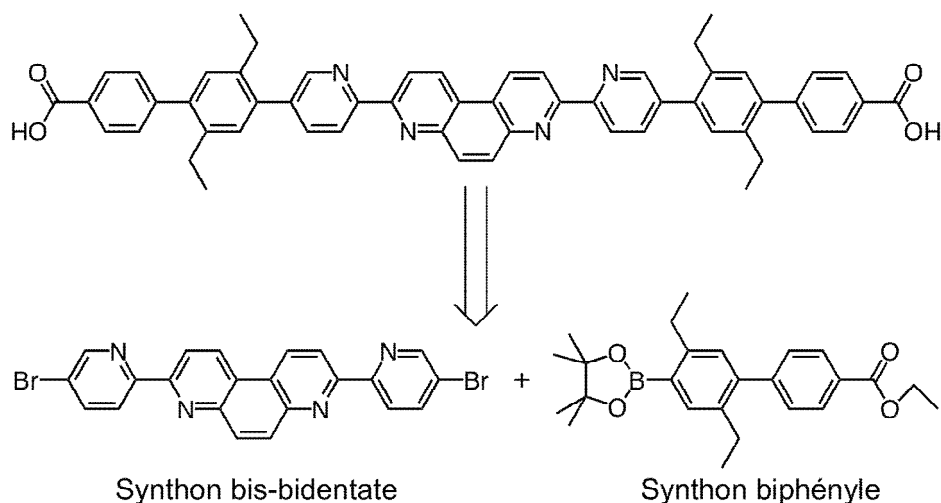
### a. Etude structurale du rail envisagé

Le rail fonctionnalisé par deux fonctions acides carboxyliques ou dérivées doit comporter, en plus des fonctions acides carboxyliques terminales et un motif central bis-bidentate rigide, un groupement solubilisant car l'enchaînement de groupements aromatiques et la présence des fonctions acides carboxyliques risquent de fortement diminuer la solubilité du composé dans les solvants organiques usuels. Le groupement solubilisant qui a été choisi est un motif 1,4-diéthylbenzène (Figure I.4). Il a été testé par Christian Tock et permet non seulement une bonne solubilisation du rail mais aussi l'enfilage d'un macrocycle contenant 30 atomes dans son périmètre intérieur.



**Figure I.4 :** Structure du rail envisagé pour un "bouchonnage" par formation de liaison amide.

La synthèse est réalisée en deux grandes séquences : tout d'abord, la synthèse de la partie bis-bidentate fonctionnalisée par deux bromures d'aryles aux extrémités pour permettre l'adjonction d'autres fonctions par formation de liaisons C-C (réactions de Stille, Suzuki ou Sonogashira); ensuite, la synthèse d'un motif biphenyle incorporant le groupement solubilisant et la fonction acide carboxylique (Figure I.5).



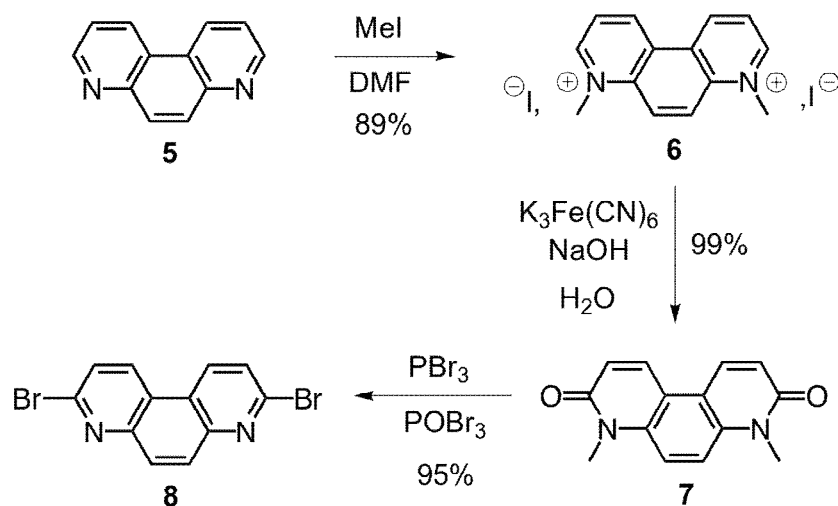
**Figure I.5 :** Schéma rétrosynthétique envisagé pour le rail comportant deux fonctions acides carboxyliques terminales.

*b. Synthèse du synthon bis-bidentate*

La synthèse du ligand bis-bidentate débute par la méthylation des azotes de la 4,7-phénanthroline commerciale **5** par un excès d'iodométhane pour obtenir le composé **6** avec un rendement de 89%. Cette réaction permet d'une part d'activer les positions qui se trouvent en  $\alpha$  de l'azote et d'autre part de protéger les azotes vis-à-vis de la réaction d'oxydation subséquente. La deuxième étape consiste à oxyder le composé **6** par du ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  pour créer une double liaison C=O en  $\alpha$  des azotes et obtenir le composé **7** avec un rendement de 99%. Ce composé est ensuite mis en solution dans un mélange de tribromure de phosphore  $PBr_3$  et d'oxyde de tribromure de phosphore  $POBr_3$  à  $180^\circ C$  pour obtenir la 3,8-dibromo-4,7-phénanthroline **8** avec un rendement de 95% (Figure I.6). L'efficacité de cette réaction peut être expliquée par deux facteurs : la réaromatisation du composé et la création d'une liaison P-O très énergétique. La synthèse du composé **8** a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>47</sup>

<sup>47</sup> P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4140-4148.



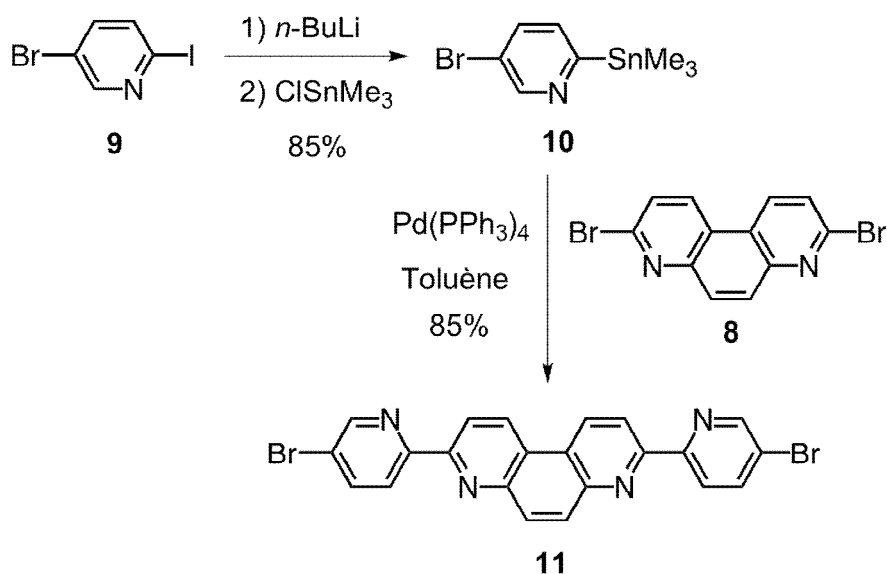


**Figure I.6 :** Synthèse de la 3,8-dibromo-4,7-phénanthroline **8**.

Ensuite, la 2-iodo-5-bromopyridine commerciale **9** est ensuite transformée en 2-triméthylstannyl-5-bromopyridine **10** avec un rendement de 85% par action de *n*-butyllithium puis du chlorure de triméthylstannane ClSnMe<sub>3</sub> selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>48</sup> Ce composé est ensuite couplé au composé **8** avec du tétrakis(triphénylphosphine)palladium Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> selon une réaction de Stille pour obtenir le synthon bis-bidentate **11** fonctionnalisé par deux atomes de brome aux extrémités avec un rendement de 85% (Figure I.7). Le très bon rendement observé peut s'expliquer par deux facteurs. Tout d'abord, la très bonne sélectivité observée viendrait du fait que la position en  $\alpha$  de l'azote est particulièrement activée vis-à-vis d'une addition oxydante du Pd(0) par rapport à la position  $\beta$ . De plus, le produit est insoluble dans le solvant de la réaction (le toluène), même à chaud. Par conséquent, une fois formé, ce composé ne peut plus réagir. Nous avons repris, pour la synthèse du composé **11**, les procédures déjà utilisées au laboratoire.<sup>49</sup>

<sup>48</sup> B. X. Colasson, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Synlett* **2002**, 2, 271-272.

<sup>49</sup> J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, E. Sakellariou, J.-P. Sauvage, C. Tock, *New. J. Chem.* **2006**, 30, 1386-1389.

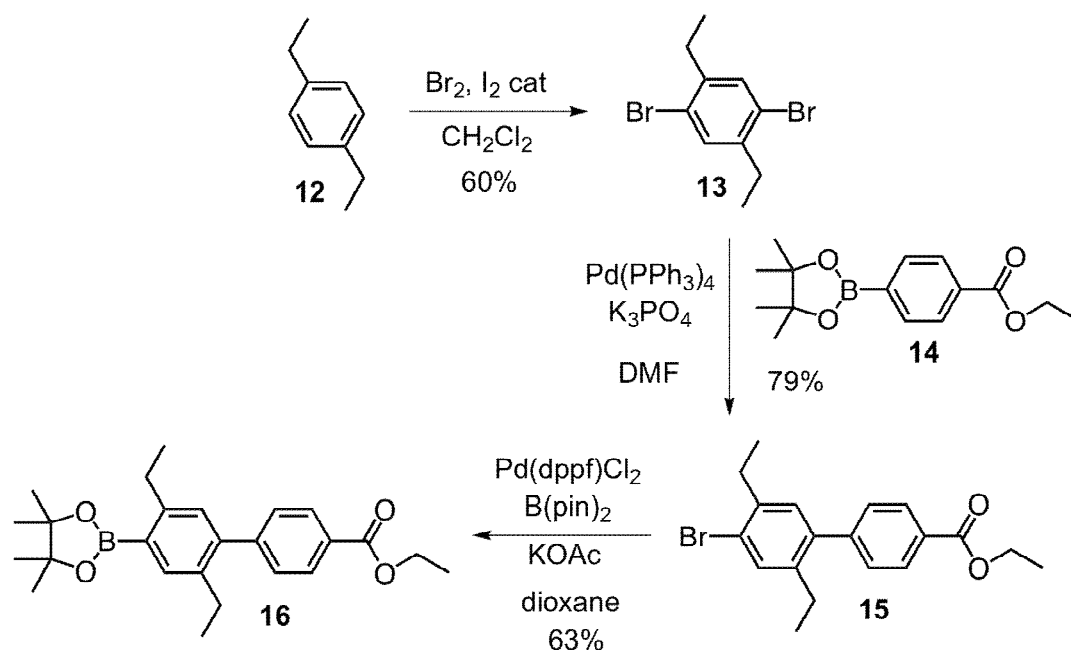


**Figure I.7** : Synthèse du cœur bis-bidentate fonctionnalisé **11**.

### c. Synthèse du synthon biphényle

La deuxième partie de la synthèse du rail fonctionnalisé par des acides carboxyliques consiste à synthétiser un motif biphényle. Celle-ci commence par la dibromation du 1,4-diéthylbenzène **12** commercial à l'aide de dibrome pour obtenir le 1,4-dibromo-2,5-diéthylbenzène **13** avec un rendement de 60%. Du diiode en quantité catalytique est introduit en solution pour activer le dibrome vis-à-vis de l'addition électrophile sur le phényle. L'utilisation d'un activateur plus puissant tel que le tribromure de fer  $\text{FeBr}_3$  risquerait de provoquer une surbromation du produit. Le composé **13** est ensuite couplé à l'ester boronique **14** commercial selon une réaction statistique afin d'introduire une fonction ester précurseur d'une fonction acide carboxylique et obtenir ainsi le composé biphényle **15** avec un rendement de 79%. Ce composé **15** bromé est ensuite transformé en ester boronique **16** avec un rendement de 63% à l'aide d'un réactif permettant d'éviter l'utilisation de *n*-butyllithium incompatible avec la fonction ester. Ce réactif, utilisé dans la littérature pour des réactions de boration en présence de fonctions diverses,<sup>50</sup> est le bis-pinacolborane  $(\text{Bpin})_2$  qui joue le rôle d'électrophile en présence d'une quantité catalytique de dichlorure de diphenylphosphinoférocène palladium  $\text{Pd(dppf)Cl}_2$ .

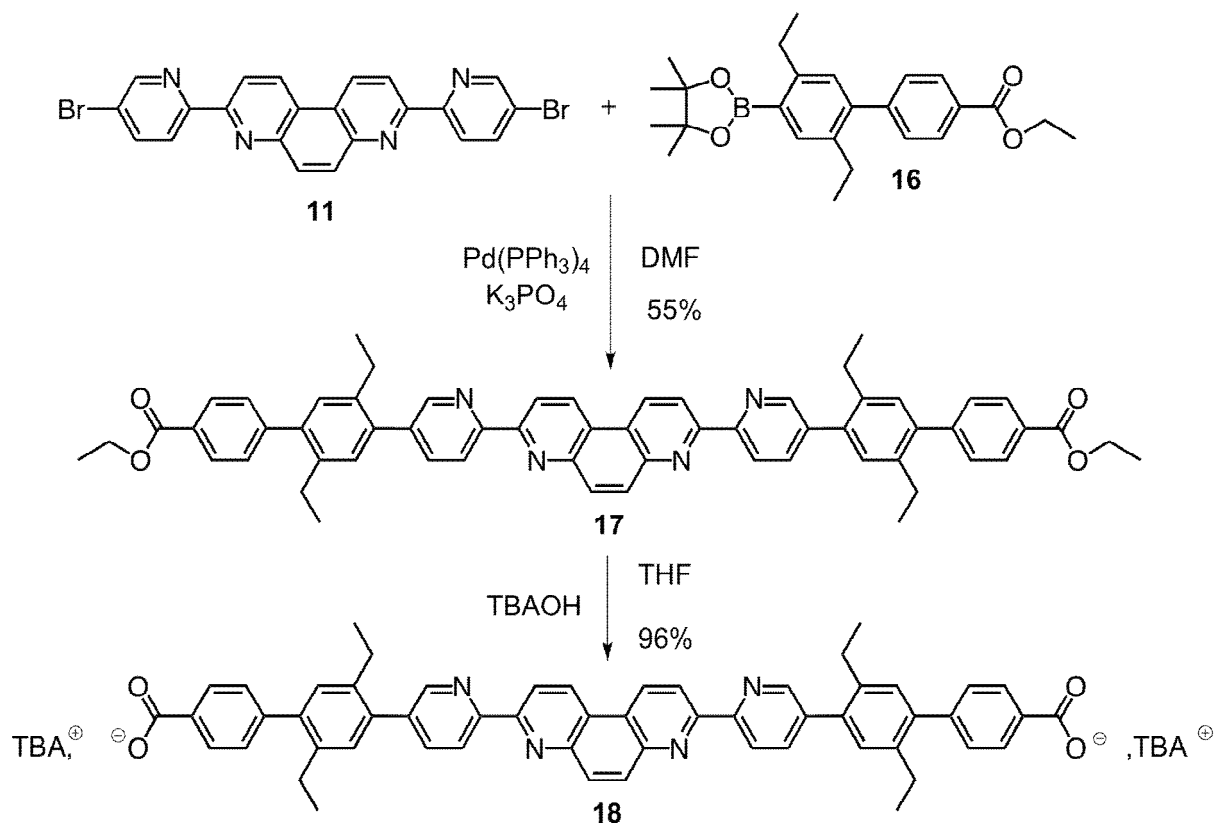
<sup>50</sup> T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaoura, *Tet. Letters* **1997**, 38, 3447-3450.



**Figure I.8 :** Synthèse du synthon biphenyle **15**.

*d. Couplage des deux synthons 11 et 16*

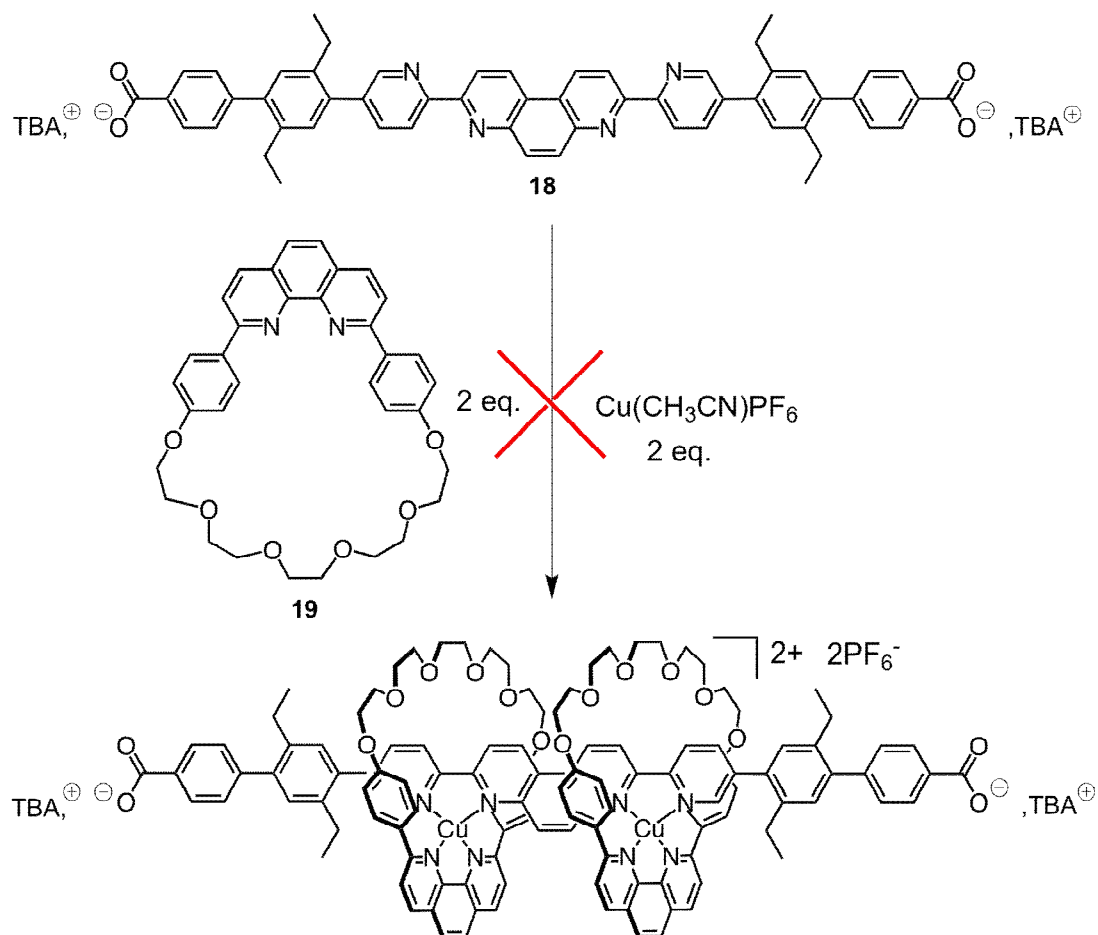
La synthèse se poursuit par le couplage des deux synthons **11** et **16** selon une réaction de Suzuki en présence de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ . Le rail diester **17** est alors obtenu avec un rendement de 55%. La saponification des fonctions esters en acides carboxyliques s'est révélée plus difficile que prévue. Lorsque le rail est mis à réagir avec de l'hydroxyde de potassium KOH aqueux dans le THF à 60°C pendant quelques heures, nous obtenons un produit totalement insoluble qui n'a pu être caractérisé par RMN. L'analyse par spectrométrie de masse a révélé que ce précipité insoluble est en réalité un mélange de rails mono et di-saponifiés. L'insolubilité notoire de ces produits, que ce soit sous forme basique ou neutre, n'a pas permis la séparation de ce mélange, et il a donc fallu trouver une méthode de déprotection différente. L'idée a été de remplacer les contre-ions  $\text{K}^+$  liés aux fonctions carboxylates lors de la saponification par des cations solubilisant dans les solvants organiques usuels comme le dichlorométhane ou le chloroforme. Le choix s'est porté sur des cations tétrabutylammoniums introduits par de l'hydroxyde de tétrabutylammonium TBAOH lors de la réaction de saponification. Ce choix s'est révélé judicieux car la saponification du rail diester a pu être réalisée avec un excellent rendement de 96%, et le produit résultant sous forme carboxylate **18** a pu être caractérisé par spectroscopie RMN et en spectrométrie de masse (Figure I.9).



**Figure I.9** : Synthèse du rail dicarboxylate **18**.

### 3) Tentative d'enfilage du rail dicarboxylate

Une fois le rail dicarboxylate **18** synthétisé, il a été testé dans une réaction d'enfilage du macrocycle **19** possédant 30 atomes dans son périmètre intérieur et incorporant une phénanthroline (Figure I.10). Cette réaction consiste en la métallation du macrocycle par du  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ , suivi du mélange de ce macrocycle métallé avec une solution contenant le rail. La métallation du macrocycle **19** est une réaction bien connue au laboratoire et n'a pas posé de problèmes particuliers. En revanche, lorsque la solution de macrocycle métallé a été mélangée à celle du rail **18**, un précipité rouge bordeaux s'est immédiatement formé et est resté présent même après une nuit d'agitation. Une chromatographie sur couche mince (CCM) semble indiquer la présence de macrocycle **19** libre tandis que le rail **18** semble totalement complexé. Le précipité rouge bordeaux n'a pu être caractérisé à cause de son insolubilité. Il semblerait cependant que la réaction d'enfilage n'ait pas eu lieu, mais que le Cu(I) se soit coordonné aux unités chélatantes du rail, formant ainsi des oligomères. Une autre explication viendrait de la présence des fonctions carboxylates qui pourraient jouer le rôle de ligands vis-à-vis du cation métallique.



**Figure I.10** : Tentative d'enfilage du rail **18** dans le macrocycle **19** à l'aide de  $\text{Cu(I)}$ .

Suite à l'échec de cet enfilage, deux possibilités se sont offertes à nous : modifier le rail dicarboxylate **18** en un dérivé d'acide carboxylique soluble et dont les extrémités seraient non coordinantes pour le cuivre(I) comme un chlorure d'acyle ou un ester activé, ou bien changer de stratégie de "bouchonnage". La première possibilité nous aurait amené à synthétiser des composés relativement instables et nécessitant un nombre d'étapes de synthèse assez important sans garantie d'un "bouchonnage" efficace. Il a donc été décidé de changer de stratégie de "bouchonnage" et de revoir par conséquent la structure du rail envisagée.

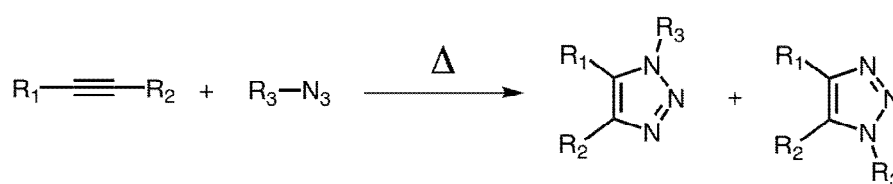
### III. Stratégie de "bouchonnage" par chimie "click"

La deuxième stratégie qui a été envisagée pour la réaction de "bouchonnage" est une réaction généralement nommée réaction de "click" dans la littérature.

#### 1) Description de la réaction de "click"

##### a. La cycloaddition de Huisgen

La réaction de "click" tire son origine de la cycloaddition d'Huisgen du nom du chimiste qui l'a, le premier, mise en évidence.<sup>51</sup> Cette réaction est une cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un composé acétylénique (Figure I.11). Elle présente plusieurs inconvénients vis-à-vis d'une réaction de "bouchonnage". Tout d'abord, cette réaction a généralement lieu à température élevée (ce qui peut poser problème vis-à-vis de l'instabilité des pseudorotaxanes intermédiaires) et offre des rendements modestes. De plus, il y a formation de deux régioisomères lors de la cycloaddition. Cet écueil peut être évité en partant d'un composé acétylénique symétrique. C'est ainsi que le groupe de J. F. Stoddart a pu synthétiser un [2]- et un [3]rotaxane en bouchonnant par réaction de Huisgen.<sup>52</sup> Cependant, les rendements obtenus restaient médiocres à modestes (10 à 30% pour un double "bouchonnage"). Par conséquent, cette cycloaddition thermique n'a pas été retenue pour le "bouchonnage" des systèmes complexes envisagés.



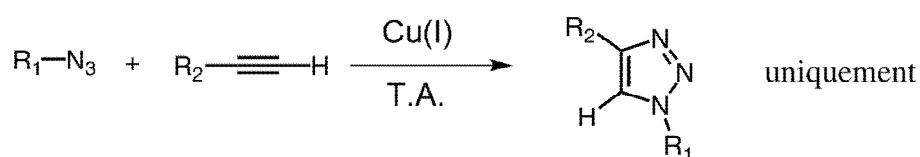
**Figure I.11** : Réaction de Huisgen.

<sup>51</sup> R. Huisgen, G. Szeimies, L. Moebius, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494–2507.

<sup>52</sup> P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 729-736.

*b. La variante catalysée par du Cu(I)*

En 2002, les groupes de M. Meldal et K. B. Sharpless ont développé indépendamment l'un de l'autre une variante de la cycloaddition de Huisgen catalysée par du Cu(I).<sup>53</sup> Cette variante, qui est aujourd'hui généralement appelée réaction de "click", met en jeu un azoture et un composé acétylénique vrai, et présente plusieurs avantages par rapport à son homologue non catalysée. Tout d'abord, elle a lieu à température ambiante. De plus, elle est compatible avec de nombreuses fonctions et offre généralement de très bons rendements. Enfin, elle permet l'obtention d'un seul des deux régioisomères présentés précédemment (Figure I.12). Cette réaction, grâce à tous ces avantages, a été utilisée par de nombreux groupes dans des domaines très variés. En particulier, dans le domaine de la topologie moléculaire, un certain nombre de laboratoires, incluant le nôtre, ont utilisé cette réaction pour des réactions de "bouchonnage"<sup>54</sup> ou de caténation.<sup>55</sup> Cette réaction ayant fait montre d'excellents rendements pour le "bouchonnage" de pseudorotaxanes, il a été décidé de l'utiliser pour la synthèse des systèmes envisagés.



**Figure I.12** : Réaction de "click".

<sup>53</sup> a) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2596-2599.

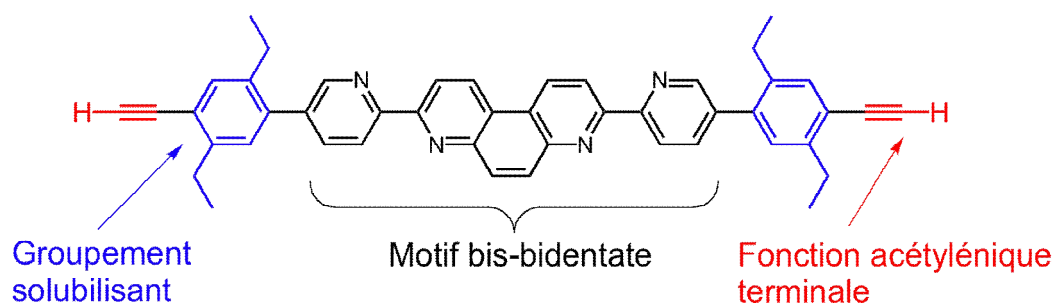
<sup>54</sup> a) W. R. Dichtel, O. S. Miljanic, J. M. Spruell, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10388-10390; b) V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186-2187; c) P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tet. Letters* **2006**, *47*, 4907-4909.

<sup>55</sup> a) J. D. Megiatto, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12872-12873; b) Y. Li, K. M. Mullen, T. D. W. Claridge, P. J. Costa, V. Felix, P. D. Beer, *Chem. Commun* **2009**, 2134-2136.

## 2) Tentative de synthèse d'un rail acétylénique avec des chaînes éthyles

### a. Etude structurale du rail envisagé

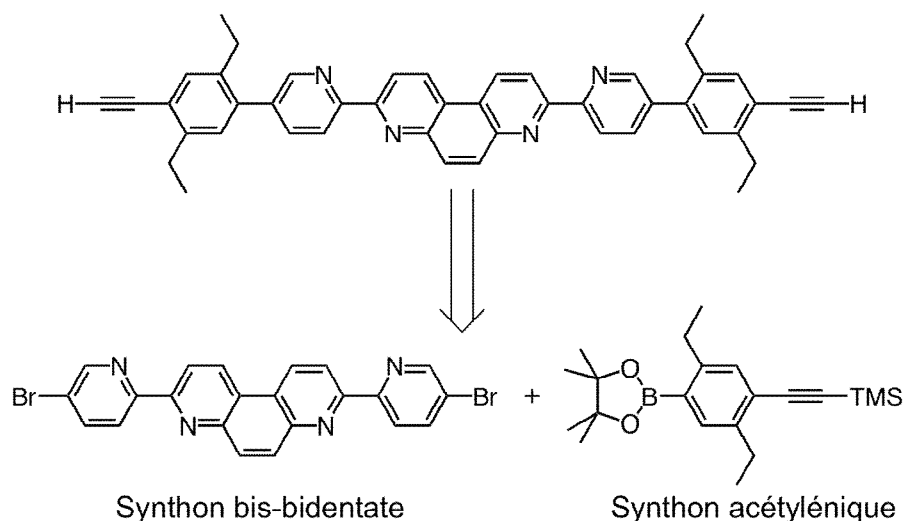
Le rail acétylénique possédant des chaînes éthyles envisagé offre peu de changements structuraux par rapport au rail dicarboxylate présenté précédemment. En effet, celui-ci devra posséder un centre bis-bidentate identique au précédent et un groupement phényle possédant des chaînes éthyles pour la solubilisation. Le seul changement s'opère au niveau de la fonction terminale pour laquelle il est envisagé de remplacer la fonction carboxylate par une fonction permettant la réaction de "click". Deux possibilités s'offrent alors à nous : soit disposer une fonction acétylénique terminale au niveau du rail, soit disposer une fonction azoture. Au vu des produits commerciaux disponibles, les deux stratégies semblent requérir le même nombre d'étapes de synthèse. Cependant, l'introduction de triples liaisons  $C\equiv C$  par réaction de Sonogashira requiert des précurseurs acétyléniques stables et peu onéreux. C'est pourquoi la première stratégie a été adoptée.



**Figure I.13** : Design du rail acétylénique envisagé.

La partie centrale bis-bidentate fonctionnalisée **11** ayant déjà été synthétisée, il restait à synthétiser le synthon comprenant une triple liaison  $C\equiv C$ , puis à coupler ces deux parties.

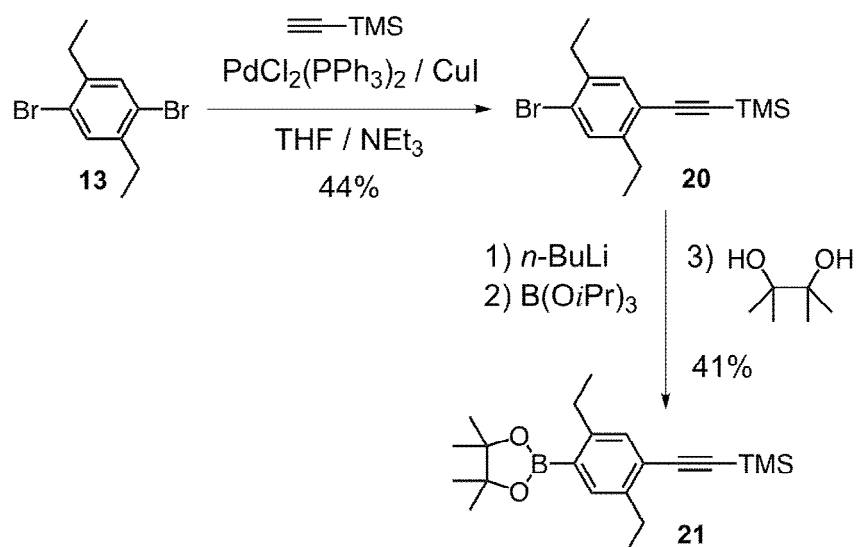




**Figure I.14** : Schéma rétrosynthétique envisagé pour le rail acétylénique comportant des chaînes éthyles.

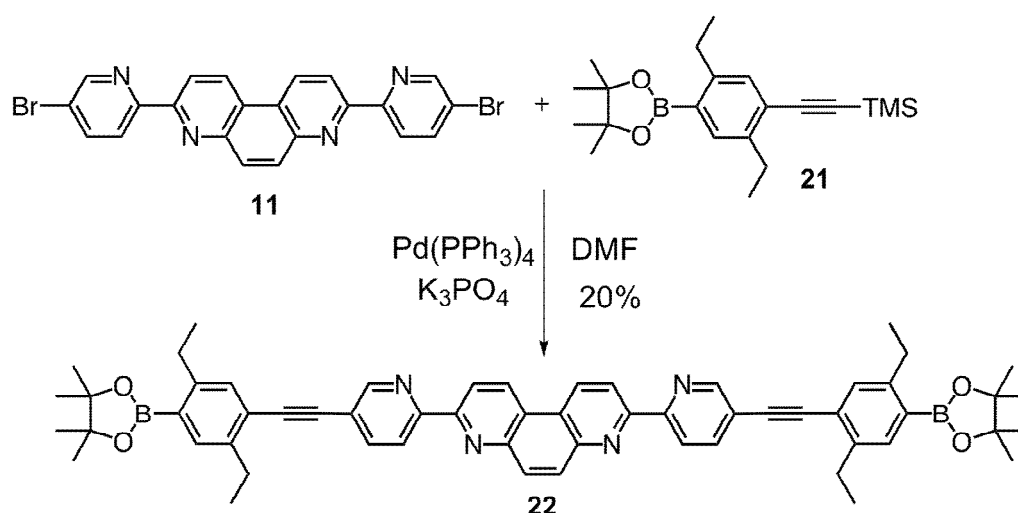
*b. Synthèse envisagée*

La synthèse de la partie acétylénique commence par une réaction de Sonogashira statistique entre le triméthylsilylacétylène commercial et le 1,4-dibromo-2,5-diéthylbenzène **13** pour obtenir le composé monocouplé **20** avec un rendement de 44%. Ce composé est ensuite transformé en ester boronique **21** avec un rendement de 41%. La procédure utilisée cette fois-ci est la procédure classique de boration du composé bromé **20** à l'aide du *n*-butyllithium et de triisopropylborate B(OiPr)<sub>3</sub>. Après hydrolyse acide et neutralisation, l'acide boronique résultant est mis à réagir avec du pinacol en présence de sulfate de magnésium pour obtenir l'ester boronique **21** (Figure I.15).



**Figure I.15** : Synthèse du composé acétylénique **21**.

Ce dernier composé est ensuite mis à réagir avec la partie bis-bidentate dibromée **11** selon les conditions usuelles d'un couplage de Suzuki, avec du  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  comme catalyseur et du phosphate de potassium  $\text{K}_3\text{PO}_4$  comme base dans du DMF. Cependant, le produit majoritaire de cette réaction n'est pas, comme attendu, le rail possédant aux extrémités des fonctions acétyléniques protégées mais le produit de couplage entre la triple liaison et le centre bis-bidentate dibromé **11**. Ce nouveau rail **22** a été obtenu avec un rendement de 20% (Figure I.16).

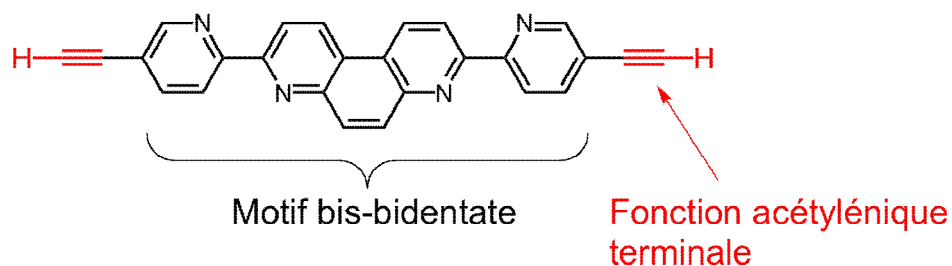


**Figure I.16** : Synthèse du rail non désiré **22**.

Ce composé **22** résulte très probablement de la déprotection *in situ* de l'alcyne à cause de la présence de base et d'eau résiduelle dans le solvant utilisé. La triple liaison une fois déprotégée réagit ensuite selon un couplage de Sonogashira sans cuivre. Les réactions de Sonogashira ayant une énergie d'activation généralement plus faible que les couplages de Suzuki, le couplage entre la triple liaison et le dérivé bromé a très vraisemblablement lieu plus rapidement que la réaction de Suzuki potentielle. Ceci expliquerait pourquoi le produit de la réaction de Suzuki n'a pu être détecté.

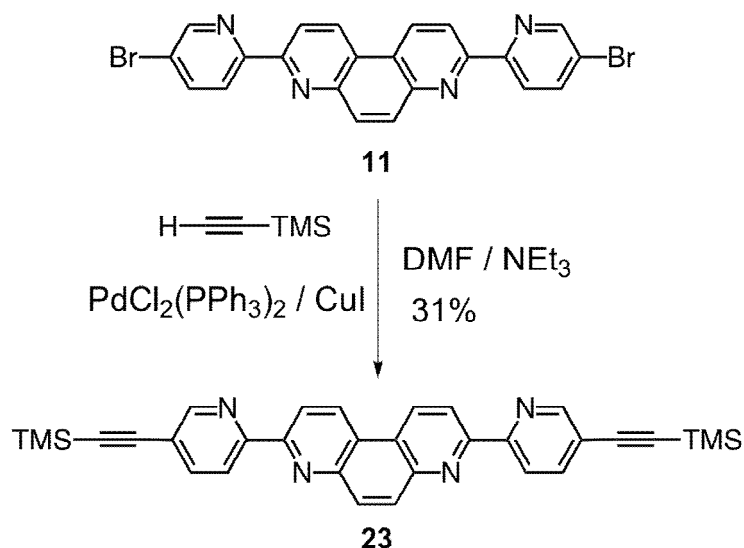
### 3) Synthèse d'un rail acétylénique sans chaînes éthyles

La partie centrale dibromée **11** ayant fait preuve d'une certaine aptitude à réagir selon une réaction de Sonogashira, il a été décidé de faire réagir cette partie directement avec un composé acétylénique commercial pour obtenir, au final, un rail sans chaînes éthyles solubilisantes, en espérant que le produit résultant possède une solubilité suffisante pour permettre des réactions d'enfilage par la suite.



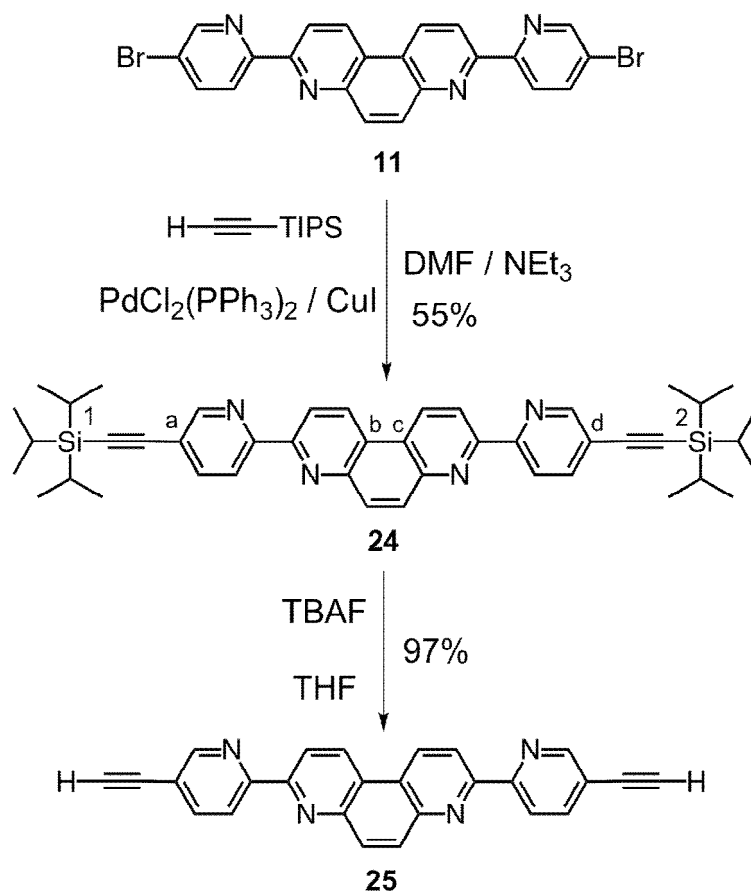
**Figure I.17** : Structure du nouveau rail acétylénique envisagé.

L'introduction d'une triple liaison  $C\equiv C$  a d'abord été envisagée par réaction du composé **11** avec le triméthylsilylacétylène commercial dans des conditions de réaction de Sonogashira usuelles. Ceci a permis d'obtenir le composé **23** avec un rendement de 31% (Figure I.18). La solubilité relativement faible de ce composé dans la plupart des solvants organiques a certainement conduit à la perte d'une quantité non négligeable de produit lors de sa purification sur colonne d'alumine, d'où un rendement modeste. La déprotection de la triple liaison C-C a été réalisée à l'aide de fluorure de potassium KF. Cependant, cette réaction n'est pas quantitative, le produit mono-déprotégé ayant été détecté en spectrométrie de masse. Les produits résultants étant très peu solubles dans les solvants usuels, une purification par chromatographie s'est avérée inenvisageable. C'est pourquoi, plutôt que de risquer une purification sur des produits peu solubles, il semblait plus judicieux de choisir un précurseur du rail acétylénique plus soluble que le composé **23**.



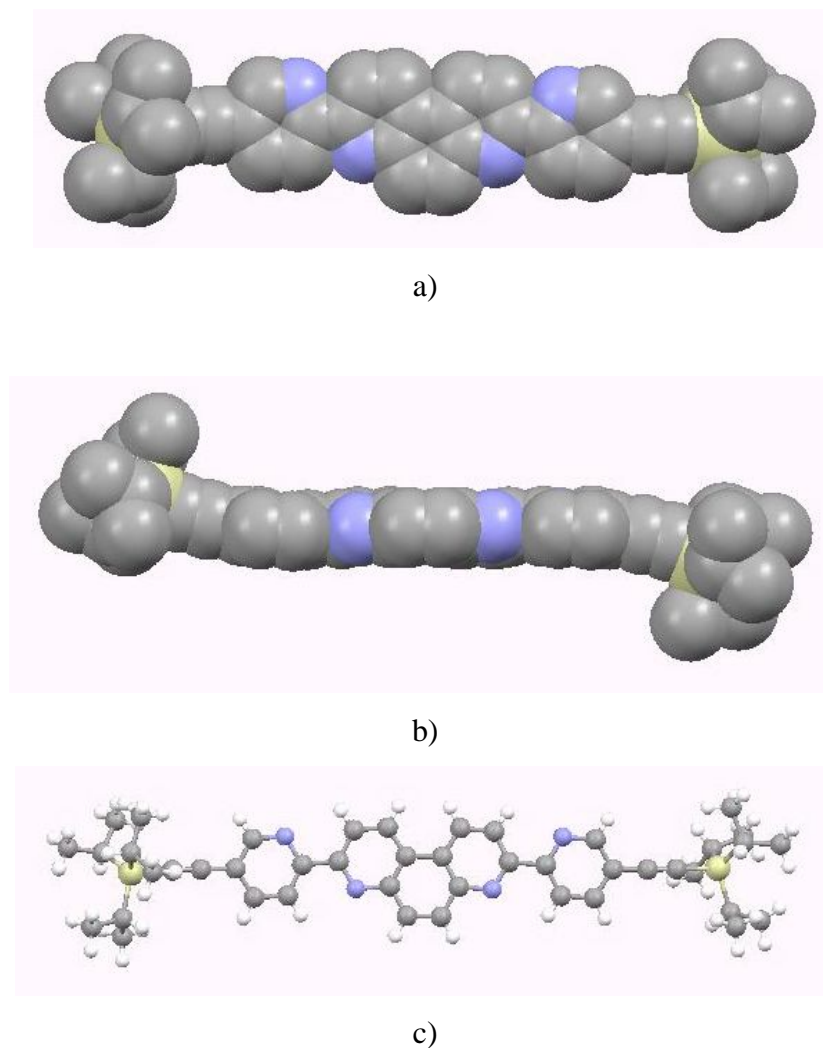
**Figure I.18** : Synthèse du rail **23**.

Le groupement triméthylsilyle a alors été remplacé par un groupement triisopropylsilyle, plus solubilisant dans les solvants du type THF ou dichlorométhane. L'introduction de cette fonction a été réalisée en faisant réagir le composé **11** avec le triisopropylsilylacétylène commercial selon les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. Le composé **24** attendu est obtenu avec rendement de 55%. Celui-ci est effectivement beaucoup plus soluble que son homologue TMS **23** dans les solvants usuels. La déprotection de la triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  est réalisée à l'aide de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) dans le THF avec un rendement de 97% (Figure I.19).



**Figure I.19** : Synthèse du rail acétylénique **25**.

Des cristaux de l'intermédiaire **24** ont été obtenus par diffusion lente d'acétone dans une solution du composé **24** dans du THF. Ces cristaux nous ont permis d'obtenir une structure cristallographique de ce composé (Figure I.20). Elle met notamment en évidence la planéarité du motif bis-bidentate et la possibilité d'une légère distorsion du composé au niveau des triples liaisons C-C. En effet, ce composé offre un angle "Si<sub>1</sub>-C<sub>a</sub>-centroïde (centre de la liaison C<sub>b</sub>-C<sub>c</sub>, cf figure I.19)" de 164° au lieu de 180° s'il était parfaitement linéaire. De même, une légère distorsion est observée au niveau de l'angle "Si<sub>1</sub>-centroïde-Si<sub>2</sub>" (175° au lieu de 180°). Cette distorsion provient en réalité essentiellement du motif bis-bidentate qui offre un angle "C<sub>a</sub>-centroïde-C<sub>d</sub>" de 173°. Cet angle s'explique par le fait que les cycles aromatiques incorporant des hétéroatomes ne sont pas des hexagones parfaitement réguliers. Enfin, cette structure cristallographique nous donne une idée précise de la taille de ces molécules avec une distance Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub> de 24 Å.



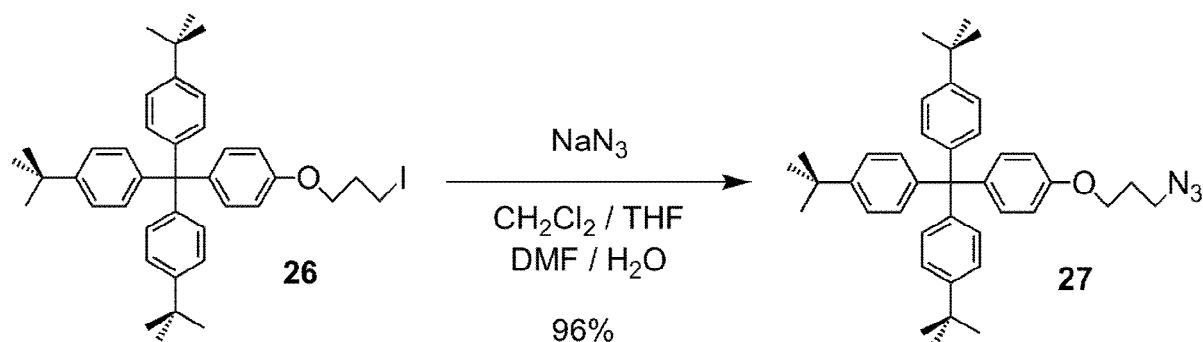
**Figure I.20** : Structure cristallographique du rail **24**; a) vue perpendiculaire au plan de la phénanthroline en modèle CPK; b) vue parallèle au plan de la phénanthroline en modèle CPK; c) vue perpendiculaire au plan de la phénanthroline en modèle "boules et bâtons".

#### 4) Synthèse d'un bouchon comportant une fonction azoture

Le rail acétylénique synthétisé, il nous restait à synthétiser un bouchon comportant une fonction azoture. Ceci est réalisé à partir du bouchon iodé **26** qui a été synthétisé par un ancien chercheur du laboratoire, Jean-Claude Chambron, selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>56</sup> Le composé **26** est alors soumis à l'action d'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  pour donner le composé **27** attendu avec un rendement de 96% (Figure I.21). Ce composé avait déjà été synthétisé auparavant par le groupe de D. A. Leigh selon une autre méthode.<sup>57</sup>

<sup>56</sup> J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4085-4096.

<sup>57</sup> V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2186-2187.



**Figure I.21** : Synthèse du bouchon **27** comportant une fonction azoture.

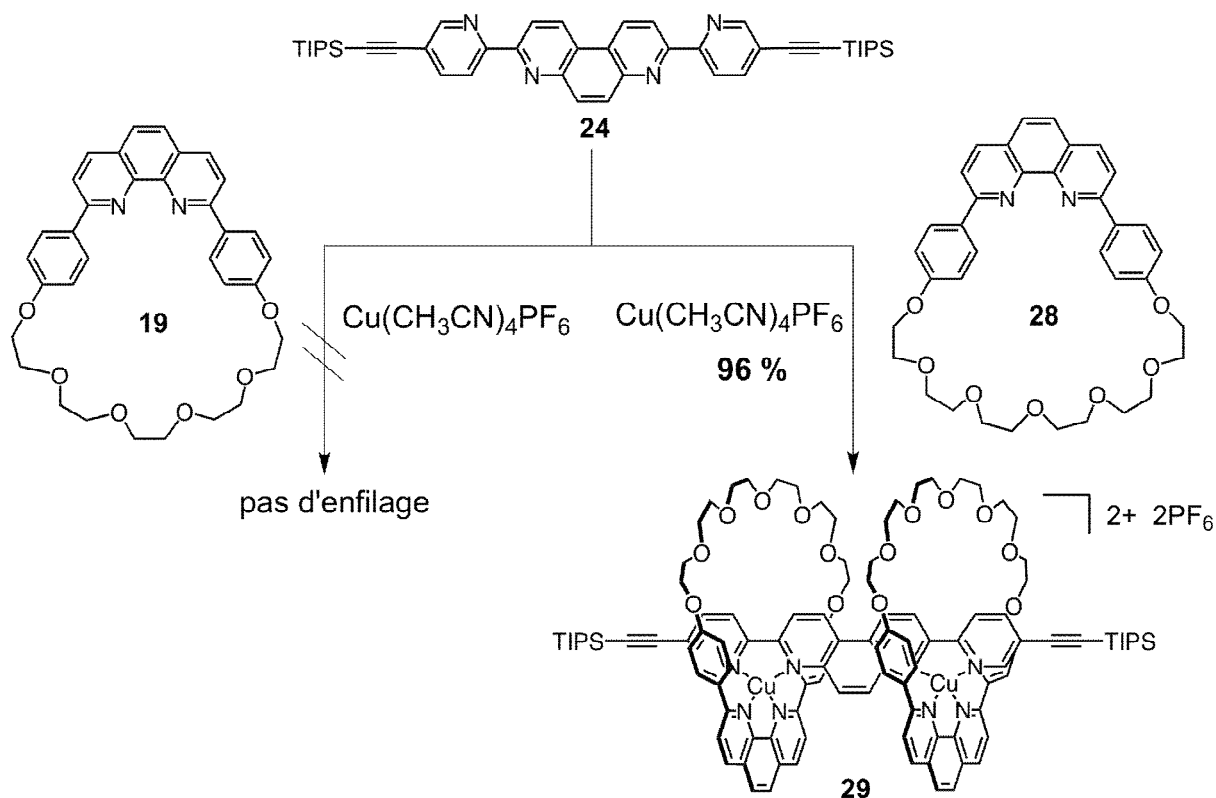
## IV. Tests préliminaires d'enfilage et "bouchonnage"

Le rail acétylénique **25** étant synthétisé, celui-ci a été testé vis-à-vis des réactions d'enfilage et de "bouchonnage". Le précurseur **24**, bien que non réactif vis-à-vis d'une réaction de "click", a également été testé vis-à-vis des réactions d'enfilage.

### 1) Tests d'enfilage du rail **24**

Le rail **24** comportant une fonction TIPS à chaque extrémité a tout d'abord été testé vis-à-vis d'une réaction d'enfilage avec le macrocycle **19** possédant 30 atomes dans son périmètre intérieur. De façon assez surprenante, l'enfilage de ce macrocycle dans le rail TIPS **24** en présence de Cu(I) s'est révélé totalement inefficace, même après chauffage de la réaction à 50°C pendant 3 jours. Ceci peut s'expliquer par la présence des groupements triisopropyles encombrants qui empêchent l'enfilage d'un macrocycle de cette taille. Cette interprétation a été confirmée en choisissant d'enfiler le macrocycle **28** comportant une cavité légèrement plus grande avec 33 atomes dans son périmètre intérieur. Il a été synthétisé par une ancienne doctorante du laboratoire, Aude Livoreil, selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>58</sup> Le choix de ce macrocycle a permis l'obtention du [3]pseudorotaxane **29** avec un rendement de 96% à température ambiante (Figure I.22). Ce [3]pseudorotaxane a été caractérisé par spectrométrie de masse, spectroscopie RMN et radiocristallographie.

<sup>58</sup> A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12114-12124.



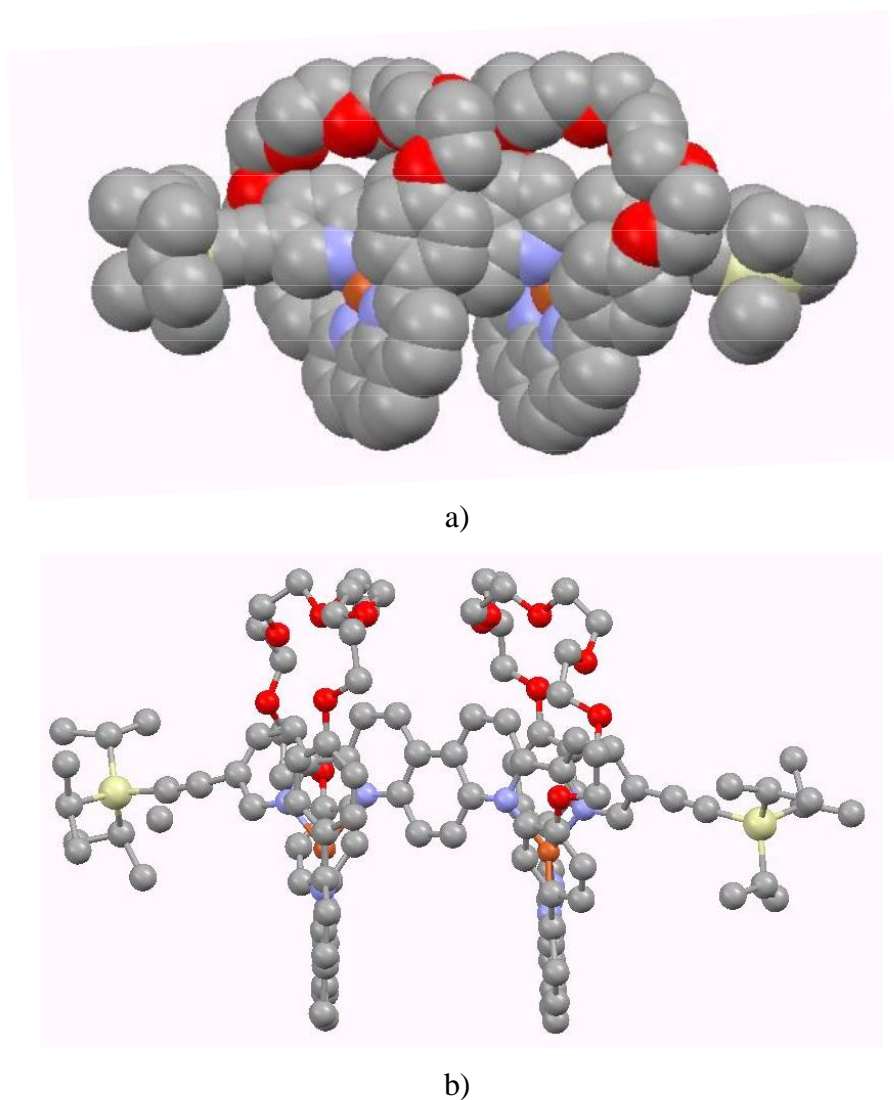
**Figure I.22 :** Tests d'enfilage du rail TIPS 24 avec deux macrocycles de tailles différentes.

Des monocristaux du [3]pseudorotaxane **29** ont été obtenus par diffusion lente de diisopropyléther dans une solution du composé **29** dans l'acétone. Ceux-ci ont été envoyés au Centre de Nanoscience à l'Université de Jyväskylä en Finlande dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Kari Rissanen. Une structure aux rayons X du [3]pseudorotaxane **29** a ainsi pu être obtenue (Figure I.23). Elle confirme le fait que les deux ions cuivre(I) se situent du même côté du rail, comme cela avait été anticipé. Elle met aussi en évidence une géométrie de coordination du cuivre(I) tétraédrique fortement distordue, avec des angles N-Cu-N compris entre 80 et 139°. Les deux angles entre les phénanthrolines des macrocycles et la 4,7-phénanthroline du rail sont de 51,4° et 52,3° (au lieu de 90° si le tétraèdre était régulier). L'empilement  $\pi$  entre les phényles des macrocycles et les parties aromatiques du rail explique cette géométrie tétraédrique distordue autour du cuivre(I). En effet, cette distorsion a déjà été observée dans plusieurs structures cristallographiques de caténanes, de nœuds ou de pseudorotaxanes réalisés au laboratoire.<sup>59</sup> Le rail n'est pas parfaitement linéaire mais offre un

<sup>59</sup> a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. Guilhem, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6250-6254; b) C.O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A. K. Khemiss, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 661-663; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1154-1156; d) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1432-1439; e) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11013-11022.

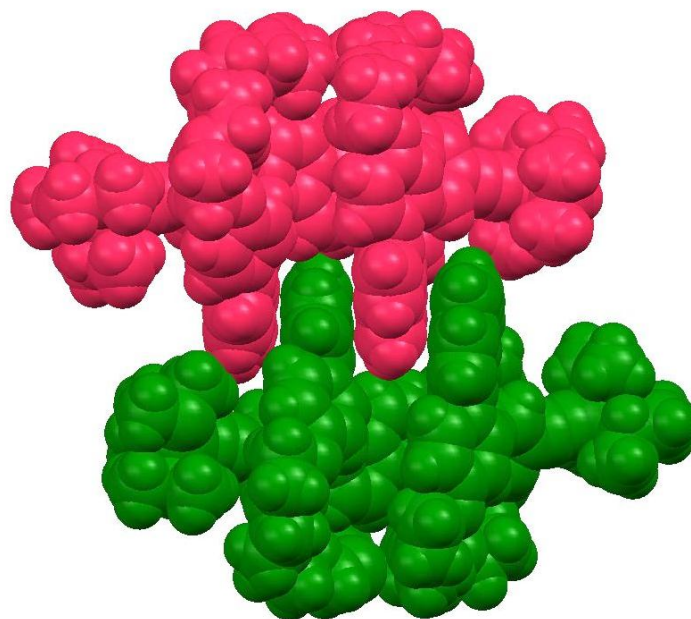


angle entre son centroïde et les deux siliciums de  $164^\circ$ , confirmant ainsi la possibilité de distorsion du rail.



**Figure I.23** : Structure cristallographique du [3]pseudorotaxane **29**; a) modèle CPK; b) modèle boules et bâtons; par souci de clarté, les atomes d'hydrogène, les molécules de solvants et les contre-ions  $PF_6^-$  ont été volontairement omis.

La distance entre les deux ions Cu(I) est de  $7,8 \text{ \AA}$ , ce qui dispose les phénanthrolines des deux macrocycles de façon à ce qu'il ne puisse pas y avoir d'empilement  $\pi$  entre elles de manière intramoléculaire. En revanche, cet espacement est optimal pour l'insertion d'une phénanthroline d'un autre [3]pseudorotaxane **29**. Par conséquent, ce pseudorotaxane existe dans le réseau cristallin sous forme de dimères assemblés par empilement  $\pi$  (Figure I.24).



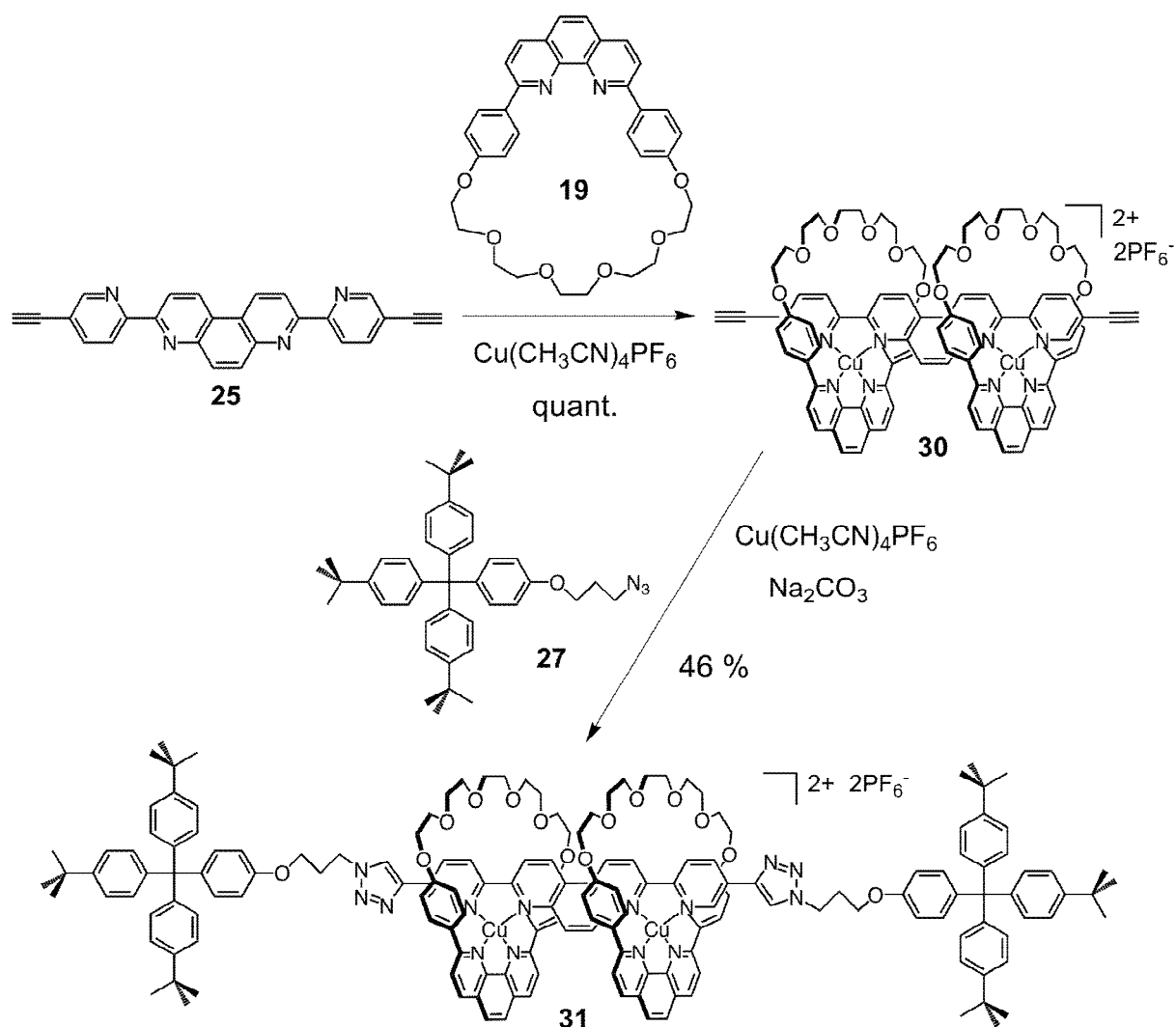
**Figure I.24** : Structure dimérique présentée par le [3]pseudorotaxane **29** dans le réseau cristallin.

## 2) Enfilage et "bouchonnage" du rail **25**

Le dernier test à réaliser avant d'envisager la synthèse de systèmes plus complexes est la réaction de "bouchonnage" par réaction de "click" du rail **25** comportant une fonction acétylène vrai enfilé dans un macrocycle. La première étape de ce test est l'enfilage du rail dans le macrocycle **19**. Cette réaction permet d'obtenir le [3]pseudorotaxane **30** avec un rendement quantitatif. Ce [3]pseudorotaxane est ensuite mis à réagir avec le bouchon **27** en présence d'une quantité catalytique de Cu(I) et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ce qui permet d'obtenir le [3]rotaxane **31** avec un rendement de 46% (Figure I.25). Ce bon rendement pour une réaction de double "bouchonnage" permet à présent d'envisager la synthèse de systèmes plus compliqués. En outre, ce rendement est quasiment identique à celui qui a été obtenu au laboratoire pour le [3]rotaxane porphyrinique présenté en introduction.<sup>60</sup>

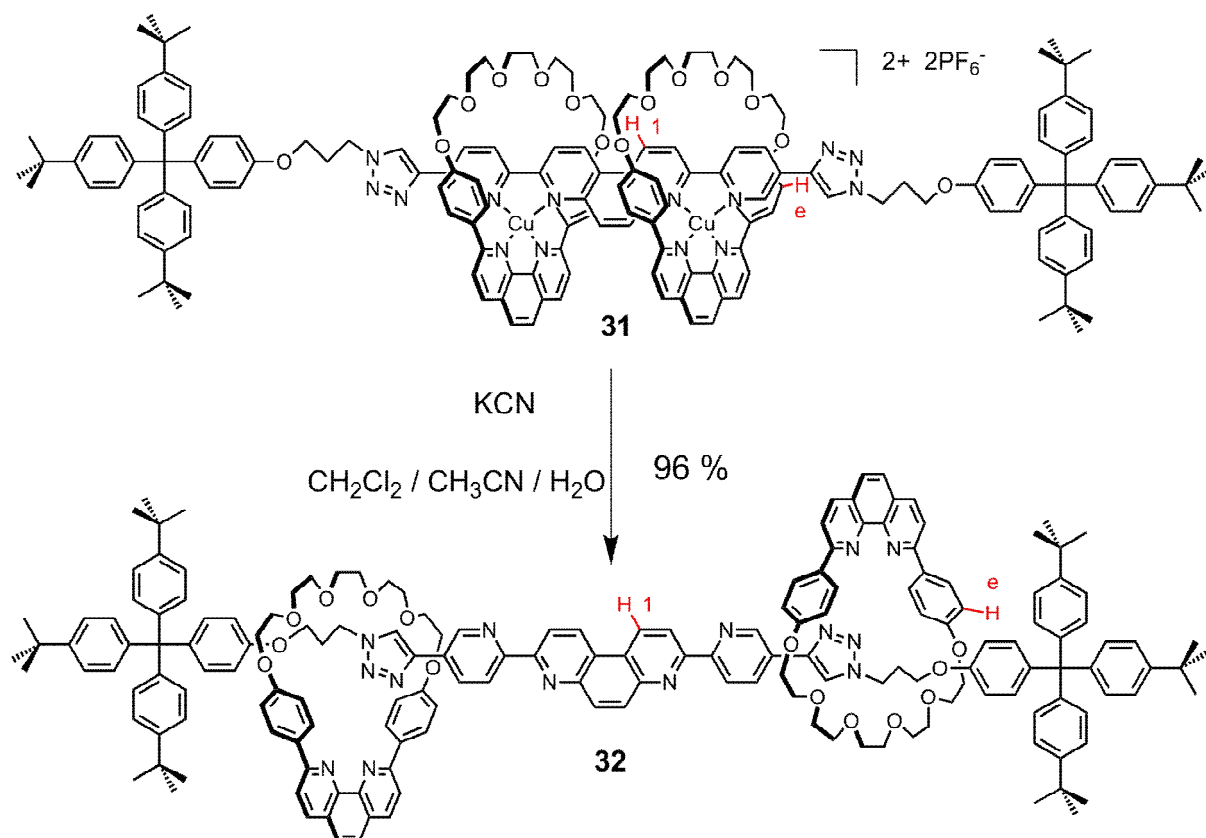
---

<sup>60</sup> J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5609-5620.



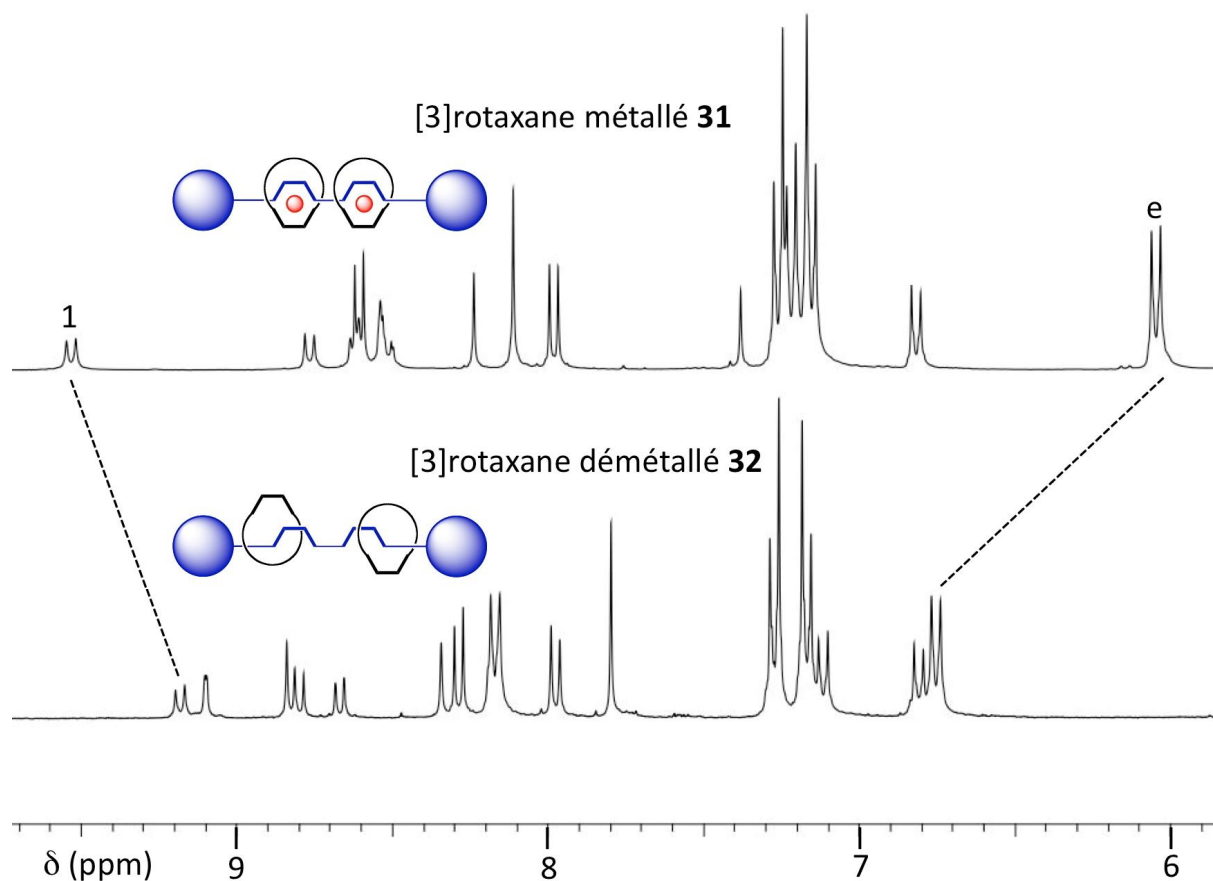
**Figure I.25 :** Enfilage du rail acétylénique 25 puis bouchonnage du [3]pseudorotaxane 30 par réaction de "click".

En outre, afin de prouver définitivement le caractère enfilé du [3]rotaxane 31, celui-ci a été démétallé à l'aide de cyanure de potassium selon une procédure usuellement utilisée au laboratoire.<sup>21</sup> Ceci a permis d'obtenir le rotaxane démétallé 32 avec un rendement de 96% (Figure I.26). Ces deux rotaxanes ont été caractérisés par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN.



**Figure I.26 :** Démétallation du [3]rotaxane **31**.

Parmi les déplacements de signaux observés lors de la démétallation, nous pouvons mentionner ceux des protons H-1 appartenant au rail et H-e appartenant au macrocycle (cf figure I.26). Lorsque le rotaxane est métallé, le proton H-1 possède un déplacement chimique de 9,49 ppm, ce qui est particulièrement élevé pour un motif 4,7-phénanthroline. Ceci est dû à la coordination du Cu(I). Lorsque le rotaxane est démétallé, ce déplacement chimique passe à 9,16 ppm, valeur proche de celle du rail sans anneau. Le déplacement chimique du proton H-e est de 6,00 ppm. Cette valeur, particulièrement faible, provient de l'encastrement du rail à l'intérieur du macrocycle, induisant ainsi blindage particulier de ce proton par un effet de courant de cycle. Ce déplacement chimique revient à une valeur plus élevée de 6,72 ppm lorsque le rotaxane est démétallé, l'effet d'encastrement ayant disparu en l'absence de Cu(I).



**Figure I.27** : Comparaison des spectres RMN du proton des [3]rotaxanes **31** et **32**.

En conclusion de cette partie, nous avons synthétisé un nouveau rail permettant la synthèse de rotaxanes de manière efficace. La synthèse de ce rail, qui inclut 7 étapes avec un rendement global de 30%, a été optimisée par rapport à la première génération de rail "bouchonnable" qui avait été synthétisé par Christian Tock et qui incluait 15 étapes avec un rendement global de 3%. Ce nouveau rail permet d'envisager la synthèse de nouveaux systèmes plus élaborés.



# Chapitre 2 : synthèse et propriétés de nouveaux [4]rotaxanes cycliques

Après avoir synthétisé un nouveau rail capable d'être enfilé et bouchonné efficacement, nous avons pu envisager la synthèse de systèmes plus complexes.

## I. Introduction

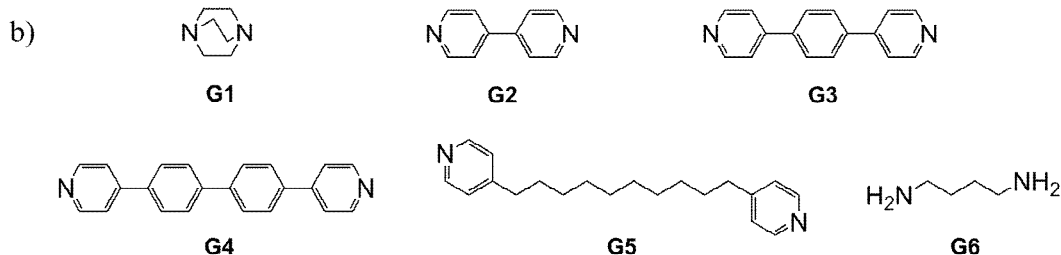
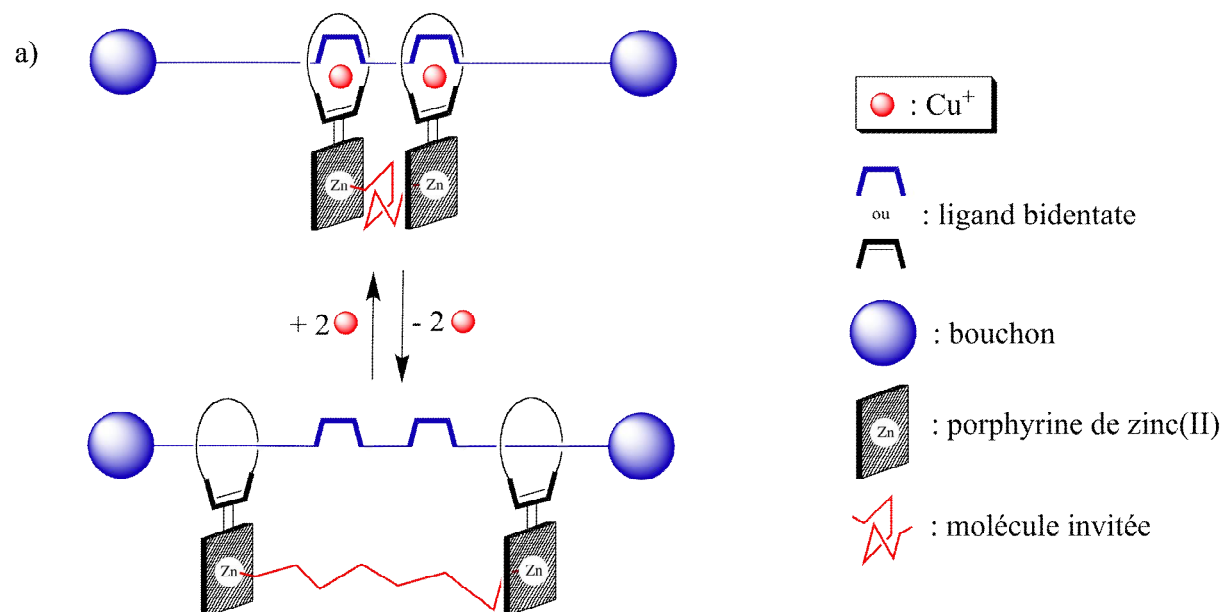
### 1) La première génération de récepteur

Ainsi qu'il a été mentionné dans l'introduction, la première génération de récepteur porphyrinique synthétisé au laboratoire est un [3]rotaxane comportant un rail et deux macrocycles porphyriniques.<sup>61</sup> Celui-ci est capable de lier des substrats bidentates entre ses deux porphyrines de zinc(II) de manière efficace. Cette aptitude est cependant modulée par la présence ou non de cuivre(I) au sein du système. Ceci se reflète au niveau de la constante d'association entre le substrat et le rotaxane. Plusieurs substrats ont été testés et tous ont mené à une coordination forte entre les deux porphyrines de zinc(II) (Figure II.1.a). Cependant, lorsque le système est métallé, la distance entre les deux porphyrines est imposée de manière très approchée par l'ion métallique (environ 8 Å entre les deux Cu(I)), ce qui préorganise le système de façon à lier de façon efficace les plus petits substrats comme **G2** ou **G3**, mais force les plus grands substrats comme **G5** à déformer de manière importante le système pour pouvoir s'y insérer (Figure II.1.b). En revanche, lorsque le système est démétallé, les deux macrocycles sont libres de se déplacer le long du rail et la distance entre les porphyrines est imposée par le substrat, affaiblissant ainsi la constante d'association pour les plus petits substrats et augmentant la constante d'association pour les plus grands substrats qui peuvent alors disposer les deux porphyrines de façon optimale. A titre d'exemple, lorsque le système possédant du cuivre(I) est démétallé (le zinc(II) reste présent dans les porphyrines), la

---

<sup>61</sup> a) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4592-4593; b) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5609-5620.

constante d'association de **G2** diminue de presque un ordre de grandeur, tandis que celle de **G5** (substrat environ deux fois plus long dans sa conformation la plus étendue) augmente de façon significative.



c)

Substrats	Distance N-N en Å du substrat en conformation étendue (d'après les modèles CPK)	Rotaxane métallé log K	Rotaxane démétallé log K
<b>G1</b>	2,6	6,3 ± 0,1	6,3 ± 0,1
<b>G2</b>	7,2	6,8 ± 0,2	6,0 ± 0,2
<b>G3</b>	11,6	7,5 ± 0,4	7,0 ± 0,3
<b>G4</b>	15,9	7,0 ± 0,2	7,0 ± 0,3
<b>G5</b>	18	6,8 ± 0,2	7,5 ± 0,2

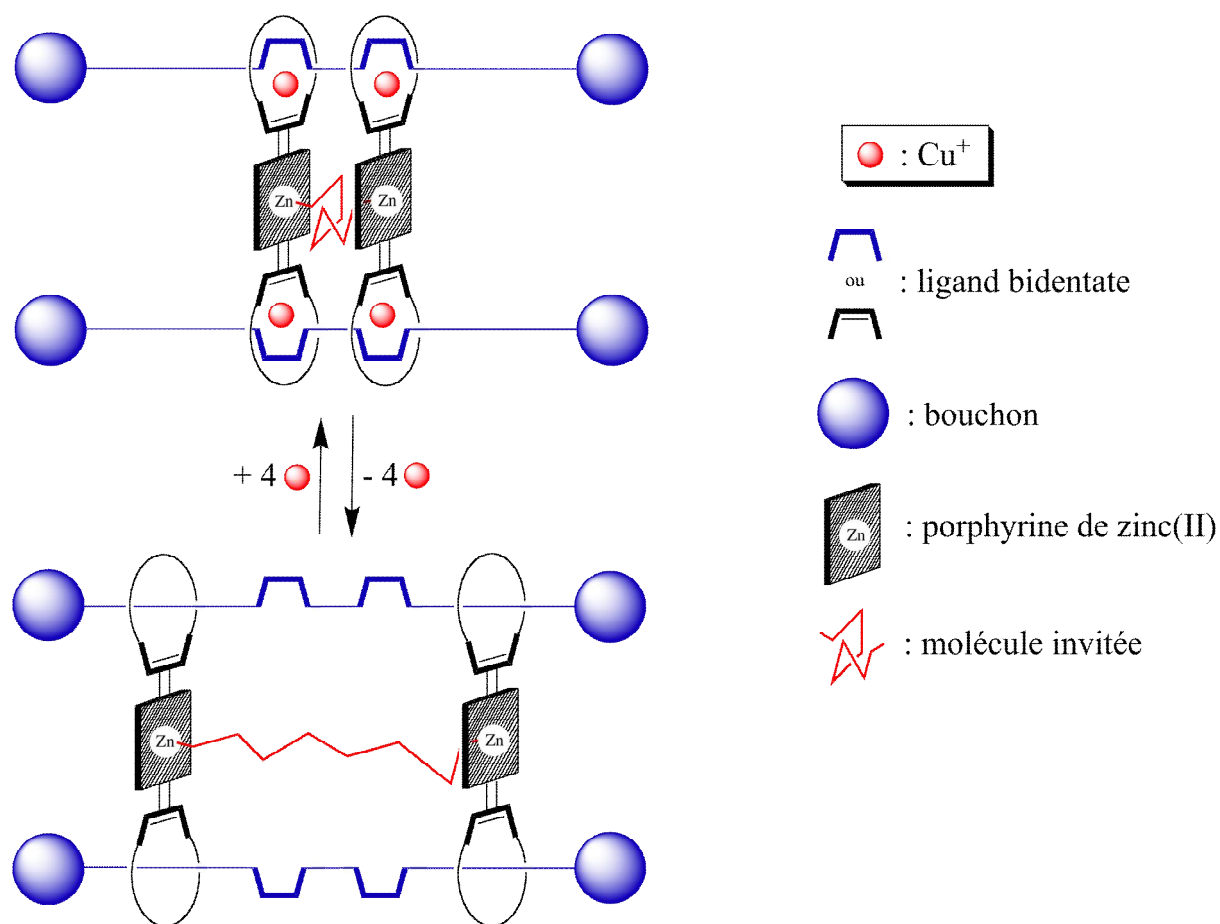
**Figure II.1** : La première génération de récepteur; a) principe de fonctionnement; b) substrats ayant été testés; c) constantes d'association obtenues avec les substrats **G1** à **G5**.



Cependant, bien que la constante d'association puisse être modulée de façon significative, il n'existe pas réellement de sélectivité entre les différents substrats, tous étant complexés de manière efficace ( $\log K > 6$ ), que ce soit avec le système métallé ou avec le système démétallé. Le fait que le système métallé puisse complexer de longs substrats tels que **G4** ou **G5** malgré la courte distance Cu-Cu (environ 8 Å) semble indiquer une forte distorsion de la sphère de coordination du Cu(I), ce qui permet un éloignement des porphyrines. En particulier, il semblerait que les porphyrines puissent s'écarter de façon significative pour permettre la complexation des plus grands substrats. Une idée pour améliorer la sélectivité serait de rigidifier l'édifice en utilisant un bis-macrocycle porphyrinique plutôt qu'un macrocycle simple.

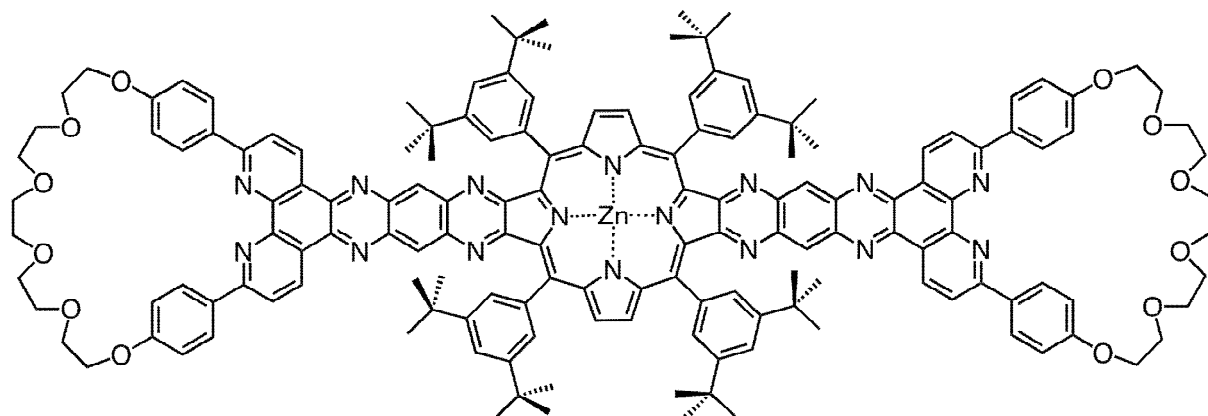
## 2) La deuxième génération de récepteur envisagée

Le principe de fonctionnement de cette deuxième génération de récepteur serait exactement le même que celui qui a été décrit précédemment pour le [3]rotaxane (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Principe de fonctionnement de la deuxième génération de récepteur envisagée.

Le bis-macrocycle envisagé (Figure II.3) a été synthétisé en 17 étapes. Cette synthèse a été mise au point par Julien Frey lors de son doctorat, et optimisée par Fabien Durola lors de son stage post-doctoral.



**33**

**Figure II.3** : Structure chimique du bis-macrocycle porphyrinique **33** synthétisé par Julien Frey et Fabien Durola.

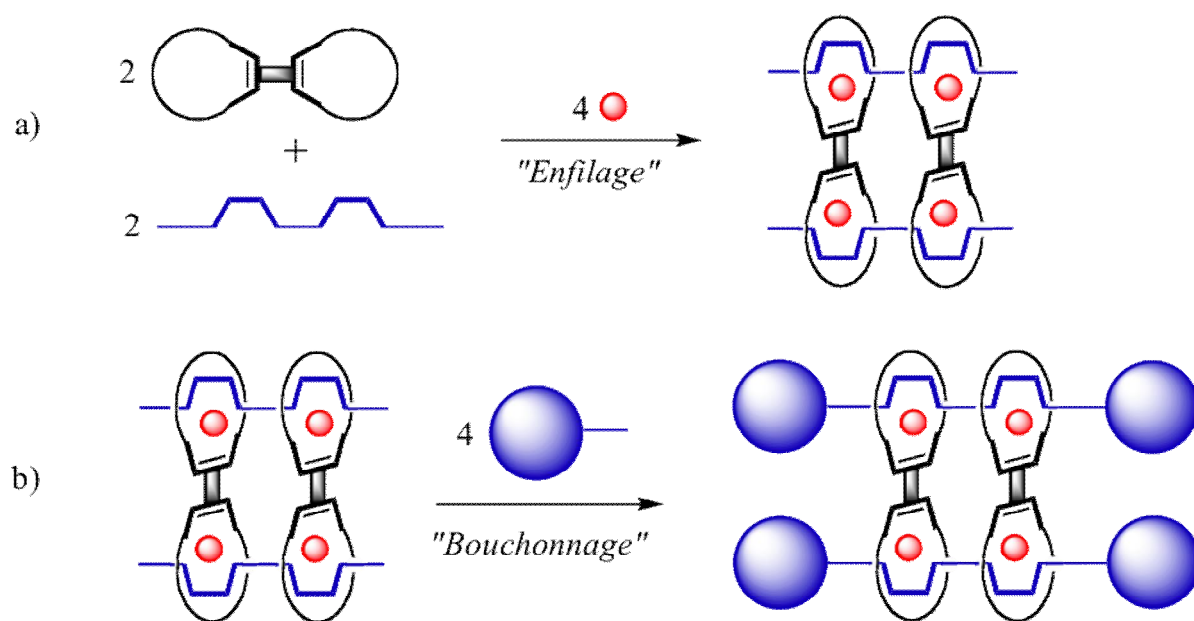
Ce bis-macrocycle **33** est constitué de deux phénanthrolines reliées entre elles par un pont aromatique relativement rigide contenant lui-même une porphyrine de zinc(II). Le fait que les deux porphyrines soient doublement liées aux rails devraient permettre de minimiser la distorsion observée avec le [3]rotaxane et augmenter ainsi la sélectivité vis-à-vis des substrats.

Cependant, avant d'envisager la synthèse d'un tel édifice, il a été décidé de tenter la synthèse d'un [4]rotaxane modèle sans porphyrine qui utiliserait un bis-macrocycle sans porphyrine moins difficile à synthétiser que le bis-macrocycle **33**.

## II. Synthèse et étude d'un [4]rotaxane modèle

### 1) Stratégie de synthèse envisagée

Les synthèses de [4]rotaxanes cycliques sont très peu décrites dans la littérature. Seuls deux [4]rotaxanes cycliques comprenant deux bis-macrocycles et deux axes ont été synthétisés en 2005 par le groupe de J.F. Stoddart<sup>62</sup> et en 2010 par le groupe de J. Wu.<sup>63</sup> Leurs stratégies de synthèse se fondent sur une préorganisation de fragments organiques acycliques par interactions ion-dipôle, puis sur une fermeture de cycles. Cependant, nous avons envisagé une stratégie de synthèse différente qui est fondée sur une réaction d'"enfilage" à l'aide de cuivre(I) puis sur le "bouchonnage" par réaction de "click" comme décrit dans le chapitre précédent (Figure II.4).



**Figure II.4** : Stratégie de synthèse d'un [4]rotaxane; a) réaction d'"enfilage"; b) réaction de "bouchonnage".

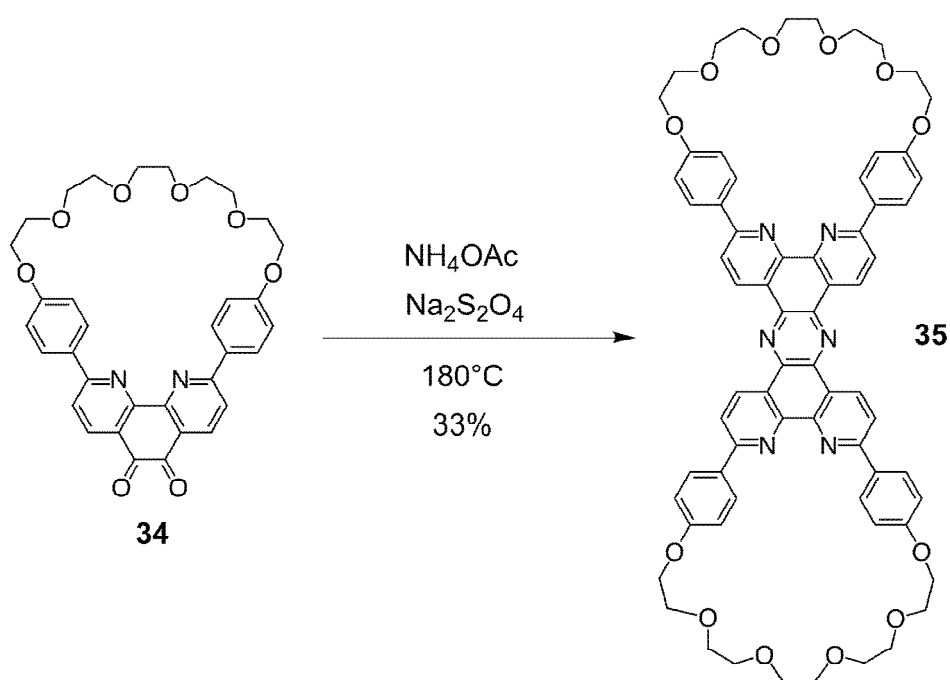
<sup>62</sup> F. Aricó, T. Chang, S. J. Cantrill, S. I. Khan, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4655-4666.

<sup>63</sup> J. Yin, S. Dasgupta, J. Wu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1712-1715.

## 2) Synthèse d'un [4]rotaxane sans porphyrine

### a. Synthèse du bis-macrocycle

Le rail utilisé pour la synthèse de ce [4]rotaxane est celui qui a été décrit dans le chapitre précédent (rail **25**). Le bis-macrocycle utilisé est un composé dont la synthèse a été développée au laboratoire.<sup>64</sup> Nous avons dans un premier temps synthétisé ce bis-macrocycle à partir d'un précurseur synthétisé par Julien Frey. Cette synthèse est réalisée par homocondensation du macrocycle **34** à l'aide d'acétate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OAc}$  et de dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  avec un rendement de 33% (Figure II.5).



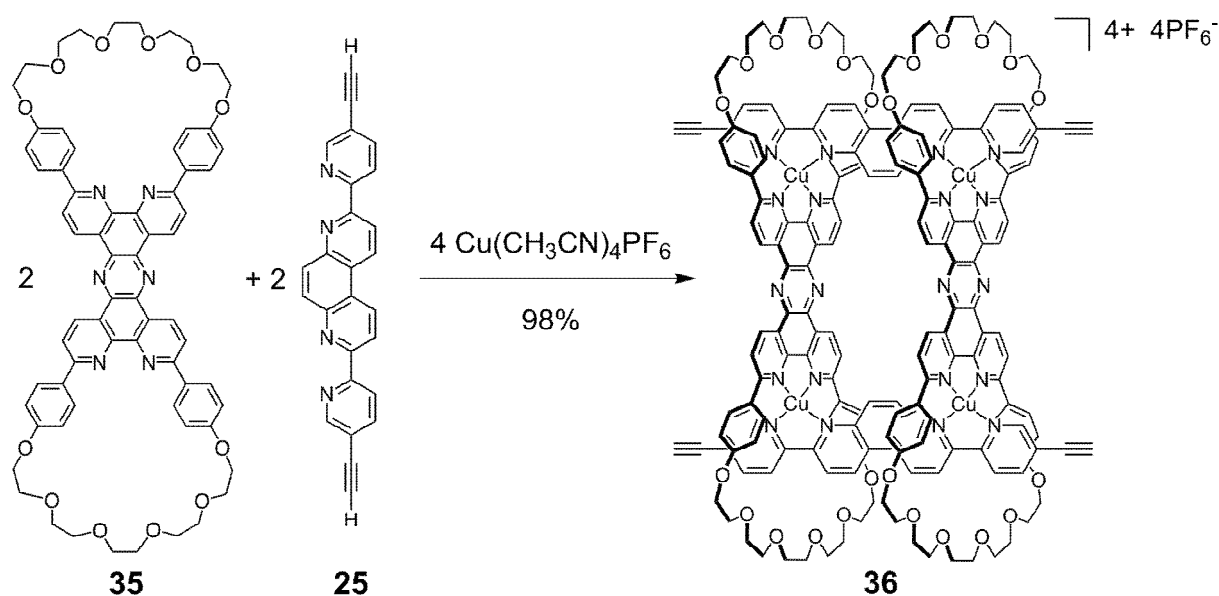
**Figure II.5** : Synthèse du bis-macrocycle **35**.

Ce macrocycle, synthétisé en 10 étapes au total, a la particularité d'être extrêmement peu soluble dans les solvants organiques usuels. Sa caractérisation en spectroscopie RMN passe donc par sa protonation à l'aide d'acide trifluoroacétique deutéré qui permet sa solubilisation dans des solvants comme le chloroforme.

### b. Réaction d'enfilage

<sup>64</sup> J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7584-7594.

De façon très surprenante, l'ajout d'une solution de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  sur une suspension de bis-macrocycle **35** ne permet pas la solubilisation de ce composé, bien qu'un changement de couleur du jaune à l'orange soit observé. Cette particularité a bien sûr une conséquence sur la stratégie d'enfilage de ce composé avec le rail **25**, lui-même peu soluble dans les solvants organiques usuels. Plutôt que de canuler une suspension de rail **25** ou de bis-macrocycle **35** complexé au cuivre(I) l'une dans l'autre au risque de perdre une partie de produit, nous avons décidé de mélanger le rail **25** et le bis-macrocycle **35** avec du dichlorométhane et d'y canuler une solution de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  dans l'acétonitrile. Cette technique a déjà été utilisée au laboratoire pour la synthèse d'un [4]pseudorotaxane similaire.<sup>65</sup> Après 3 jours d'agitation, le [4]pseudorotaxane **36** a été obtenu avec un rendement de 98% (Figure II.6).



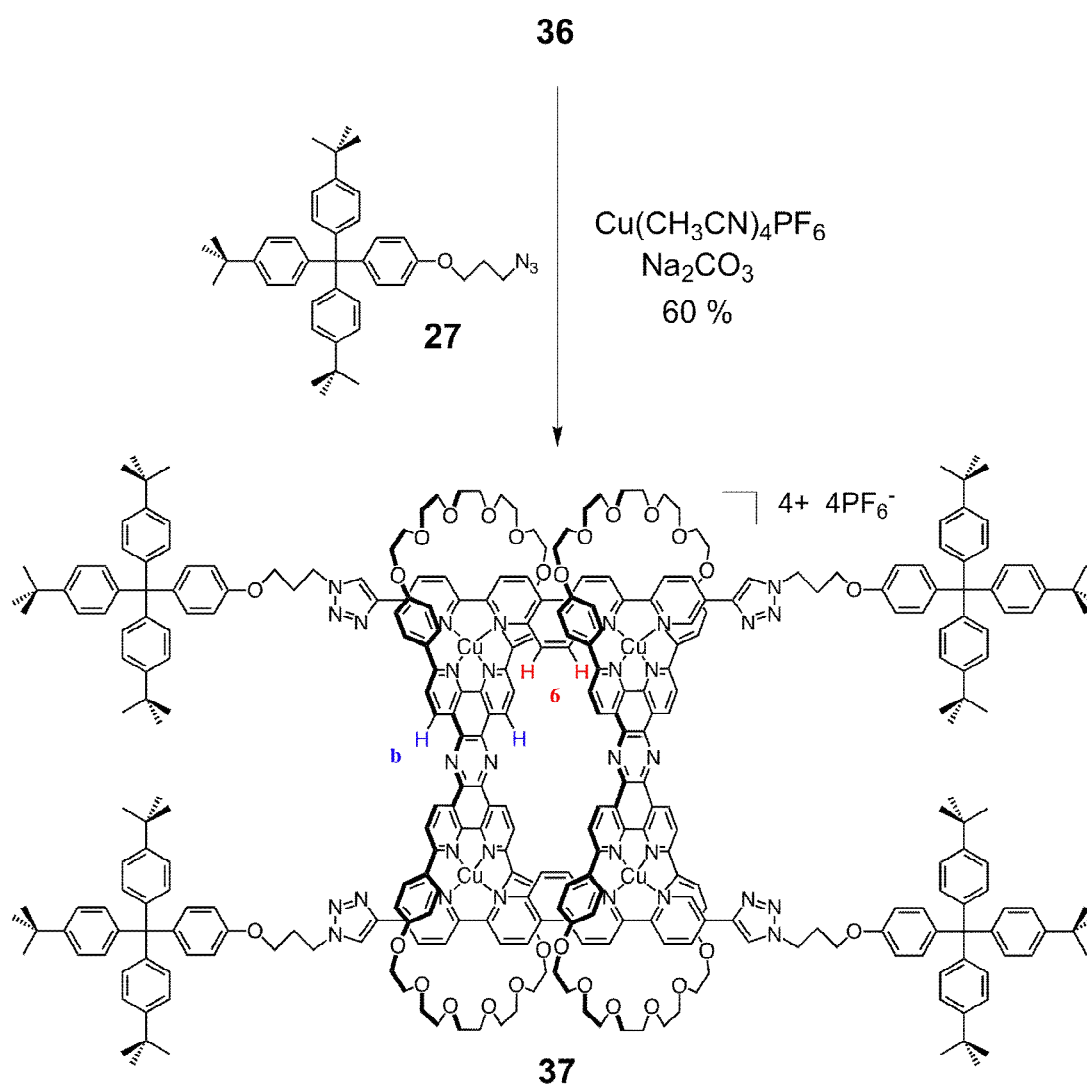
**Figure II.6 :** Synthèse du [4]pseudorotaxane **36**.

### c. Réaction de "bouchonnage"

La réaction de "bouchonnage" a été réalisée selon les conditions décrites dans le premier chapitre, avec  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  comme catalyseur et le composé **27** comme bouchon. Cette réaction a permis d'obtenir le [4]rotaxane cyclique **37** avec un rendement de 60% (Figure II.7). Ce très bon rendement pour une réaction de "tétra-bouchonnage" (meilleur que le double "bouchonnage" du premier [3]rotaxane **31**) peut s'expliquer par la relative stabilité du [4]pseudorotaxane **36** par rapport au [3]pseudorotaxane **30** grâce à une plus grande force

<sup>65</sup> J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, E. Sakellariou, J.-P. Sauvage, C. Tock, *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 1386-1389.

de cohésion entre les différentes parties de l'édifice (le bis-macrocycle doit se décoordonner deux fois de l'édifice pour pouvoir se désenfiler entièrement). Ce [4]rotaxane **37** a été caractérisé par spectroscopie RMN ainsi que par spectrométrie de masse. La DOSY nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion de cette espèce dans le dichlorométhane deutéré  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  :  $263 \pm 3 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le succès de la réaction de "bouchonnage" a permis d'envisager la synthèse du [4]rotaxane porphyrinique décrit précédemment. Mais le composé **37** a d'abord été étudié pour ses propriétés de récepteur et ses propriétés de coordination.



**Figure II.7 :** Synthèse du [4]rotaxane **37**.

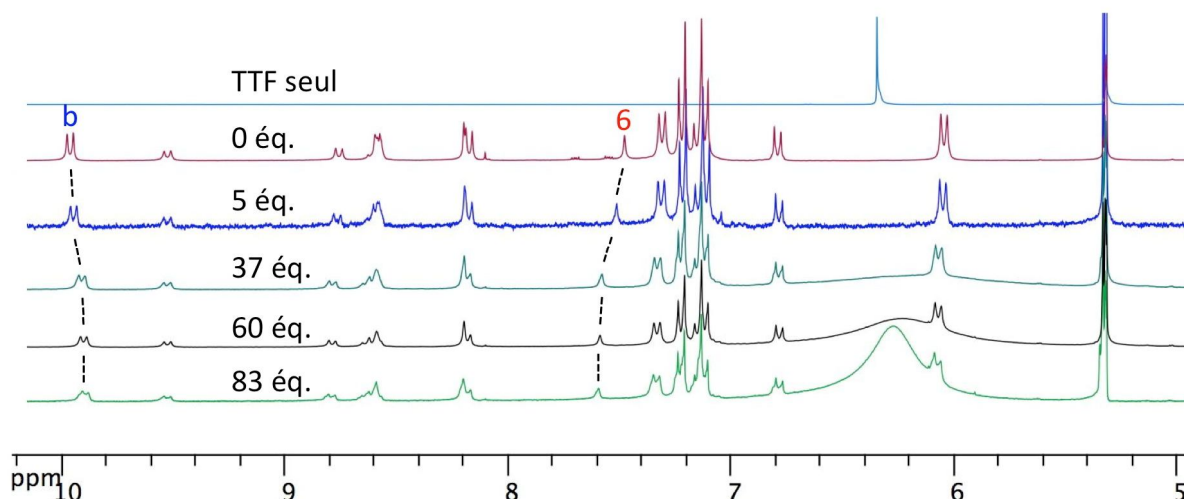
### 3) Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane modèle

Le [4]rotaxane **37** possédant deux espaceurs aromatiques (des pyrazines) entre les phénanthrolines relativement électrodéficients, il a été envisagé d'y intercaler un composé riche en électrons par empilement  $\pi$ . Les composés ayant été envisagés sont le tétrathiafulvalène (**TTF**) et un analogue étendu du TTF (**ex-TTF**). Cette intercalation potentielle a été étudiée par spectroscopie RMN du proton.

#### *a. Etude du TTF*

L'ajout d'un équivalent de **TTF** dans une solution comprenant 4 mg de [4]rotaxane **37** dans 0,5 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  déplace légèrement certains signaux du [4]rotaxane mais surtout, le signal du **TTF** reste invisible. L'ajout de plusieurs équivalents de **TTF** continue à déplacer certains signaux du [4]rotaxanes sans faire apparaître celui du **TTF** jusqu'à l'ajout de 37 équivalents où l'on voit apparaître une bosse très aplatie légèrement plus blindée que le **TTF** libre. Cette bosse s'agrandit et s'affine progressivement lorsque 60 puis 83 équivalents (par rapport au rotaxane **37**) sont additionnés. Cette observation semble indiquer que nous nous trouvons en présence d'au moins deux types de **TTF** en équilibre, l'un libre, l'autre vraisemblablement intercalé à l'intérieur au [4]rotaxane **37**. Cette dernière espèce engendrerait un fort blindage des protons du **TTF** (situé dans le cône de blindage des aromatiques), ce qui pourrait expliquer que la moyenne des signaux du **TTF** libre et du **TTF** complexé soit une bosse largement aplatie (et donc invisible au début de la titration).

Une autre observation semble corroborer cette hypothèse : le signal du proton du rotaxane subissant le plus grand changement de déplacement chimique ( $\Delta\delta = 0,12$  ppm) lors de la titration est celui du proton 6 (cf figure II.7 pour la numérotation), proton qui pointe vers l'intérieur de la cavité. Cela suggère la présence d'une molécule invitée à l'intérieur de cette cavité. De façon plus anecdotique, le signal d'un autre proton relativement perturbé ( $\Delta\delta = 0,07$  ppm) est celui du proton b. Cette dernière perturbation indique que le **TTF** vient se placer à proximité de ce proton, mais n'indique cependant pas la position interne ou externe de celui-ci, contrairement à la perturbation du proton 6.



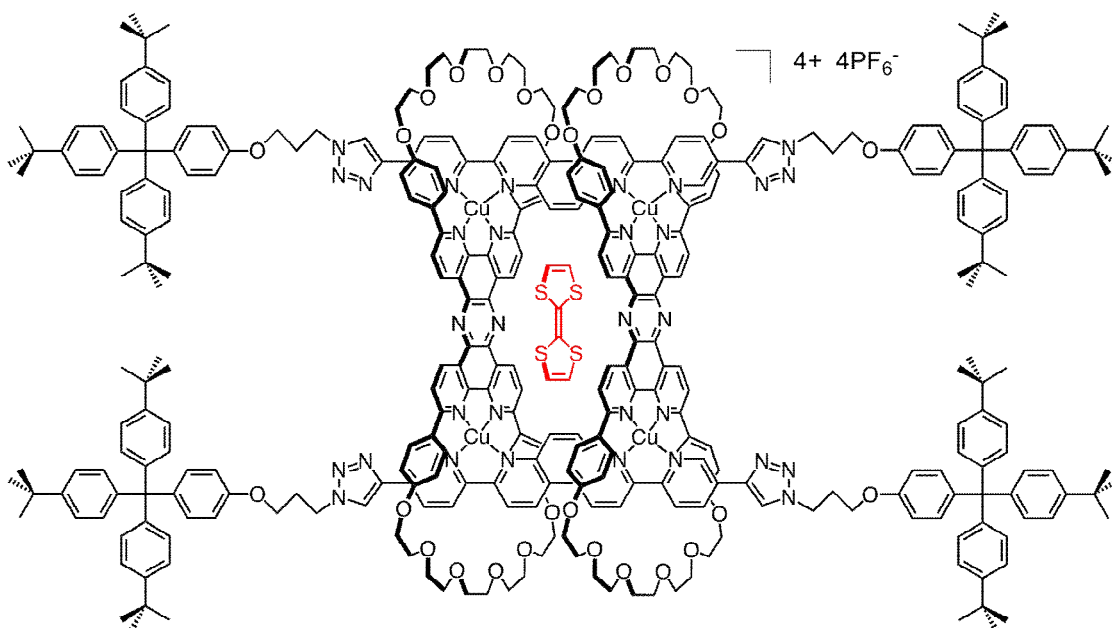
**Figure II.8** : Evolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  du [4]rotaxane **37** en présence de **TTF**;  $n$  éq. indique le nombre d'équivalents de **TTF** ajoutés par rapport au rotaxane.

La structure cristallographique du [4]pseudorotaxane obtenu au laboratoire avec le même bis-macrocycle et un rail analogue (Figure 25) révèle que la distance entre les deux plans définis par les bis-macrocycles est de  $7,2 \text{ \AA}$ ,<sup>66</sup> ce qui ne permet pas d'envisager la formation d'un dimère de **TTF** à l'intérieur de la cavité comme cela a pu être observé avec un système différent par le groupe de M. Fujita.<sup>67</sup> Afin d'expliquer le fort blindage du **TTF** complexé déduit du signal très aplati observé en RMN  $^1\text{H}$ , il est envisageable que celui-ci soit disposé le long des bis-macrocycles (Figure II.9). En effet, cette disposition place les protons du **TTF** juste au-dessus des cycles aromatiques des phénanthrolines des bis-macrocycles, c'est-à-dire dans leurs cônes de blindage. Cette disposition possède également l'avantage de maximiser les interactions entre le **TTF** et les deux ponts aromatiques.

<sup>66</sup> J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11013-11022.

<sup>67</sup> M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456-13457.





**Figure II.9 :** Structure chimique probable du complexe entre le [4]rotaxane **37** et le **TTF**.

Nous avons estimé la constante d'association de cette complexation par la méthode de Benesi-Hildebrand appliquée à la RMN.<sup>68</sup> Cette méthode permet d'obtenir une constante d'association  $K_a$  grâce aux changements de déplacement chimique des différentes espèces en présence en fonction de la concentration en molécule invitée. En effet, si l'on considère l'équilibre suivant :



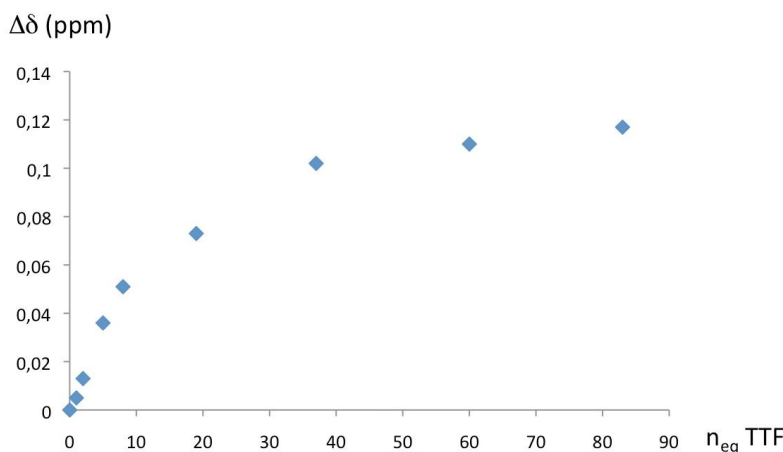
H étant la molécule hôte (en l'occurrence le rotaxane **37**), G la molécule invitée (en l'occurrence le **TTF**) et H.G le complexe formé par ces deux composés, la constante d'association  $K_a$  peut être déterminée grâce à l'équation :

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{K_a \Delta\delta_{\max} \cdot [G]_0} + \frac{1}{\Delta\delta_{\max}}$$

$\Delta\delta$  étant la différence de déplacement chimique entre le signal de la molécule hôte observé après avoir ajouté n équivalents de molécule invitée et le signal de la molécule hôte seule (Figure II.10),  $\Delta\delta_{\max}$  cette différence de déplacement chimique lorsque la molécule hôte est totalement complexée et  $[G]_0$  la concentration de molécule invitée totale. Cette équation n'est valable que pour des concentrations en molécules invitées bien supérieures à la concentration en molécules hôtes. En traçant  $\frac{1}{\Delta\delta}$  en fonction de  $\frac{1}{[G]_0}$ , nous obtenons une droite ayant pour

<sup>68</sup> a) R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley, N. C. J. Li, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2190-2194; b) M. W. Hanna, A. L. Ashbaugh, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 811-816; c) L. Fielding, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6151-6170.

ordonnée à l'origine la valeur de  $\frac{1}{\Delta\delta_{\max}}$  et pour pente  $\frac{1}{K_a \Delta\delta_{\max}}$ . Ces deux valeurs nous permettent d'obtenir une valeur de  $K_a$  et de  $\Delta\delta_{\max}$ . En appliquant ce calcul au déplacement chimique du proton du rotaxane **37** le plus fortement perturbé, à savoir celui du proton 6, nous obtenons une valeur de la constante d'association :  $K_a = 115 \pm 20 \text{ M}^{-1}$ . A titre de comparaison, l'intercalation de **TTF** au sein d'un cyclophane tétracationique cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) CBPQT<sup>4+</sup> (également nommé "blue box") dans l'acétone à 294K possède une constante d'association de  $2600 \text{ M}^{-1}$ .<sup>69</sup> La constante d'association observée pour notre système, bien que non négligeable, n'est donc pas très élevée. De même, nous obtenons une valeur de la différence de déplacement chimique maximale du proton 6 :  $\Delta\delta_{\max} = 0,13 \text{ ppm}$ . Par conséquent, en considérant que la valeur de déplacement chimique observée dépend de la valeur des déplacements chimiques des espèces libres et complexées pondérée de leur proportions respectives ( $\delta_{\text{observé}} = \frac{[\text{H}]_{\text{libre}}}{[\text{H}]_{\text{total}}} \cdot \delta_{\text{libre}} + \frac{[\text{H}]_{\text{complexé}}}{[\text{H}]_{\text{total}}} \cdot \delta_{\text{complexé}}$ ), nous en déduisons qu'après avoir ajouté 83 équivalents de **TTF** en solution, environ 90% du [4]rotaxane contient un **TTF**. Nous pouvons ainsi en déduire une valeur de déplacement chimique du **TTF** complexé :  $\delta_{\text{TTF complexé}} \approx -0,20 \text{ ppm}$ . Ce blindage de plus de 6 ppm corrobore un peu plus l'intercalation du **TTF** entre les deux systèmes aromatiques des macrocycles du rotaxane.



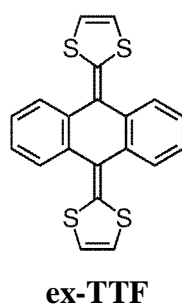
**Figure II.10** : Evolution du déplacement chimique du proton 6 en fonction du nombre d'équivalents de **TTF** ajoutés en solution.

<sup>69</sup> D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1584-1586.

Afin de tenter d'augmenter cette constante d'association, nous avons décidé de tester une autre molécule invitée plus  $\pi$ -donneur : le TTF étendu.

*b. Etude du TTF étendu*

D'après la littérature, le TTF étendu que l'on notera **ex-TTF** (Figure II.11) possède un meilleur caractère  $\pi$ -donneur que le **TTF**, donnant lieu à des constantes d'association plus importantes avec des composés  $\pi$ -accepteurs comme les fullerènes par exemple.<sup>70</sup> Le TTF étendu nous a été fourni par David Canévet et le Professeur Marc Sallé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire "Chimie Ingénierie Moléculaire" d'Angers (CIMA).



**Figure II.11** : Structure du TTF étendu (**ex-TTF**).

L'ajout de quelques équivalents d'**ex-TTF** (1 à 15 équivalents) déplace légèrement certains signaux du [4]rotaxane. Cependant, ces déplacements de signaux sont beaucoup moins importants que ceux observés pour le **TTF** simple ( $\Delta\delta \approx 0,025$  ppm pour le déplacement le plus important observé). De plus, le signal du proton 6 n'est pas celui qui est le plus déplacé ( $\Delta\delta = 0,015$  ppm) contrairement à ce qui avait été observé précédemment. Certains protons extérieurs à la cavité comme ceux des triazoles semblent autant perturbés que les protons 6. L'intercalation du TTF étendu à l'intérieur du [4]rotaxane semble donc peu probable. Ceci pourrait s'expliquer par la forme incurvée du TTF étendu qui ne convient sans doute pas à la forme plane des ponts aromatiques du [4]rotaxane. La taille du TTF étendu peut également être incriminée, les protons d'un TTF étendu potentiellement intercalé pouvant être gênés par les protons 6 du [4]rotaxane pointant vers l'intérieur de la cavité. Toutes ces observations semblent indiquer qu'il n'y a pas d'intercalation de ce composé au sein du [4]rotaxane, contrairement à ce qui était attendu.

---

<sup>70</sup> E. M. Pérez, A. L. Capodilupo, G. Fernández, L. Sánchez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, M. Bietti, N. Martín, *Chem. Commun.* **2008**, 4567-4569.

#### 4) Etude des propriétés de coordination du [4]rotaxane modèle

Le [4]rotaxane **37** a été démétallé à l'aide de cyanure de potassium selon des conditions classiquement utilisées au laboratoire afin d'obtenir le rotaxane démétallé **38** avec un rendement de 83% (Figure II.12). Ce composé a pu être caractérisé par spectrométrie de masse mais pas par spectroscopie RMN du proton, les signaux étant très élargis. Ce phénomène peut s'expliquer par le mouvement lent à l'échelle de la RMN des anneaux le long des axes, induisant ainsi une multitude de conformères différents. Ce phénomène a déjà été observé avec la démétallation du [3]rotaxane porphyrinique présenté précédemment.<sup>1b</sup> Par ailleurs, le composé **38** a été caractérisé en DOSY avec un coefficient de diffusion de  $263 \pm 3 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  similaire à son homologue métallé au Cu(I).

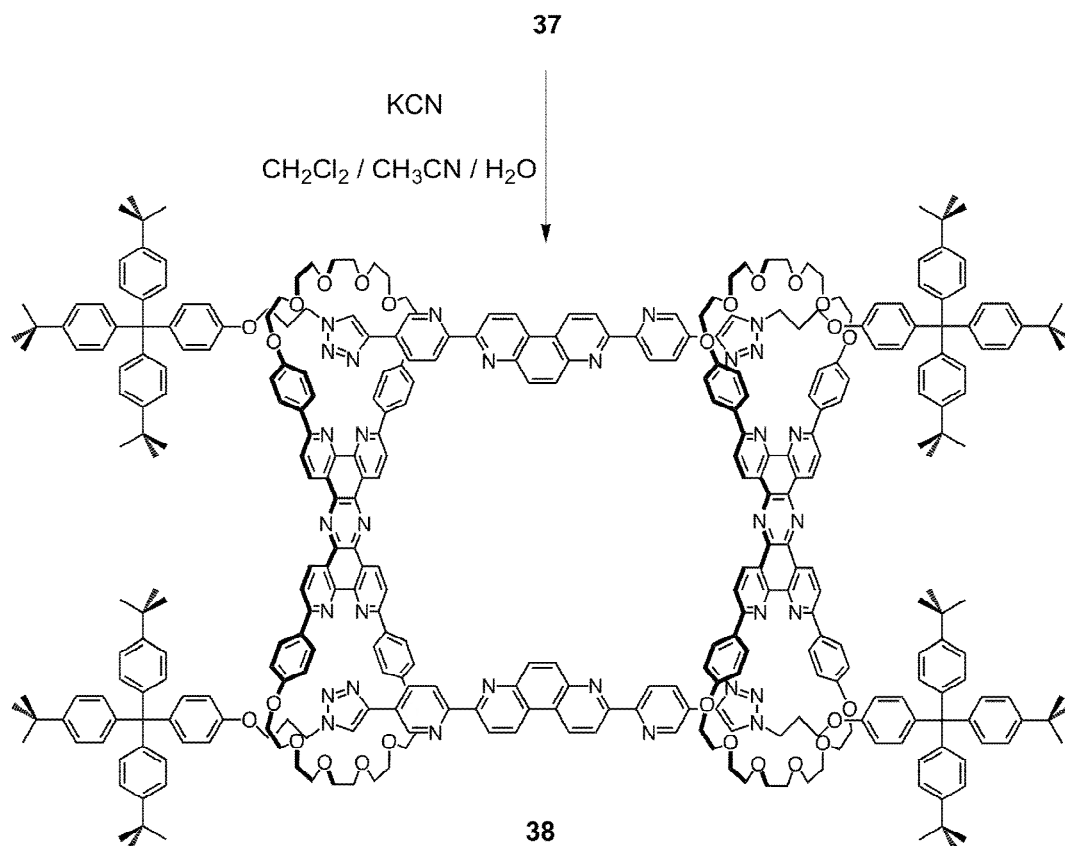
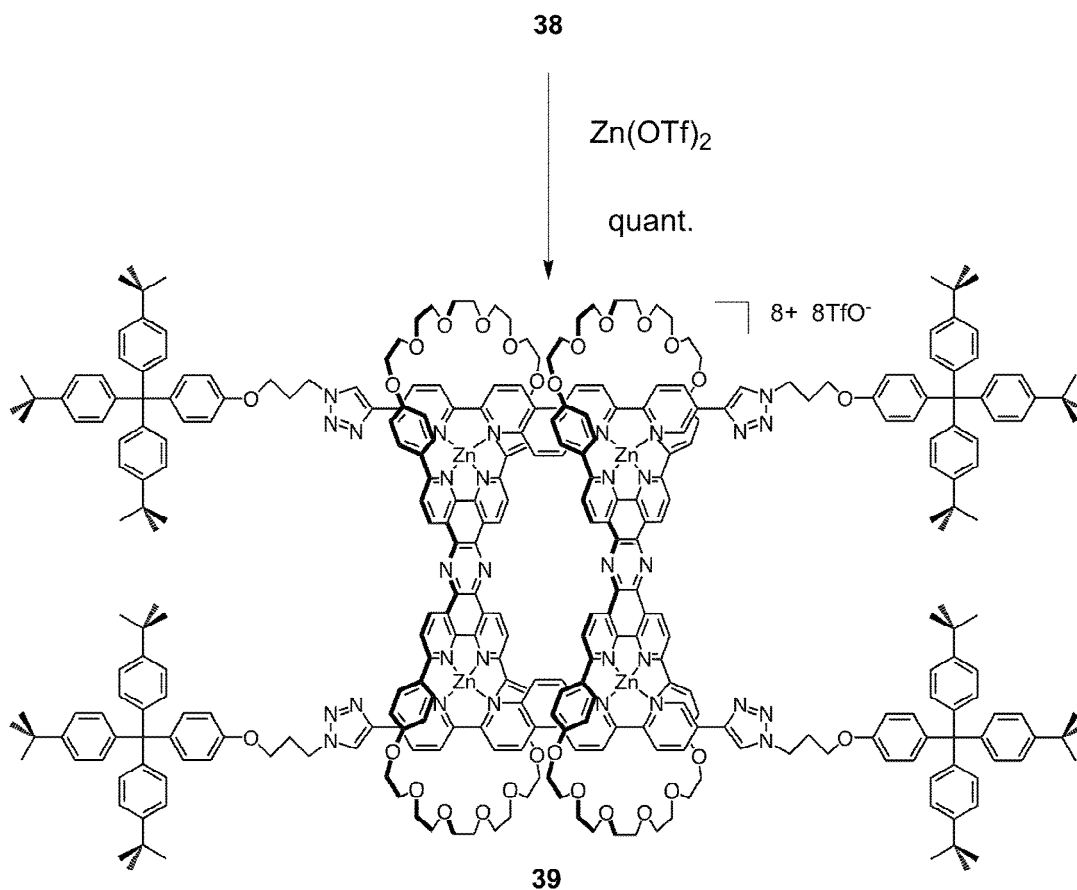


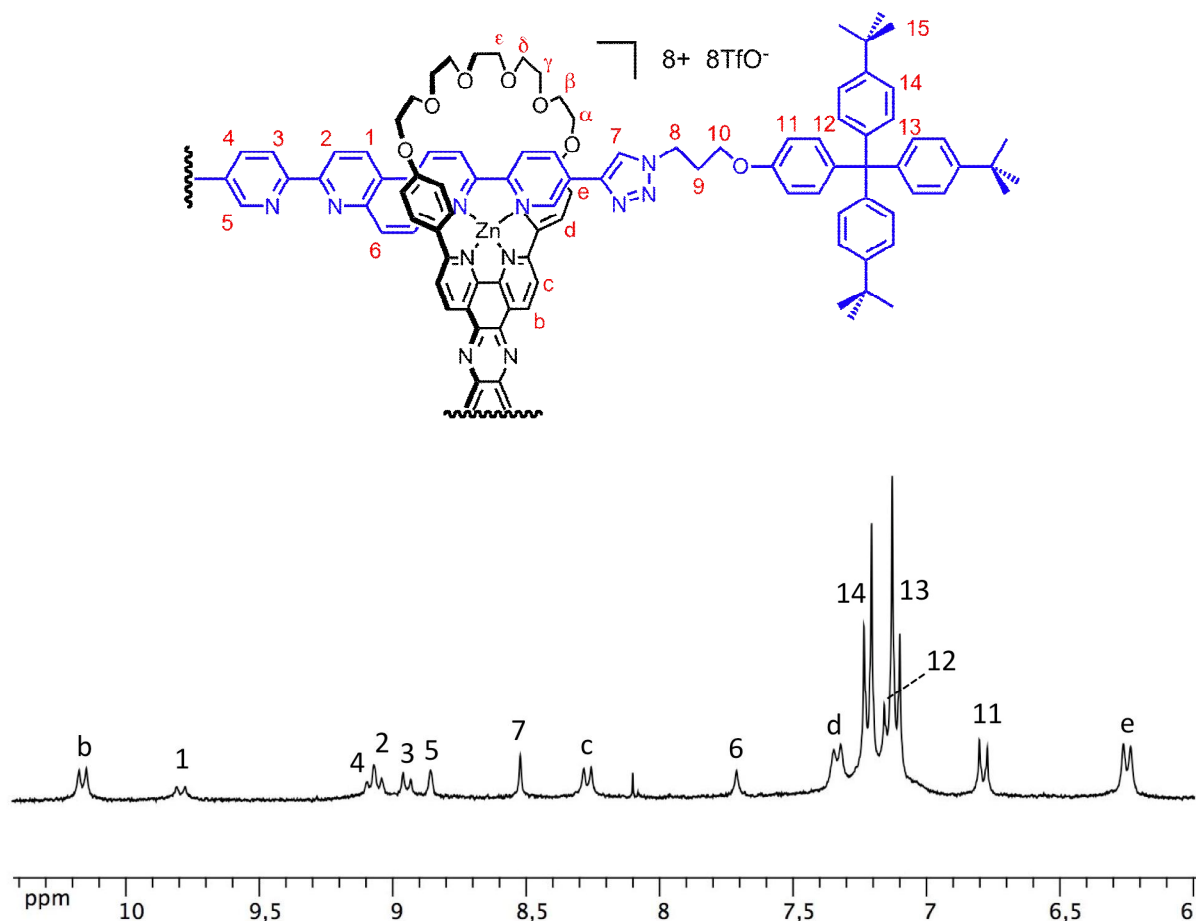
Figure II.12 : Démétallation du [4]rotaxane **37**.

Le [4]rotaxane démétallé **38** a pu être remétallé au Zn(II) de façon quantitative par simple mélange avec 4 équivalents de Zn(OTf)<sub>2</sub> (Figure II.13).



**Figure II.13** : Métallation du [4]rotaxane libre **38** au  $\text{Zn}(\text{II})$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **39** métallé au  $\text{Zn}(\text{II})$  est, contrairement à son homologue démétallé, bien résolu (Figure II.14). Ce rotaxane possédant 4 ions chargés chacun deux fois positivement, il devrait posséder des propriétés  $\pi$ -acceptrices plus intéressantes que son homologue métallé au  $\text{Cu}(\text{I})$ . Il pourra donc faire l'objet d'une titration RMN avec du **TTF** pour en tester ses propriétés de récepteur.



**Figure II.14** : Représentation partielle et numérotation des protons du rotaxane **39**, et région aromatique de son spectre RMN du proton.

### III. Synthèse et étude d'un [4]rotaxane porphyrinique métallé

#### 1) Synthèse d'un [4]rotaxane porphyrinique métallé

La synthèse d'un [4]rotaxane cyclique modèle ayant été réalisée avec succès, celle d'un [4]rotaxane cyclique fonctionnalisé par des porphyrines de Zn(II) a pu être envisagée.

### a. Réaction d'enfilage

La réaction d'enfilage du rail **25** dans le bis-macrocycle **33** a été réalisée en présence de Cu(I) par Fabien Durola, selon des conditions d'enfilage usuelles, le bis-macrocycle porphyrinique **33** étant beaucoup plus soluble que son homologue sans porphyrine **35**. Le mélange a été agité pendant 7 jours et a permis l'obtention du [4]pseudorotaxane porphyrinique **40** de façon quantitative (Figure II.15). Cet excellent rendement peut s'expliquer par le fait que, parmi tous les produits potentiellement formés au cours de l'enfilage (oligomères, polymères de pseudorotaxanes, etc...), l'un d'entre eux est largement plus stable. En effet, d'un point de vue enthalpique, le [4]pseudorotaxane **40** ne possède pas de tensions particulières. De plus, d'un point de vue entropique, celui-ci est le produit le plus petit que l'on puisse concevoir (d'un point de vue enthalpique, il ne serait pas raisonnable d'envisager la formation d'un pseudorotaxane dont le bis-macrocycle **33** se replierait sur un seul rail), ce qui explique pourquoi sa formation est largement favorisée.

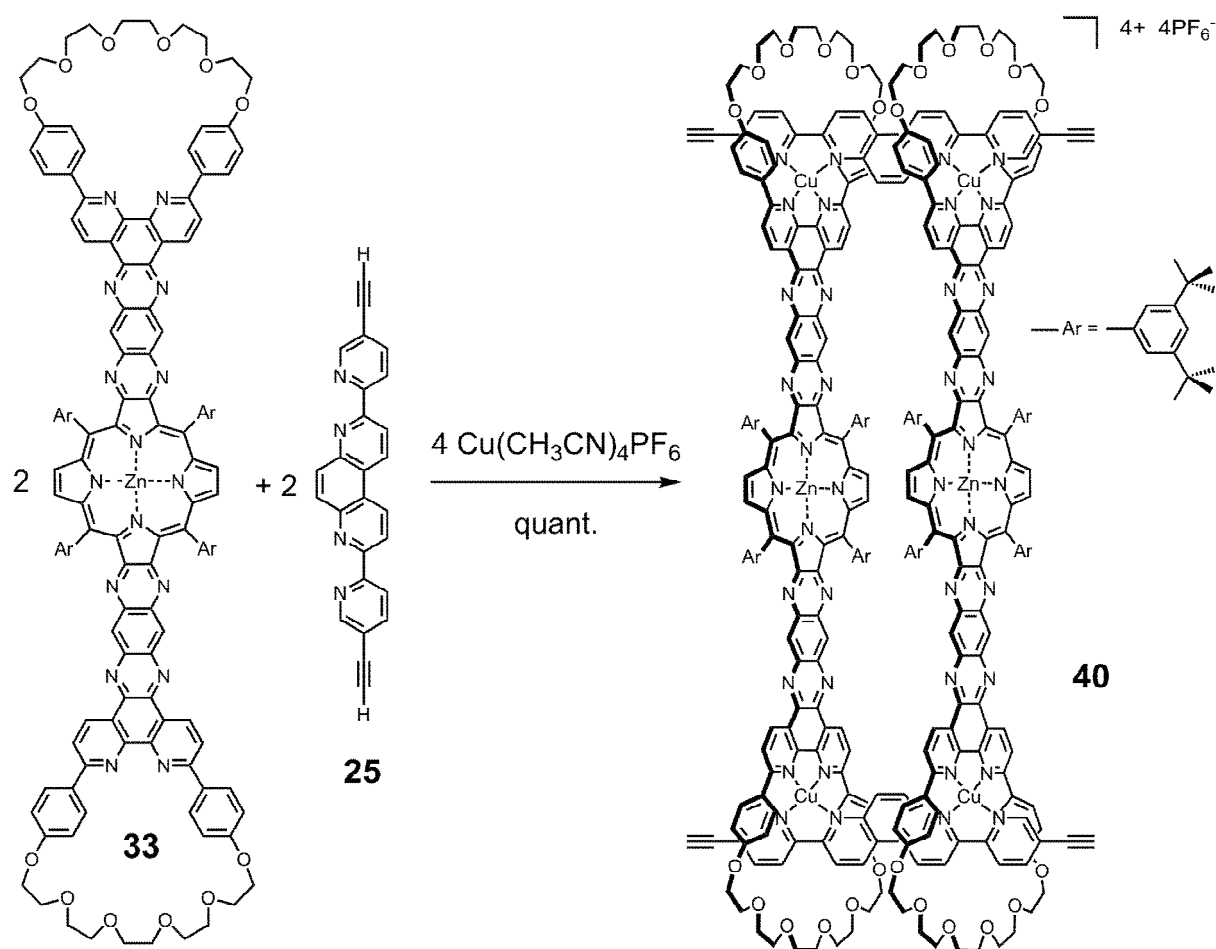
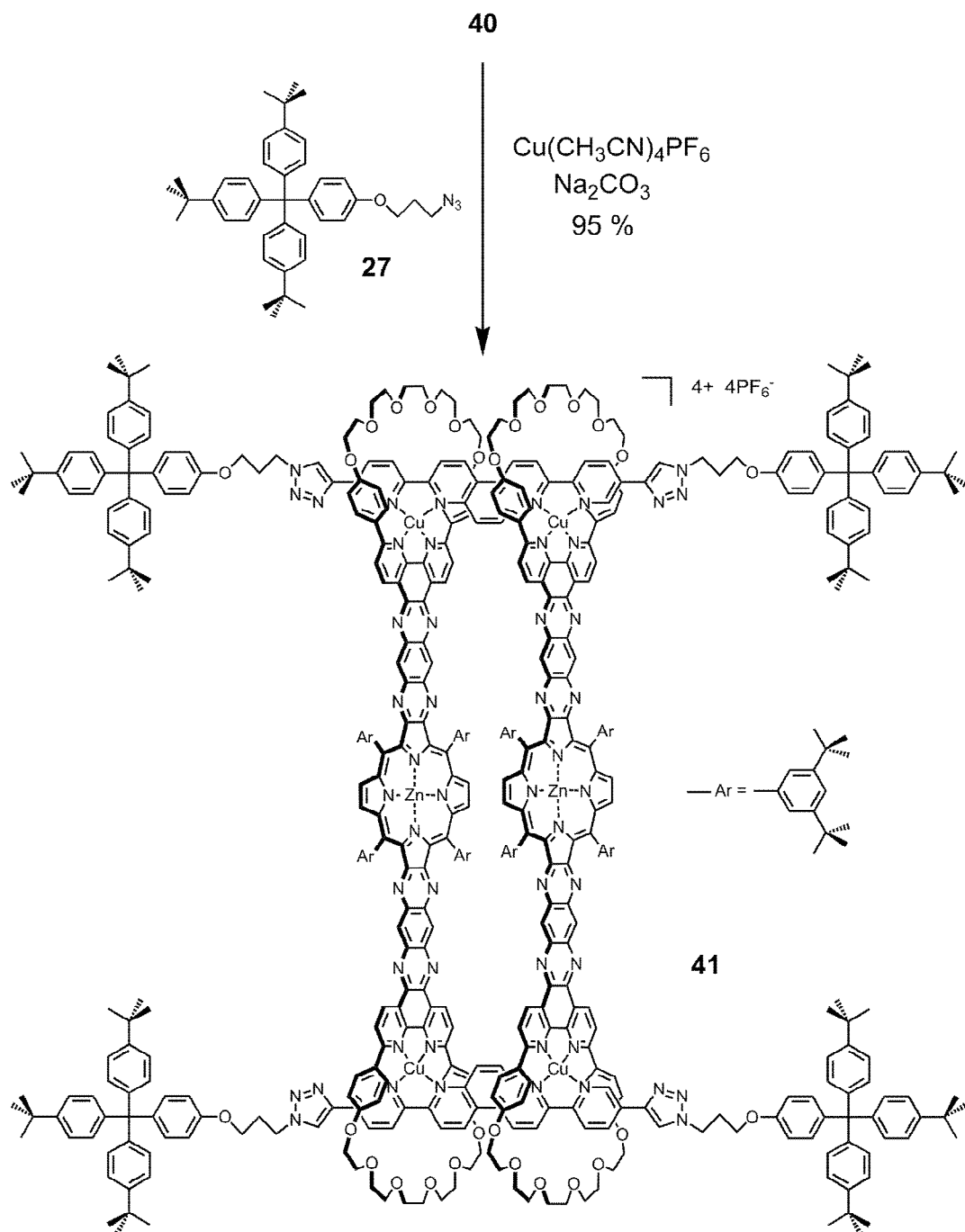


Figure II.15 : Synthèse du [4]pseudorotaxane **40**.

*b. Réaction de "bouchonnage"*

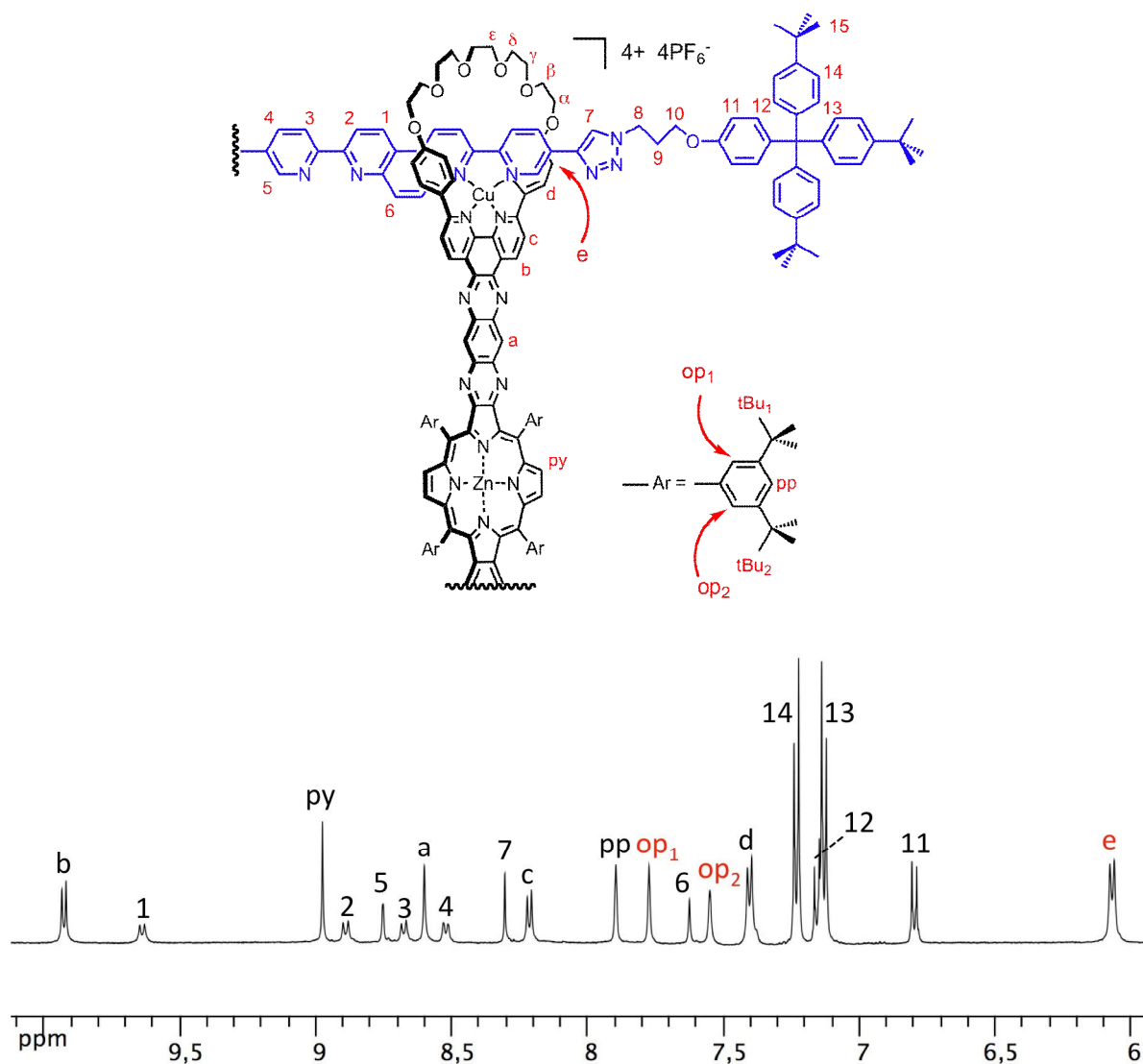
La réaction d'enfilage ayant été réalisée avec succès, le "bouchonnage" du composé **40** a été mené par Fabien Durola selon les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Cette réaction a permis l'obtention du [4]rotaxane cyclique **41** avec un rendement de 95% (Figure II.16). Cet excellent rendement peut s'expliquer par la stabilité particulière du [4]pseudorotaxane intermédiaire **40**, en plus d'une réaction de "bouchonnage" très efficace.



**Figure II.16** : Synthèse du [4]rotaxane porphyrinique **41**.



Le composé **41** a été caractérisé par spectrométrie de masse, spectroscopie UV-visible, radiocristallographie et spectroscopie RMN. La région aromatique du spectre RMN du proton est représentée figure II.17. Les protons numérotés "op" (Figure II.17) correspondent à deux signaux différents. Ceci est dû au fait que les groupements di-*tert*-butylphényles reliés aux porphyrines ne sont pas disposés dans le plan des porphyrines, et la gêne stérique entre les groupements *tert*-butyles appartenant à deux porphyrines empêche une libre rotation. Ainsi, certains protons "op" pointent à l'intérieur de la cavité offerte par le rotaxane et d'autres protons "op" pointent à l'extérieur. Ces deux types de protons correspondent ainsi à deux signaux différents en spectroscopie RMN. De plus, le proton "e" qui fortement blindé à 6,07 ppm, phénomène déjà observé pour les rotaxanes précédemment décrits.



**Figure II.17** : Représentation partielle et numérotation des protons du rotaxane **41**, et région aromatique de son spectre RMN du proton.

Un spectre DOSY nous a permis d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion de cette molécule dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  :  $230 \pm 3 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur, plus faible que celle du rotaxane **37**, est en accord avec la taille plus importante du rotaxane **41**.

## 2) Etude du [4]rotaxane porphyrinique métallé

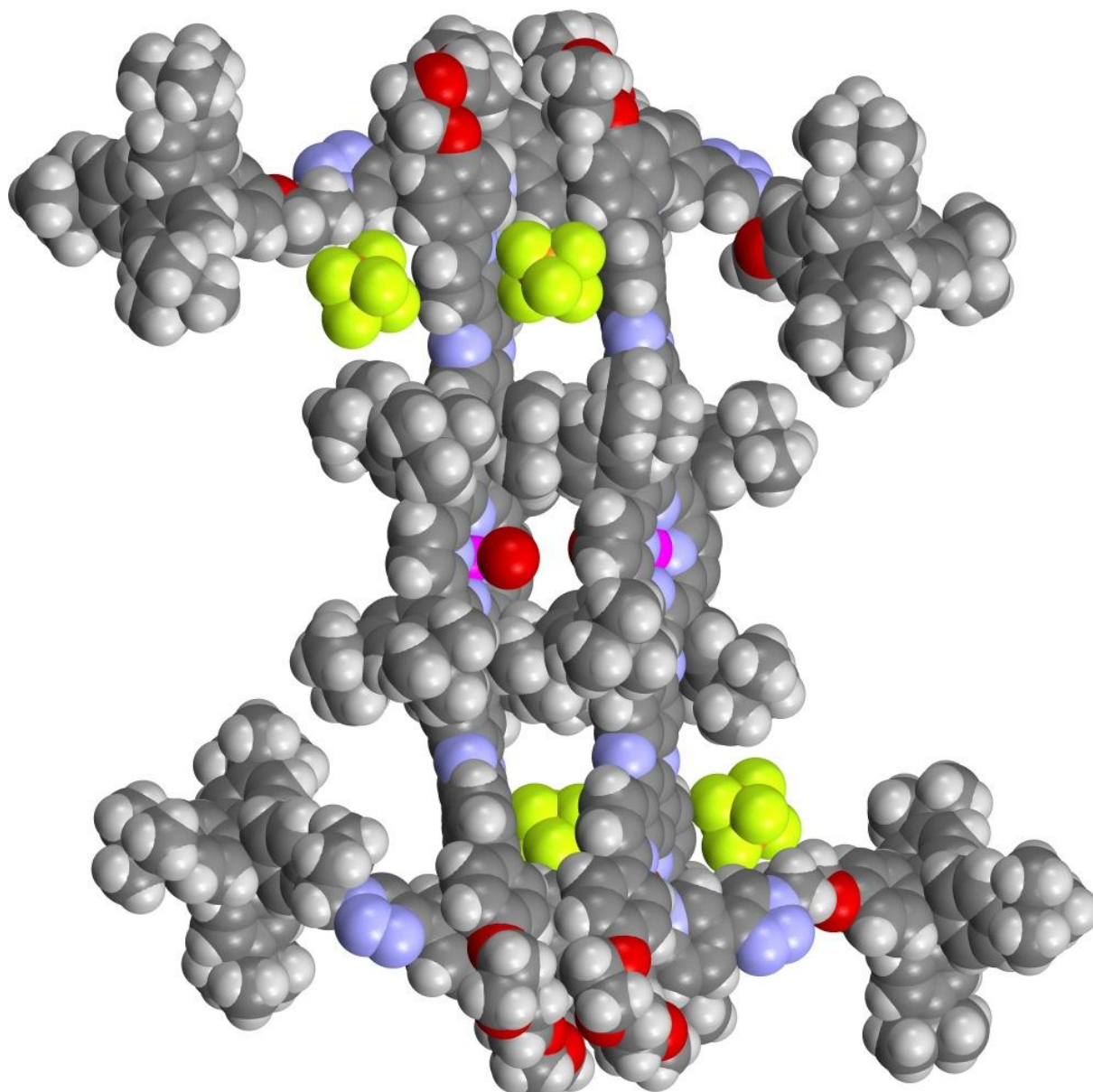
### a. Structure cristallographique

Des cristaux du [4]rotaxane **41** ont été obtenus par diffusion lente d'éthanol dans une solution de **41** dans le dichlorométhane. Ceux-ci ont été envoyés au Centre de Nanoscience à l'Université de Jyväskylä en Finlande, dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Kari Rissanen. Une structure aux rayons X du [4]rotaxane **41** a ainsi pu être obtenue (Figure II.18).

Les dimensions globales de la molécule sont d'environ 5 x 3,5 x 2 nm (hauteur x largeur x profondeur). A l'état cristallin, le [4]rotaxane **41** possède un centre de symétrie localisé entre les deux porphyrines. A cause de la gêne stérique induite par les groupements *tert*-butyles, la partie aromatique des bis-macrocycles contenant les porphyrines présente une distorsion non négligeable avec un angle Cu-Zn-Cu de  $171,7^\circ$  (au lieu de  $180^\circ$  s'il n'y avait pas de distorsion). Cette gêne stérique provoque également un décalage des porphyrines qui ne peuvent se disposer exactement l'une au-dessus de l'autre. La distance Zn-Zn est de 8,7 Å tandis que la distance Cu-Cu disposés sur un même rail est de 7,7 Å (ces deux distances devraient être égales s'il n'existait aucune distorsion au sein de la molécule). La distorsion de la partie aromatique des bis-macrocycles n'est cependant pas répartie de façon uniforme sur toute la structure. En effet, les deux tiers de cette partie aromatique (incorporant une phénanthroline, une porphyrine et leur espaceur) sont quasiment parfaitement plans tandis que le dernier tiers est largement distordu. De plus, l'angle entre les phénanthrolines des macrocycles et le plan défini par le motif bis-bidentate du rail est d'environ  $58^\circ$  (au lieu de  $90^\circ$  si l'environnement du Cu(I) était parfaitement tétraédrique), phénomène déjà observé avec la structure cristallographique du [3]pseudorotaxane **29** décrite dans le premier chapitre (Figure I.23) ainsi qu'avec de très nombreux composés de cette famille.<sup>71</sup>

---

<sup>71</sup> a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. Guilhem, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6250-6254; b) C.O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A. K. Khemiss, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 661-663; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1154-1156; d) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1432-1439.

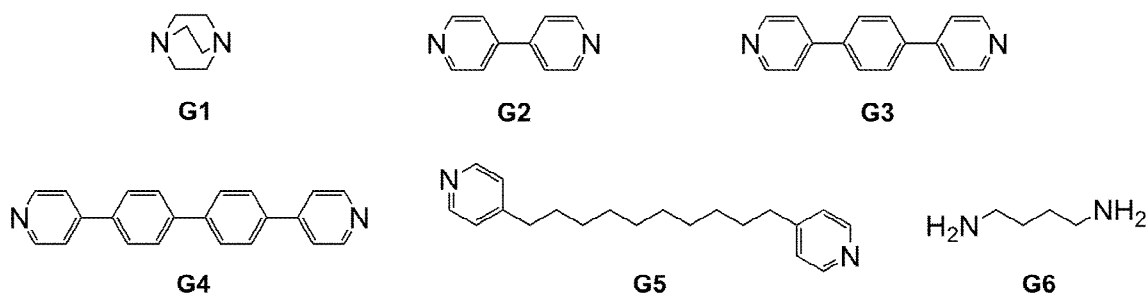


**Figure II.18** : *Structure cristallographique du [4]rotaxane 41.*

Cependant, malgré les diverses distorsions observées, la forme globale du [4]rotaxane **41** est relativement proche de celle qui avait été anticipée lors de sa synthèse et la disposition des porphyrines en vis-à-vis, même légèrement décalée, a permis de capter des molécules telles que la 4,4'-bipyridine ou le DABCO.

*b. Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane 41*

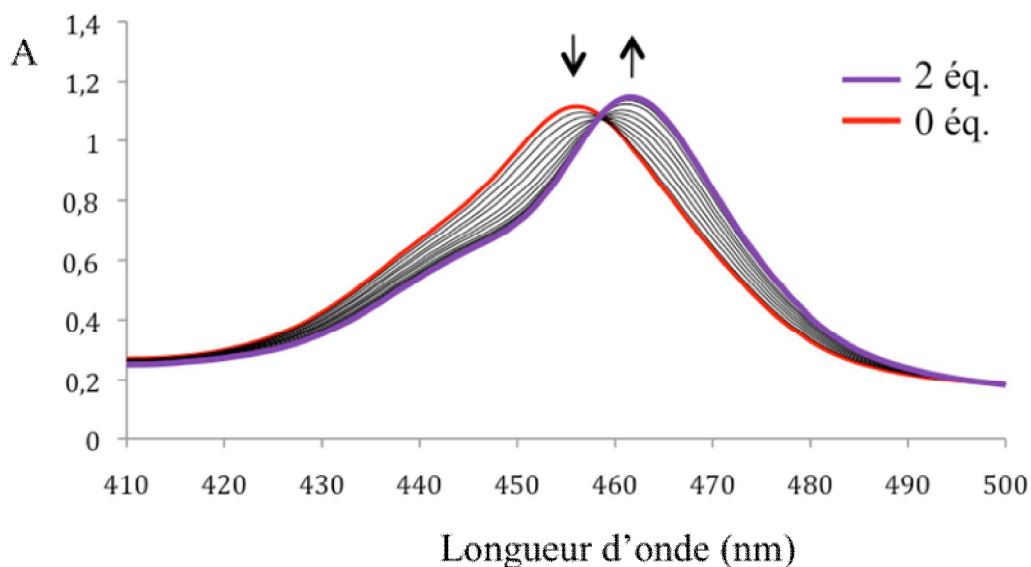
Les études concernant les propriétés de récepteur du [4]rotaxane **41** ont été réalisées par Felipe Reviriego, ancien post-doctorant au laboratoire. Celles-ci ont principalement été réalisées par spectroscopie UV-visible en suivant l'évolution de la bande de Soret des porphyrines de Zn(II). Afin d'obtenir la stœchiométrie et les constantes d'association des réactions de coordination des molécules invitées, les données ont été traitées par un logiciel nommé Specfit 32. Les molécules testées par spectroscopie UV-visible sont les mêmes que celles qui ont été choisies dans le cas de la première génération de récepteur, à savoir les molécules **G1** à **G5** (figure II.19). L'ajout graduel des substrats **G1** à **G5** sur une solution de rotaxane **41** induit un déplacement bathochrome significatif de la bande de Soret (de 3 à 9 nm) en accord avec des observations décrites dans la littérature.<sup>72</sup>



**Figure II.19** : *Substrats ayant fait l'objet de tests de complexation vis-à-vis du [4]rotaxane 41.*

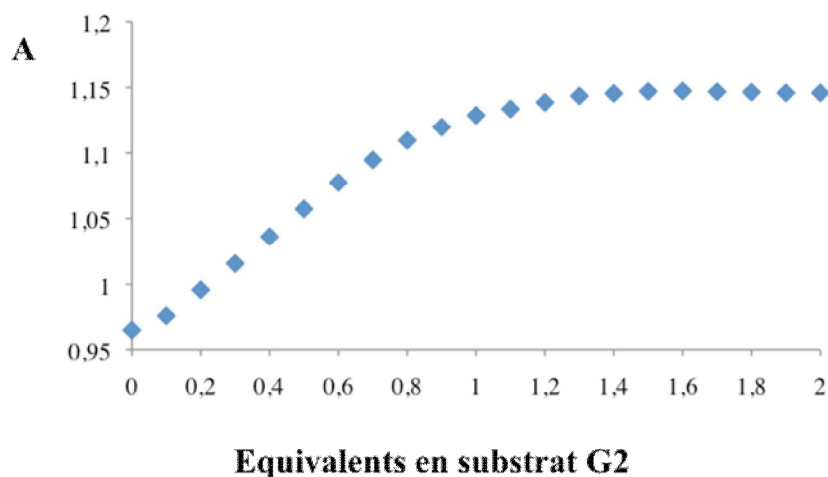
Un point isobestique a été obtenu lors de la titration du rotaxane **41** avec le substrat **G2** (Figure II.20). Ce comportement indique qu'un seul équilibre entre deux espèces est à considérer.

<sup>72</sup> M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5075-5080.



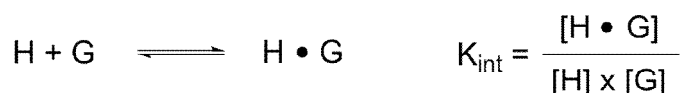
**Figure II.20** : Evolution de la bande de Soret lors de la titration dans le toluène du rotaxane **41** par le substrat **G2** de 0 à 2 équivalents.

De plus, le traitement mathématique par le logiciel Specfit 32 indique une stoechiométrie 1:1 entre le rotaxane **41** et le substrat **G2**. Ce même traitement mathématique appliqué aux données obtenues pour la titration du substrat **G1** indique également une stoechiométrie 1:1.



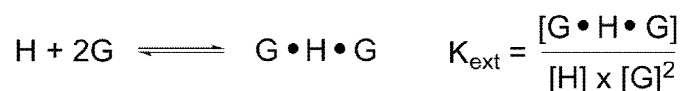
**Figure II.21** : Evolution de l'absorbance à  $\lambda = 462 \text{ nm}$  (longueur d'onde maximale finale) lors de la titration du rotaxane **41** par le substrat **G2**.

L'équilibre à considérer est donc le suivant :



H étant le rotaxane **41**, G les substrats **G1** ou **G2** et  $K_{\text{int}}$  la constante associée à cet équilibre. Le traitement mathématique a permis d'obtenir des valeurs de constantes d'association : pour **G1**,  $\log K_{\text{int}} = 7,4 \pm 0,1$ ; pour **G2**,  $\log K_{\text{int}} = 7,3 \pm 0,2$ . Ces valeurs sont significativement plus élevées que celles obtenues avec la première génération de récepteur qui étaient respectivement de  $6,3 \pm 0,1$  et  $6,8 \pm 0,2$ . Cette augmentation des constantes d'association pour ces deux substrats peut être expliquée par une meilleure préorganisation du rotaxane **41** due à une plus grande rigidité du système, comme cela avait été anticipé. En outre, des valeurs de constantes d'association si élevées ne peuvent être expliquées que par un phénomène coopératif indiquant que les substrats se coordinent entre les deux porphyrines et non à une seule d'entre elles. Les complexes formés sont par conséquent des complexes internes.

Lorsque les substrats **G4** et **G5** ont fait l'objet d'une titration, aucun point isobestique n'a été observé lors de l'ajout de 0 à 3 équivalents de substrat. La seule formation d'un complexe 1:1 n'est par conséquent pas envisageable dans ce cas. En revanche, la formation de complexes de stœchiométrie 1:2 (rotaxane:substrat) a été corroborée par un traitement mathématique. Ceci peut s'expliquer par la distance entre les deux porphyrines offerte par le rotaxane **41** (la distance Zn-Zn sans substrat est de 8,7 Å d'après la structure cristallographique présentée précédemment). L'inclusion des substrats **G4** à **G5** entre les deux porphyrines induirait, à cause de leur taille, une distorsion trop importante du système. Ainsi, le coût énergétique de cette inclusion est trop important, et la seule possibilité de coordination des substrats est une coordination externe. A présent, l'équilibre à considérer est le suivant :



H étant le rotaxane **41**, G les substrats **G4** ou **G5** et  $K_{\text{ext}}$  la constante d'association associée à cet équilibre. Le traitement mathématique a permis d'obtenir des valeurs de constantes d'association : pour **G4**,  $\log K_{\text{ext}} = 13,6 \pm 0,4$ ; pour **G5**,  $\log K_{\text{ext}} = 11,9 \pm 0,2$ . Le fait que le rotaxane **41** ne puisse coordonner ces substrats entre les deux porphyrines confirme l'hypothèse d'une grande rigidité du système qui ne peut être autant distordu que la première génération de récepteur. Il est également important de noter que les valeurs de  $\log K_{\text{ext}}$  ne peuvent être comparées avec celles de  $\log K_{\text{int}}$  car l'unité des deux types de constantes d'association n'est pas la même ( $K_{\text{int}}$  en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$  et  $K_{\text{ext}}$  en  $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ ).

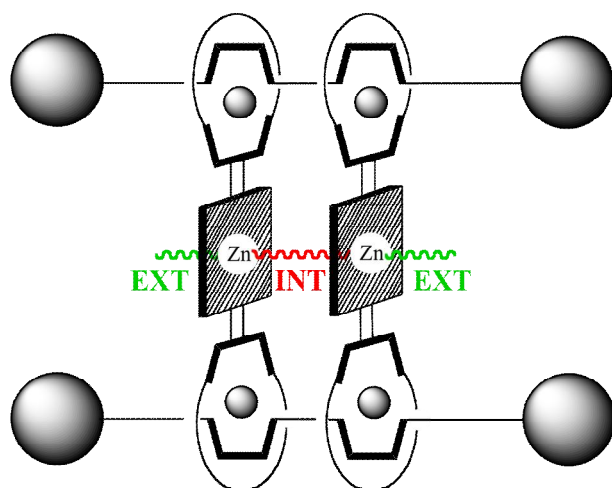
Dans le cas du substrat **G3**, aucun point isobestique n'a pu être observé et aucune stoechiométrie (1:1, 1:2 ou 2:1) n'a pu être clairement déterminée par traitement mathématique. Etant donné que la formation d'un complexe spécifique n'a pu être observée contrairement aux cas précédents, il peut être conclu que le substrat **G3** est un cas intermédiaire pour lequel la formation d'un complexe interne est envisageable mais moins favorable que pour **G1** et **G2** à cause de sa taille. La co-existence de plusieurs types de complexes peut également être envisagée.

Substrats	Distance N-N en Å du substrat en conformation étendue (d'après les modèles CPK)	Stoechiométrie (H:G)	log K
<b>G1</b>	2,6	1:1	$\log K_{\text{int}} = 7,4 \pm 0,1$
<b>G2</b>	7,2	1:1	$\log K_{\text{int}} = 7,3 \pm 0,2$
<b>G3</b>	11,6	-	-
<b>G4</b>	15,9	1:2	$\log K_{\text{ext}} = 13,6 \pm 0,4$
<b>G5</b>	18	1:2	$\log K_{\text{ext}} = 11,9 \pm 0,2$

**Table II.1** : *Stoechiométrie et constantes d'association des complexes formés.*

Afin de confirmer l'hypothèse de la formation d'un complexe interne de stoechiométrie 1:1 avec certains substrats, le complexe (**41**:**G1**) a été caractérisé par d'autres techniques que la spectroscopie UV-visible. La première technique utilisée a été la spectrométrie de masse (électrospray). Le fait que ce complexe puisse être détecté par cette technique reflète la grande stabilité de celui-ci. La deuxième technique utilisée a été la spectroscopie RMN du proton. L'ajout d'un équivalent de **G1** dans une solution de rotaxane **41** dans du  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a modifié de façon significative le spectre RMN. Comme attendu, les signaux des protons proches des noyaux porphyriniques ("py", "op1", "op2" et "pp"; cf Figure II.17) ont été les plus perturbés en ce qui concerne le rotaxane **41**. A titre d'exemple, les protons "py" ont été blindés de 0,12 ppm. Mais le principal changement concerne **G1**. En effet, un fort blindage des protons de ce substrat a été observé, passant de 2,65 ppm lorsqu'il est libre à -3,27 ppm lorsqu'il est mis en présence du rotaxane **41**. Un tel blindage de près de 6 ppm semble largement confirmer la formation d'un complexe interne. Par ailleurs, ce type de blindage inhérent à l'insertion de ce substrat entre deux porphyrines de Zn(II) a déjà été décrit dans la

littérature.<sup>73</sup> Un autre substrat a été testé en spectroscopie RMN du proton : le 1,4-diaminobutane **G6** (Figure II.19). Le même phénomène que pour **G1** a été observé avec notamment un fort blindage des protons du substrat de 2,41 ppm et 1,17 ppm pour les deux types de protons à -3,75 et -1,82 ppm respectivement, confirmant ainsi la formation d'un complexe interne.



**Figure II.22** : Les différents modes de coordination des substrats **G1** à **G5** au rotaxane **41** : "INT" pour **G1** et **G2**, "EXT" pour **G4** et **G5**. Concernant **G3**, les deux types de complexes INT et EXT sont à considérer.

Tous ces résultats sont en accord avec les études réalisées sur la première génération de récepteur. La plus grande rigidité du [4]rotaxane **41** est favorable à la formation de complexes internes avec **G1** et **G2** (substrats les plus petits) plus stables qu'avec le [3]rotaxane homologue. De plus, cette rigidité exclut la possibilité de former des complexes internes avec **G4** et **G5** (les substrats les plus grands), ce qui constitue la plus grande différence observée avec cette nouvelle génération de récepteur en version métallée.

L'étude du [4]rotaxane métallé **41** ayant été réalisée, celui-ci a été démétallé afin de pouvoir examiner les différences de comportement vis-à-vis des substrats lorsque le Cu(I) est extrait du système.

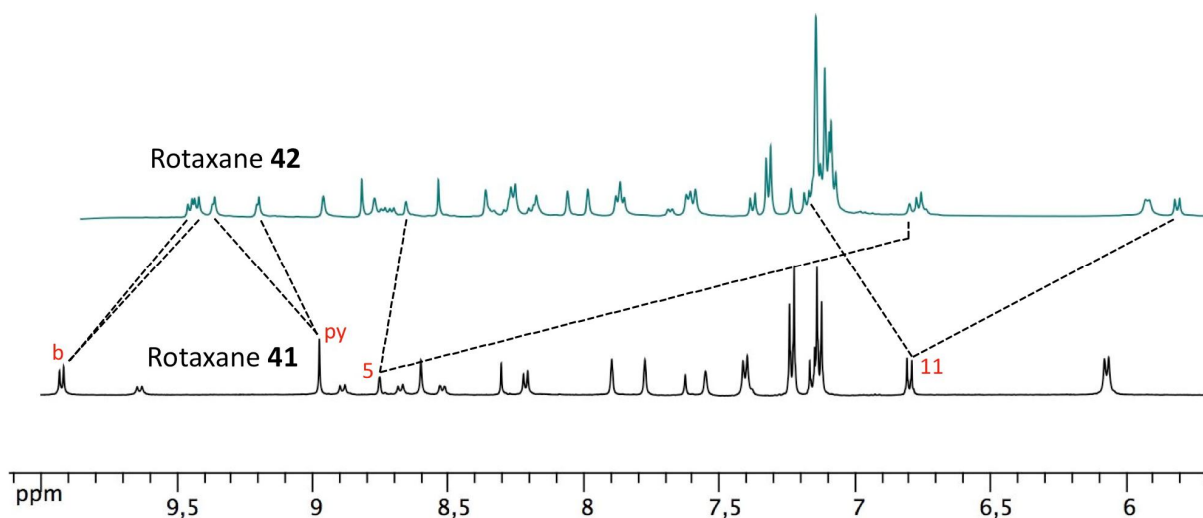
<sup>73</sup> a) Z. Zhou, C. Cao, Z. Yin, Q. Liu *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1781-1784; b) S. Yagi, M. Ezoe, I. Yonekura, T. Takagishi, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4068.



## IV. Etude d'un [4]rotaxane porphyrinique démétallé

### 1) Démétallation du [4]rotaxane porphyrinique

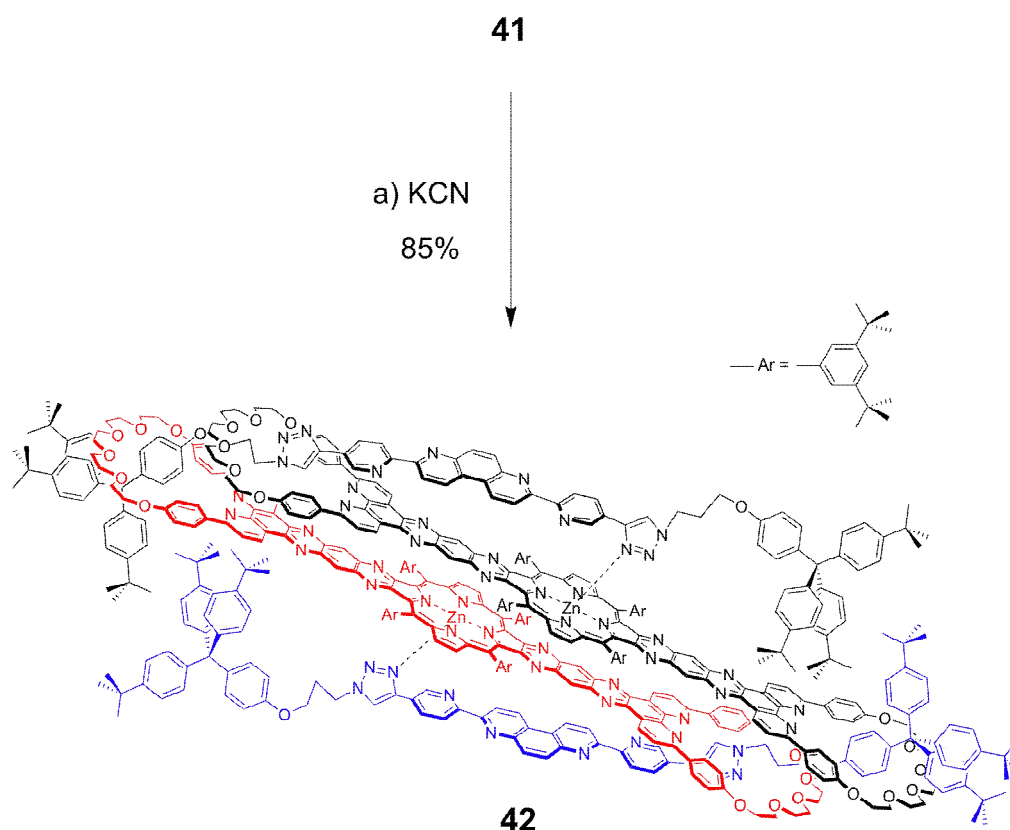
La démétallation du [4]rotaxane **41** a été réalisée par Felipe Reviriego à l'aide de cyanure de potassium selon des conditions usuelles. Le composé résultant **42** a pu être caractérisé comme le produit de démétallation du rotaxane **41** en spectrométrie de masse. Cependant, le spectre RMN du proton s'est révélé beaucoup moins aisé à analyser. **De façon très surprenante, tous les signaux sont dédoublés par rapport au spectre RMN du rotaxane métallé 41** (Figure II.23). Une analyse minutieuse du spectre a permis de conclure qu'il y avait perte de symétrie au sein du système. Nous avons notamment pu constater que les protons "py" du rotaxane possédaient deux déplacements chimiques distincts (9,35 et 9,19 ppm) et étaient couplés entre eux, ce qui permet d'une part d'exclure la possibilité que ce spectre RMN provienne d'un mélange de deux produits, et d'autre part de constater que chaque fragment organique du rotaxane (les rails et les bis-macrocycles) était dissymétrisé d'un point de vue magnétique.



**Figure II.23** : Région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  des rotaxanes métallé **41** (en noir) et démétallé **42** (en vert).

Afin d'expliquer ce phénomène tout à fait surprenant, nous avons imaginé que les deux bis-macrocycles et les deux rails "s'écroulaient" sur eux-mêmes, formant ainsi un système en forme de losange plutôt qu'en forme de rectangle comme le [4]rotaxane métallé **41** (Figure II.24). Plusieurs observations semblent corroborer cette hypothèse. Tout d'abord, au niveau des interactions NOE au sein de la molécule, nous pouvons observer, entre autres, une

interaction entre la moitié des protons des *tert*-butyles d'un bouchon avec une moitié des protons "b" de la phénanthroline du bis-macrocycle. Cette interaction, inexistante pour le rotaxane **41** à cause de l'éloignement de ces deux types de protons, ne peut s'expliquer que par une grande proximité du bouchon avec une phénanthroline. Cette proximité inattendue ne peut effectivement être réalisée qu'en "écrasant" les différents fragments organiques les uns sur les autres.



**Figure II.24** : Démétallation du rotaxane **41**.

Afin de tenter de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé un spectre DOSY de cette molécule dans du  $C_6D_6$  en collaboration avec Lionel Allouche du service commun de RMN. Ce spectre nous a permis d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion de la molécule :  $160 \mu m^2 \cdot s^{-1}$ . Cette valeur, proche de celle du [4]rotaxane métallé **41**, nous a fourni une estimation des dimensions de ces deux molécules. En effet, par un traitement mathématique et après avoir estimé une des longueurs de la molécule, Lionel Allouche a pu estimer les dimensions de ces deux molécules, soit dans un modèle ellipsoïdal, soit dans un modèle sphérique. Le [4]rotaxane métallé **41** ne concorde pas avec un modèle ellipsoïdal mais s'ajuste bien avec un modèle sphérique dont le rayon serait d'environ 23 Å (valeur cohérente

si l'on considère la structure cristallographique). En revanche, le [4]rotaxane démétallé **42** ne concorde pas avec un modèle sphérique mais s'ajuste bien avec un modèle ellipsoïdal dont les dimensions seraient d'environ 55 x 19 Å. Cette donnée renforce l'hypothèse d'un écrasement de la structure sur elle-même.

Au sein du spectre RMN du proton, plusieurs signaux sont particulièrement blindés ou déblindés. En particulier, les protons des triazoles sont localisés respectivement à 7,22 et 7,26 ppm. Ces valeurs, particulièrement faibles pour des triazoles (à titre de comparaison, le triazole du [3]rotaxane démétallé **32** est à 8,81 ppm), peuvent s'expliquer pour l'un par un phénomène d'encastrement entre les phényles d'un macrocycle, pour l'autre par un blindage résultant de la présence du noyau aromatique porphyrinique. De plus, une corrélation spatiale entre les protons appartenant aux bouchons et un proton appartenant aux phénanthrolines a été détectée en NOESY. Ceci ne peut s'expliquer que par une grande proximité de ces deux parties et par l'impossibilité pour les bis-macrocycles de se mouvoir librement le long de l'axe.

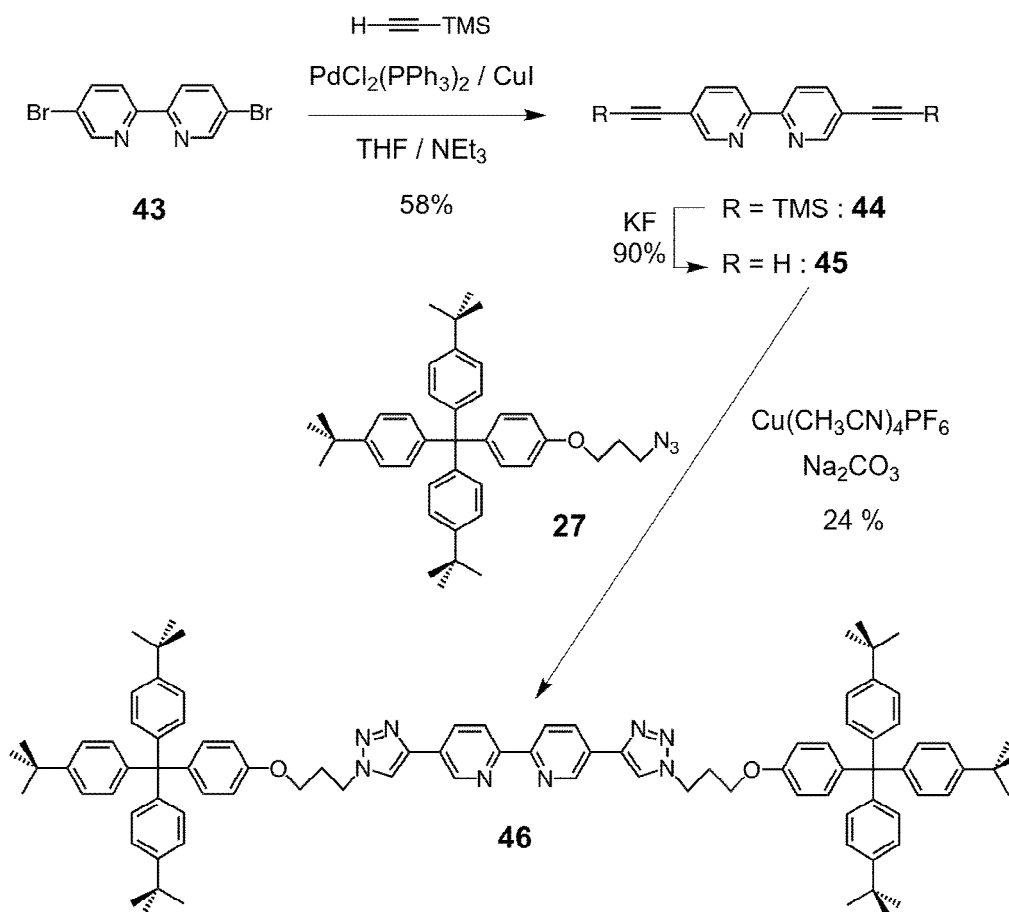
Le phénomène qui pourrait expliquer un tel écrasement de la structure serait la coordination de deux des quatre groupements triazoles au niveau du Zn(II) des porphyrines. En plus du blindage particulier des protons des triazoles, d'autres observations vont dans le sens d'une telle coordination. En particulier, la longueur d'onde d'absorption maximale de la bande de Soret est particulièrement élevée à 471 nm. Cette valeur peut être comparée à celle du bis-macrocycle libre qui est de 456 nm. Si le [4]rotaxane **42** s'était comporté comme attendu, la bande de Soret aurait dû retrouver une valeur proche de celle du bis-macrocycle libre. Or, nous observons un déplacement bathochrome significatif de 21 nm. Il est important de rappeler que la coordination de substrats aux porphyrines de Zn(II) induit également un déplacement bathochrome de 3 à 9 nm. Ces observations semblent indiquer que les deux porphyrines de Zn(II) sont coordonnées à une partie des triazoles du rail, conduisant ainsi à l'écrasement de la structure.

Afin de confirmer cette hypothèse de la coordination du triazole au niveau du Zn(II), nous avons synthétisé un composé modèle **46** comportant une bipyridine, des triazoles et les mêmes groupements encombrants. Ce composé a été synthétisé à partir de de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine **43** synthétisée par Fabien Durola.<sup>74</sup> Celle-ci a été soumise à un double couplage de Sonogashira avec du triméthylsilylacétylène afin d'obtenir le composé **44**, lequel a été déprotégé à l'aide de fluorure de potassium KF pour donner la 4,4'-diéthynyl-2,2'-

---

<sup>74</sup> J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 34-43.

bipyridine **45** selon un protocole décrit dans la littérature.<sup>75</sup> Ce composé diacétylénique **45** a ensuite été mis à réagir avec le composé azoture **27** en présence de Cu(I) afin d'obtenir le composé désiré **46** (Figure II.25).



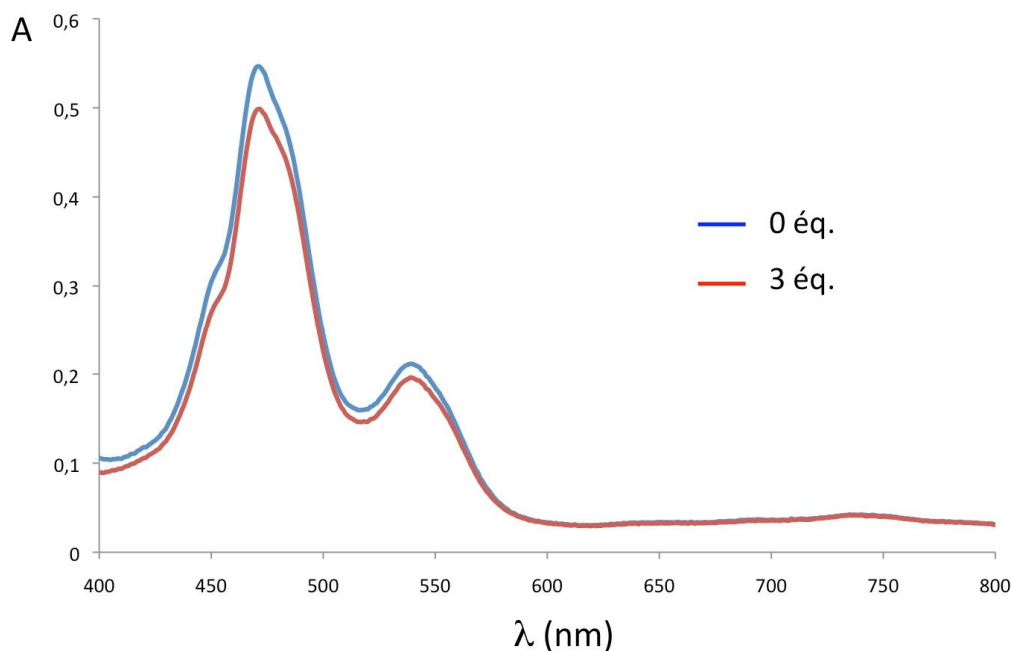
**Figure II.25** : Synthèse de la bipyridine **46**.

Cent équivalents du composé **46** ont ensuite été ajoutés à une solution de bis-macrocycle porphyrinique **33** (cf Figure II.2) de concentration  $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  afin d'observer l'influence d'un tel composé sur le spectre UV-visible de la porphyrine (cent équivalents nous ont permis de nous assurer, *a priori*, d'une coordination quantitative des triazoles au niveau du Zn(II) des porphyrines à cette concentration). Nous avons alors observé un important déplacement bathochrome de la bande de Soret de 456 nm à 474 nm du même ordre de grandeur que celui observé après démétallation du [4]rotaxane **41**. Cette observation nous a permis de confirmer que c'est bien la coordination du triazole qui induit un tel déplacement bathochrome.

<sup>75</sup> V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1491-1500.

## 2) Etude des propriétés de récepteur du [4]rotaxane porphyrinique démétallé

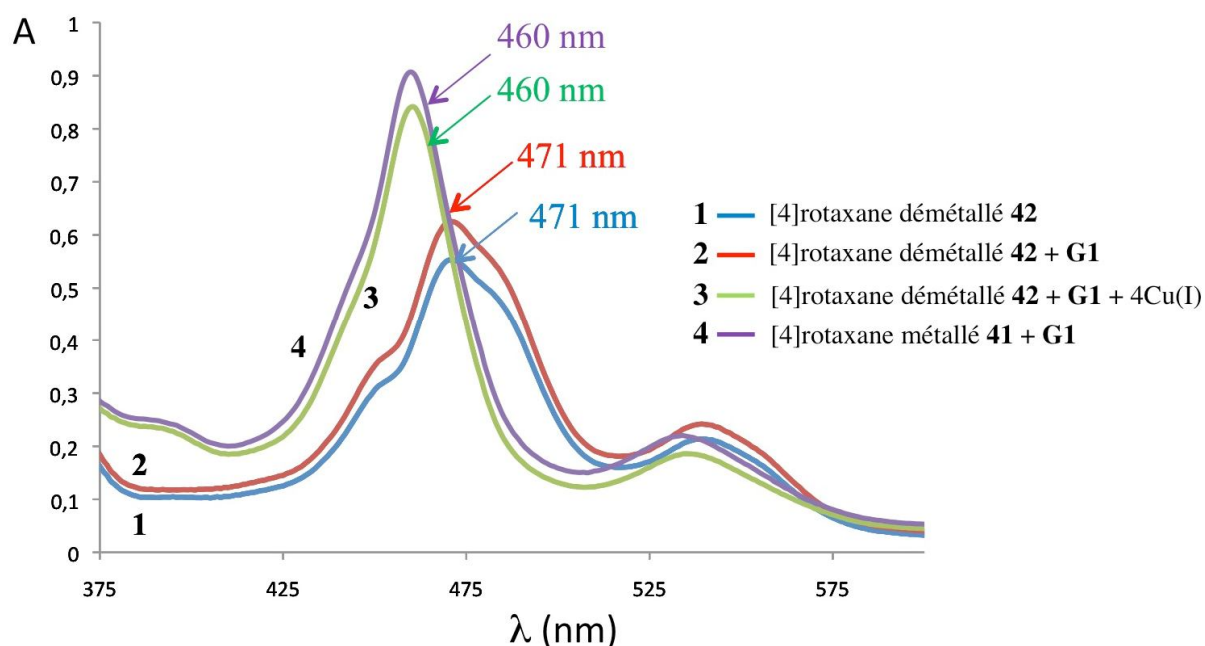
Les études concernant les propriétés de récepteur du [4]rotaxane démétallé **42** ont été réalisées par Felipe Reviriego. Les molécules testées sont les substrats **G1**, **G2**, **G5** et **G6**. Pour chaque substrat testé par spectroscopie UV-visible (**G1**, **G2** et **G5**), l'ajout graduel (jusqu'à 3 équivalents) de ces substrats induit une faible diminution de l'absorbance de la bande de Soret due à un effet de dilution lors de la titration sans changement de la longueur d'absorption maximale (Figure II.26). Cette observation semble indiquer qu'aucune complexation n'a lieu lors de l'ajout de substrat sur cette gamme de concentration à cause de la coordination des triazoles qui empêchent la coordination de substrats "externes". Ce comportement est très différent de celui observé pour le [3]rotaxane homologue pour lequel une forte coordination a lieu même lorsque celui-ci était démétallé. Nous avons tenté de "casser" la structure du [4]rotaxane démétallé **42** en chauffant le composé à 75°C en présence de 1,4-diaminobutane **G6**, mais ceci n'a rien changé à la structure du composé d'après la spectroscopie RMN du proton du mélange.



**Figure II.26** : Spectre UV-visible entre 400 et 800 nm du [4]rotaxane démétallé **42** en l'absence de substrat (courbe bleue) et en présence de 3 équivalents de **G1** (courbe rouge).

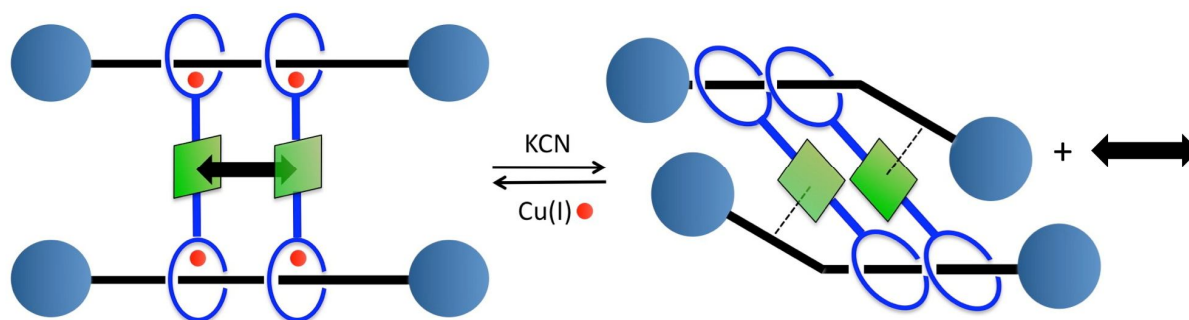
### 3) Remétallation du [4]rotaxane porphyrinique démétaillé

Afin de conférer au système démétaillé sa conformation initiale, nous avons remétallé le système au Cu(I). Cette remétallation permet d'obtenir à nouveau le rotaxane métallé **41** de façon quantitative. En présence de substrat **G1**, la remétallation permet à nouveau la formation du complexe **41:G1**. Ce phénomène a pu être mis en évidence par spectroscopie RMN du proton et par spectroscopie UV-visible (Figure II.27).



**Figure II.27** : Evolution du spectre UV-visible; 1) spectre du [4]rotaxane démétaillé **42**; 2) spectre d'un mélange [4]rotaxane démétaillé **42** + 1 éq. de substrat **G1**; 3) spectre d'un mélange [4]rotaxane démétaillé **42** + 1 éq. de substrat **G1** + 4 éq. de Cu(I); 4) spectre d'un mélange [4]rotaxane métallé **41** + 1 éq. de substrat **G1**.

Le système décrit ici peut être considéré comme un récepteur binaire, capable de coordonner ou non un substrat selon la présence de cuivre(I) ou non au sein du système. Ce système est schématisé figure II.28. Ce comportement, tout à fait inattendu, constitue une différence majeure avec la première génération de récepteur. Le phénomène d'écrasement dû à la coordination des triazoles au Zn(II) qui n'avait pas été observé dans le cas du [3]rotaxane porphyrinique peut s'expliquer, notamment, par l'utilisation d'un rail plus rigide et plus court qui peut ainsi solidement maintenir la structure en place.



**Figure II.28** : Schéma du comportement du [4]rotaxane porphyrinique en présence d'un petit substrat bidentate (symbolisé par une double flèche noire); l'absence de Cu(I) induit un écrasement de la structure et l'impossibilité de coordiner le substrat; une remétallation du système permet à nouveau la coordination du substrat.

En conclusion, nous avons synthétisé deux [4]rotaxanes cycliques, l'un sans porphyrine, l'autre contenant deux porphyrines de zinc(II) disposées en vis-à-vis. Ce dernier rotaxane a permis, sous sa forme métallée, de coordonner efficacement des substrats bidentates de petite taille entre ses deux porphyrines. Lorsque celui-ci est démétallé, ses propriétés de récepteurs sont totalement inhibées à cause d'un réarrangement très important de sa structure. Par ailleurs, la structure initiale de ce [4]rotaxane est rétablie lorsque celui-ci est remétallé au Cu(I).

Pour prolonger ce travail et obtenir un récepteur dont la distance entre les porphyrines serait modulable, il a été envisagé de disposer un deuxième type d'unités chélatantes au niveau des rails qui permettraient le glissement contrôlé des anneaux selon un mouvement identique à celui des navettes moléculaires décrites dans l'introduction générale. La distance inter-porphyrinique pourrait ainsi être modulée. La synthèse d'un tel édifice est discutée dans le chapitre suivant.





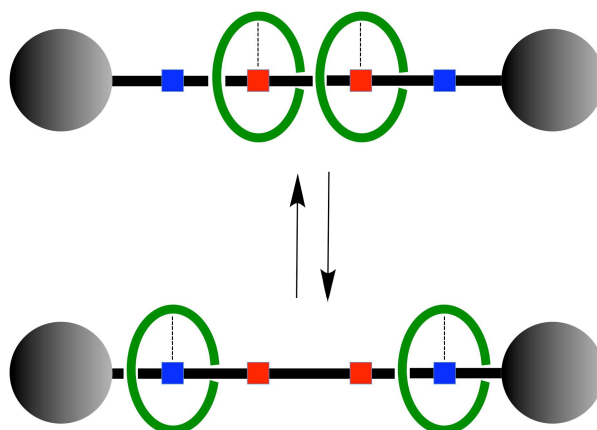
# Chapitre 3 : synthèse et propriétés de multi-rotaxanes linéaires en vue de l'élaboration d'une double navette symétrique

Avant d'envisager la synthèse de multi-rotaxanes fonctionnalisés par des porphyrines dont les anneaux seraient capables de se mouvoir de façon contrôlée le long d'un rail, nous avons réalisé la synthèse de multi-rotaxanes modèles sans porphyrines afin d'en étudier leurs comportements vis-à-vis d'un éventuel mouvement de double translation symétrique. Toute cette partie a été réalisée en collaboration avec Stéphanie Durot.

## I. Introduction

### 1) Conception d'une double navette symétrique

Afin de moduler la distance inter-porphyrinique au sein d'un [3]- ou d'un [4]rotaxane (cf introduction générale Figure 23), nous avons dans un premier temps étudié la faisabilité d'une telle machine qui s'apparente à une double navette symétrique dont les anneaux se déplaceraient selon un mouvement "miroir" qui les rapprocherait ou les éloignerait (Figure III.1). De plus, les exigences de départ restent les mêmes que celles qui ont été définies précédemment : les deux porphyrines devront être disposées en vis-à-vis lorsqu'elles se situeront au niveau des stations les plus rapprochées. Cette exigence nous a conduit à considérer à nouveau le rail acétylénique **25** comme un précurseur d'une telle machine grâce au pont éthylénique qui maintient les deux unités chélatantes en position *cis*. Le macrocycle modèle est le même que celui utilisé pour la synthèse du premier [3]rotaxane **31**. L'introduction d'autres unités chélatantes de part et d'autre du motif bis-bidentate différentes de celles déjà présentes fera l'objet de ce chapitre, ainsi que le comportement des rotaxanes résultants en présence de différents cations métalliques dans le milieu.



**Figure III.1** : Schéma de principe d'une double navette symétrique.

## 2) Les doubles navettes symétriques déjà synthétisées

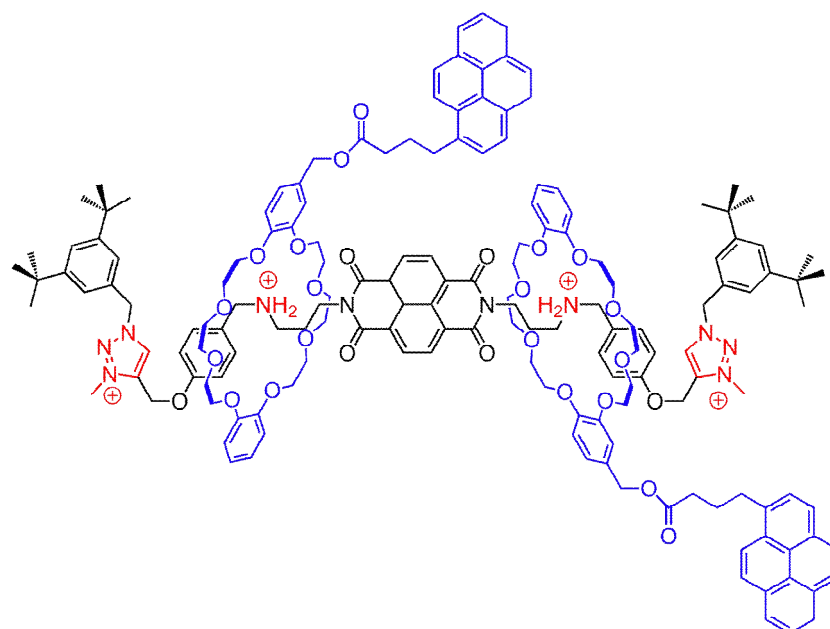
Si la synthèse de navettes moléculaires "simples" a fait l'objet de nombreux travaux depuis une quinzaine d'années,<sup>76</sup> la synthèse de doubles navettes symétriques reste très peu étudiée. Seuls deux exemples ont été référencés dans la littérature. La première navette de ce type, déjà discutée dans l'introduction générale, a été réalisée par le groupe de J. F. Stoddart en 2004 avec la synthèse d'un muscle moléculaire greffé sur une surface d'or.<sup>77</sup> Le mouvement de cette navette est induit électrochimiquement. Plus récemment, une double navette a également été réalisée par le groupe de Y. Liu afin de contrôler l'intensité d'un transfert de charge intramoléculaire (Figure III.2).<sup>78</sup> Le mouvement est dans ce cas induit par modification du pH. En effet, le contrôle de la position des anneaux est réalisé grâce à la discrimination entre deux types de stations qui se lient de manière efficace aux éthers couronnes par interactions ion-dipôle et liaisons H : les amines protonées (ammoniums secondaires) et les triazoles méthylés (triazoliums). Les ammoniums interagissent plus fortement avec les éthers couronnes que les triazoliums. Par conséquent, lorsque les amines de l'axe sont protonées, les anneaux se situent au niveau des ammoniums. En revanche,

<sup>76</sup> a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391; b) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477-487; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.

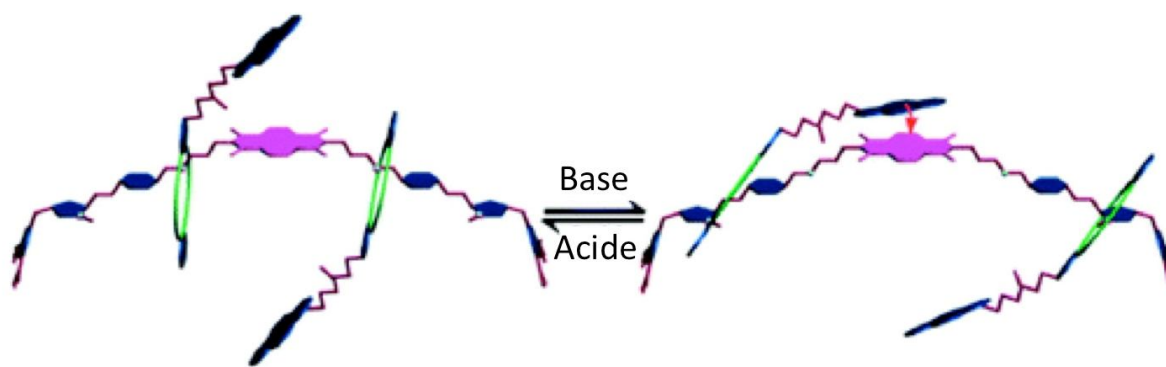
<sup>77</sup> a) T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391-5393; b) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.

<sup>78</sup> Q. Jiang, H.-Y. Zhang, M. Han, Z.-J. Ding, Y. Liu, *Org. Lett.* **2010**, *8*, 1728-1731.

lorsque les ammoniums sont déprotonés, les anneaux vont se déplacer au niveau des triazoliums. Le mouvement inverse est réalisé par reprotonation des amines. Nous pouvons toutefois noter que dans ce dernier cas, il n'y a pas de contrôle de l'orientation des macrocycles l'un par rapport à l'autre.



a)



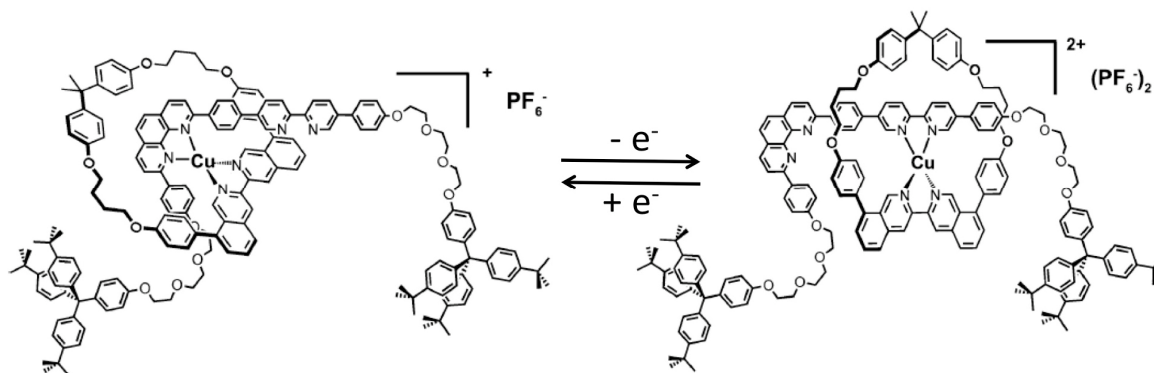
b)

**Figure III.2** : Double navette symétrique du groupe de Y. Liu; a) structure chimique du composé; en rouge, les deux types de stations (triazoliums et ammoniums); b) représentation symbolique du fonctionnement de cette double navette.

### 3) Les navettes réalisées au laboratoire

Afin de concevoir une double navette symétrique dont le mouvement serait contrôlé par la nature du cation métallique présent en solution, nous avons examiné les différentes navettes synthétisées au laboratoire. La première, présentée dans l'introduction générale, était fondée sur la différence de géométrie de coordination du couple Cu(I)/Cu(II).<sup>79</sup> Deux stations étaient alors incorporées au sein de l'axe d'un [2]rotaxane, une phénanthroline et une terpyridine (terpy). Un mouvement similaire était également observé au sein du muscle moléculaire par échange de métal (Cu(I)/Zn(II)) avec le même type de stations.<sup>80</sup> Par conséquent, l'introduction de deux terpy au sein d'un [3]rotaxane a fait l'objet d'une étude approfondie en vue de la synthèse d'une double navette symétrique.

Récemment, la modification de la structure du macrocycle usuellement utilisé pour la synthèse de navettes a permis d'augmenter considérablement la vitesse des mouvements de translation en remplaçant le motif phénanthroline par un motif bi-isoquinoline.<sup>81</sup> Ce changement de macrocycle a également permis de mettre en évidence un nouveau type de discrimination entre deux stations différentes : une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp) et une bipyridine (bipy).<sup>82</sup> Le mouvement utilisant ces deux types de stations est induit électrochimiquement à l'aide du couple Cu(I)/Cu(II) (Figure III.3). Cette voie a également été explorée pour la synthèse d'une double navette symétrique.



**Figure III.3 :** Navette fondée sur une discrimination dpp - bipy.

<sup>79</sup> J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 525-528.

<sup>80</sup> a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284-3287; b) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456-1466.

<sup>81</sup> a) F. Durola, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3537-3540; b) F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4124-4134.

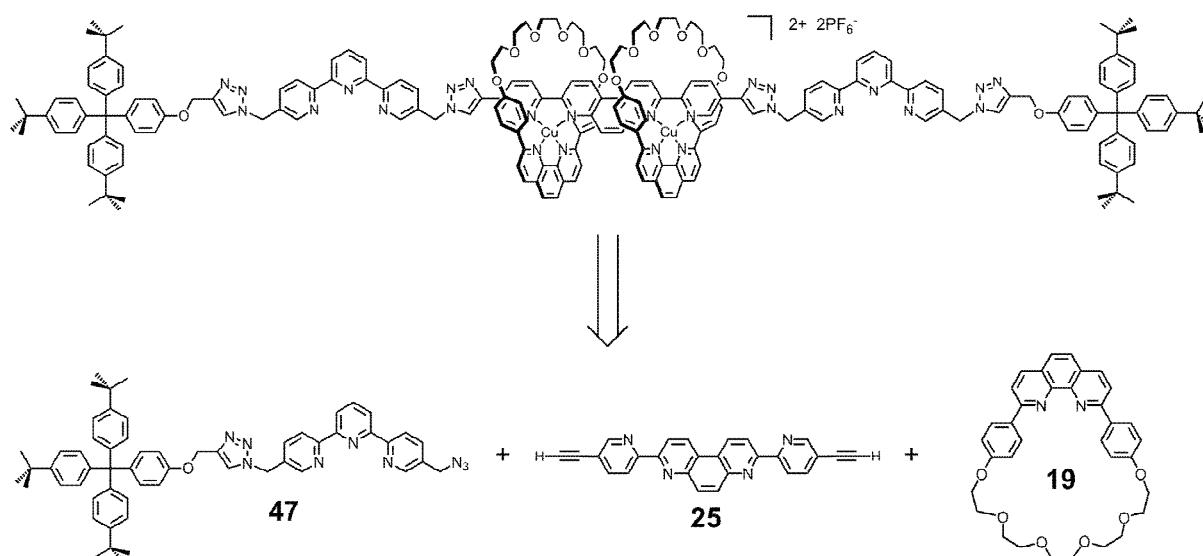
<sup>82</sup> J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 34-43.

## II. Stratégie fondée sur un axe incorporant deux terpyridines

### 1) Molécule cible

La molécule cible de cette partie est un [3]rotaxane incorporant deux macrocycles et un rail constitué du motif bis-bidentate utilisé dans les chapitres précédents, et une terpy à chaque extrémité. Cet enchaînement de ligands bidentates et tridentates devait permettre, *a priori*, la réalisation d'un mouvement de double navette symétrique par un stimulus électrochimique.

Afin de synthétiser ce [3]rotaxane, nous avons décidé de partir du rail acétylénique **25** qui a déjà été utilisé dans les deux premiers chapitres et d'une terpy incorporant un groupement encombrant d'un côté et une fonction azoture de l'autre pour la réaction de "bouchonnage" par réaction de "click". Cette terpy **47** a été synthétisée par Stéphanie Durot, Maître de Conférence au laboratoire.



**Figure III. 4** : Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant une motif bis-bidentate au centre et deux terpy aux extrémités.

## 2) Synthèse de rotaxanes

Nous avons dans un premier temps tenté de synthétiser le [3]rotaxane cible en enfilant deux macrocycles **19** autour du rail **25**, puis en bouchonnant le [3]pseudorotaxane intermédiaire **30** (dont la synthèse a déjà été décrite dans le chapitre 1) avec la terpy **47** en utilisant comme catalyseur pour la réaction de "click" du  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ . Cette réaction n'a malheureusement pas mené au [3]rotaxane désiré. Nous avons alors soupçonné la réaction de "bouchonnage" de ne pas avoir été très efficace étant donnée la quantité de macrocycle obtenue après démétallation du système.

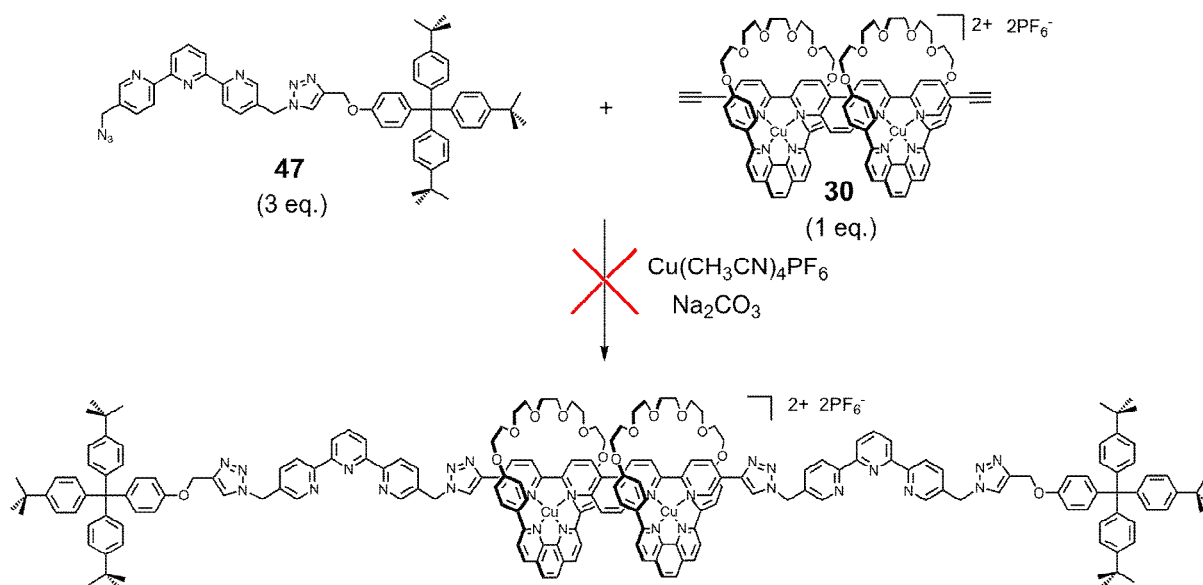
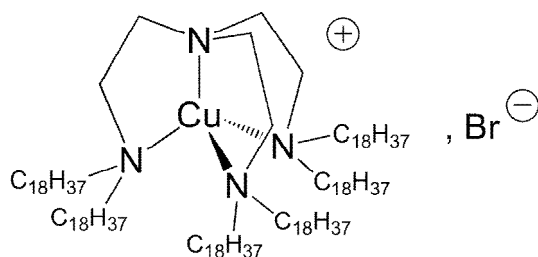


Figure III.5 : Tentative de synthèse de la molécule cible.

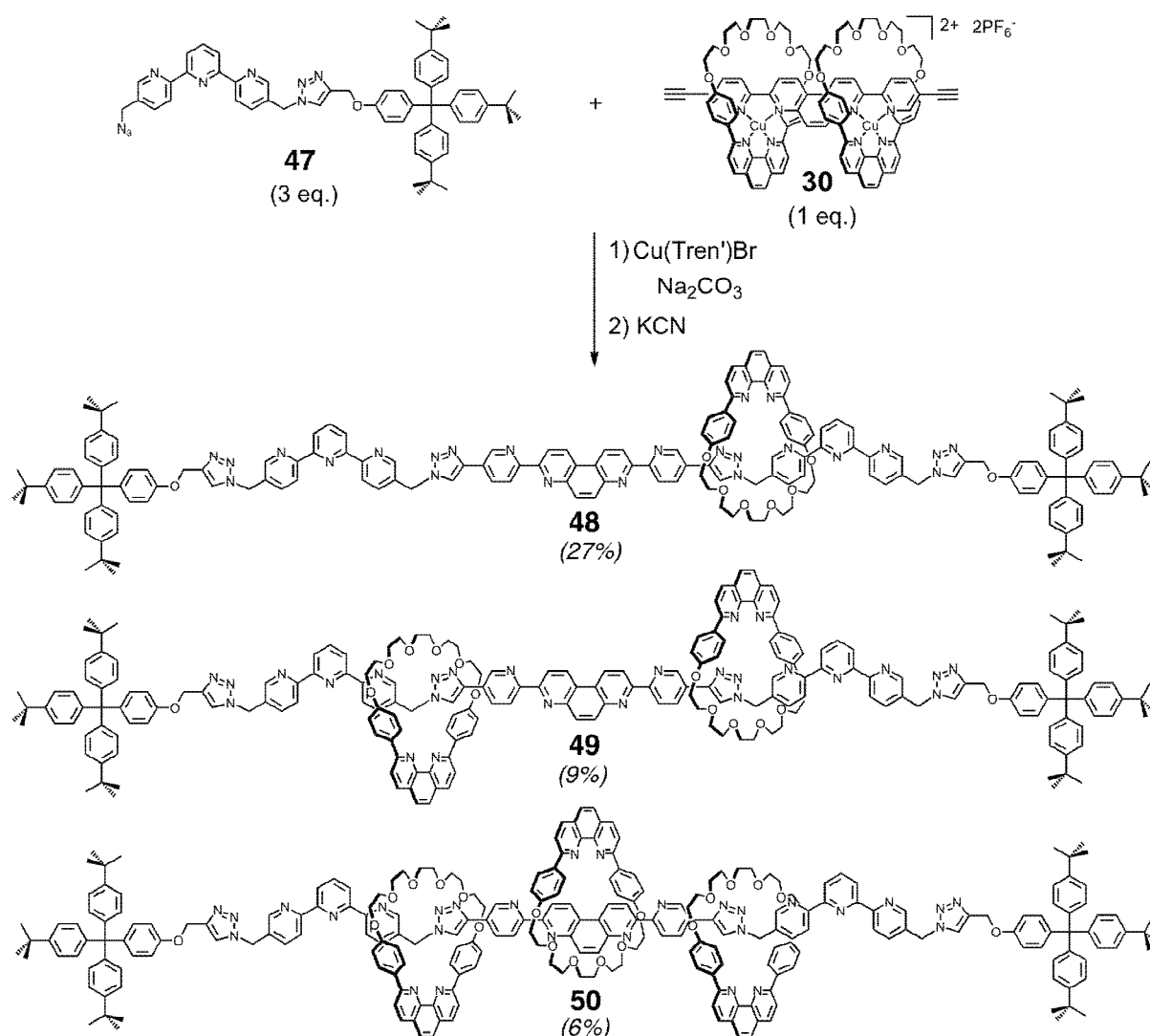
Cet écueil a pu être contourné en utilisant un catalyseur différent mis au point par le groupe de Jean-Marc Vincent et décrit comme particulièrement efficace vis-à-vis de la réaction de "click".<sup>83</sup> Celui-ci est constitué d'un cuivre(I) coordonné à un dérivé de la triéthylènediamine (Figure III.6) que nous noterons  $\text{Cu}(\text{Tren}')\text{Br}$  par la suite.



<sup>83</sup> N. Cadelon, D. Lastécouères, A. Khadri Diallo, J. Ruiz Aranzaes, D. Astruc, J.-M. Vincent, *Chem. Comm.* **2008**, 741.

**Figure III.6 :** Catalyseur Cu(Tren')Br développé par le groupe de Jean-Marc Vincent.

L'utilisation de ce catalyseur a permis d'obtenir, après démétallation du système et chromatographies sur colonne d'alumine, un [2]rotaxane, un [3]rotaxane et un [4]rotaxane (Figure III.7).



**Figure III.7 :** Synthèse des rotaxanes **48**, **49** et **50**.

Le [2]rotaxane **48**, obtenu avec un rendement de 27%, provient d'un "désenfilage" partiel du [3]pseudorotaxane intermédiaire et du "bouchonnage" du [2]pseudorotaxane résultant. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans plusieurs laboratoires (dont le nôtre), et il n'est donc pas très surprenant d'observer un "désenfilage" partiel avec la présence de ligands "frustrés" (en l'occurrence les terpy). Le [3]rotaxane **49**, obtenu avec un rendement de 9%, est le composé désiré, constitué de deux anneaux et de quatre motifs chélatants, deux

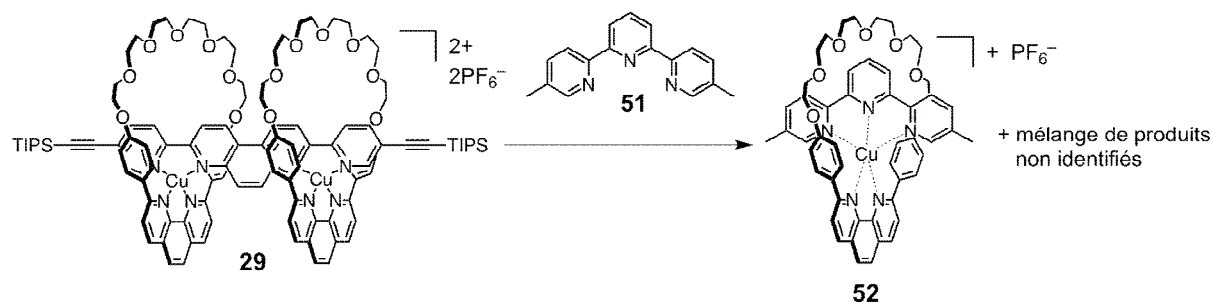
tridentates et deux bidentates, au niveau de l'axe. Le [4]rotaxane **50**, obtenu avec un rendement 6%, contient 3 anneaux, ce qui est beaucoup plus surprenant que les deux composés précédents. Ce composé provient du bouchonnage du [3]pseudorotaxane **30** par une terpy libre **47** et une terpy enfilée par un anneau. Cela signifie que la labilité des complexes du Cu(I) et leurs stabilités relatives engendrent une répartition quasi-statistique de l'anneau entre les ligands bidentates et les ligands tridentates ne permettant pas d'obtenir le [3]rotaxane désiré avec un bon rendement. La manipulation "inverse", consistant à enfiler le macrocycle autour de la terpy et à bouchonner le rail libre par ce pseudorotaxane, a été tentée mais n'a pas permis d'éviter cette répartition de l'anneau autour des différents ligands.

### 3) Propriétés de coordination du [3]rotaxane **49**

Afin de positionner les macrocycles de façon précise au niveau du rail (Figure III.4), nous avons tenté de métaller le [3]rotaxane **49** à l'aide de deux équivalents de Cu(I). De façon tout à fait inattendue, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé résultant s'est révélé quasi-ininterprétable, mettant en évidence l'apparition d'un mélange de produits. Une analyse par chromatographie sur couche mince de silice a confirmé cette observation. La réaction a été réalisée une deuxième fois afin d'écarter l'hypothèse d'une erreur de manipulation. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  s'est révélé très similaire au premier, ce qui a confirmé que les propriétés de coordination du [3]rotaxane **49** étaient différentes de celles auxquelles nous pouvions nous attendre, à savoir une coordination sélective du cuivre(I) au niveau des motifs bidentates. Au vu des spectres obtenus, nous pouvons cependant faire une remarque : plusieurs signaux (4 doublets) sont apparus entre 6,0 et 6,5 ppm, révélant la présence de plusieurs types d'espèces métallées. Ce résultat semble indiquer une faible sélectivité de la coordination des macrocycles à l'aide de Cu(I) entre les différentes stations proposées. Afin de confirmer ce résultat, nous avons mis en présence un équivalent de [3]pseudorotaxane de Cu(I) **29** déjà synthétisé (cf chapitre 1) et deux équivalents de diméthylterpyridine **51**. Après une nuit d'agitation sous atmosphère inerte dans un mélange dichlorométhane / acétonitrile en présence d'ascorbate de sodium (pour s'assurer de n'avoir que du cuivre(I) en solution), nous avons constaté, par spectroscopie RMN, la dégradation du [3]pseudorotaxane et l'apparition de deux nouvelles espèces enfilées de façon non négligeable. Parmi celles-ci, nous avons pu identifier le [2]pseudorotaxane **52** correspondant à une terpy enfilée dans un macrocycle par comparaison avec le spectre RMN d'un échantillon authentique (Figure III.8). La deuxième



espèce nouvellement apparue correspond très vraisemblablement au [3]pseudorotaxane de départ duquel un anneau se serait soustrait. Ce test nous a permis de confirmer le manque de sélectivité observé précédemment.



**Figure III.8** : Dégradation du [3]pseudorotaxane **29** en présence de terpy **51**.

Cette observation a remis en question le design prévu pour la double navette symétrique. Nous avons toutefois tenté de coordonner deux équivalents de Zn(II) au [3]rotaxane **49** afin de positionner les deux macrocycles au niveau des stations terpy, mais le spectre RMN obtenu était trop large pour nous permettre d'identifier sans ambiguïté la position des macrocycles.

### III. Synthèse et propriétés d'un [5]rotaxane linéaire

Avant de revoir la structure de la double navette symétrique envisagée, nous avons souhaité synthétiser le dernier membre de la famille de rotaxanes synthétisés précédemment : un [5]rotaxane linéaire comportant 4 anneaux. L'obtention du [4]rotaxane **50** comportant 3 anneaux nous a montré qu'une terpy enfilée dans un macrocycle était capable de réagir selon une réaction de "click" avec un rail enfilé dans deux macrocycles. Par conséquent, l'idée est de bouchonner un rail enfilé dans deux macrocycles par deux terpy également enfilées.

Par ailleurs, la synthèse de rotaxanes linéaires possédant un nombre d'anneaux relativement élevé reste un défi intéressant, et les publications de ce type de composés restent peu nombreuses. Nous n'avons répertorié que quatre groupes ayant publié la synthèse de [5]rotaxanes linéaires : le nôtre,<sup>84</sup> le groupe de T. Takata,<sup>85</sup> le groupe de J.F. Stoddart<sup>86</sup> ainsi que le groupe de J. Wu<sup>87</sup>. De plus, la particularité du composé envisagé par rapport aux [5]rotaxanes déjà publiés serait de posséder deux types d'entités coordinantes au niveau de l'axe.

#### 1) Synthèse d'un [5]rotaxane linéaire

La synthèse du [5]rotaxane linéaire **54** a été réalisée par "bouchonnage" du [3]pseudorotaxane **30** par le [2]pseudorotaxane **53** synthétisé par Stéphanie Durot incorporant une terpy et le macrocycle **19**, en présence de catalyseur Cu(Tren')Br. Après démétallation du système puis purification sur colonne d'alumine, le [5]rotaxane **54** a été obtenu avec un très bon rendement de 75% (Figure III.9). Ce rendement, meilleur que pour la synthèse du [3]rotaxane **31**, est vraisemblablement dû à l'utilisation d'un catalyseur plus efficace que Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> utilisé dans les chapitres précédents. Par ailleurs, nous avons pu identifier, sans les isoler, la présence des rotaxanes **49** (2 anneaux) et **50** (3 anneaux) formés au cours de la réaction par "désenfilage" partiel des pseudorotaxanes intermédiaires.

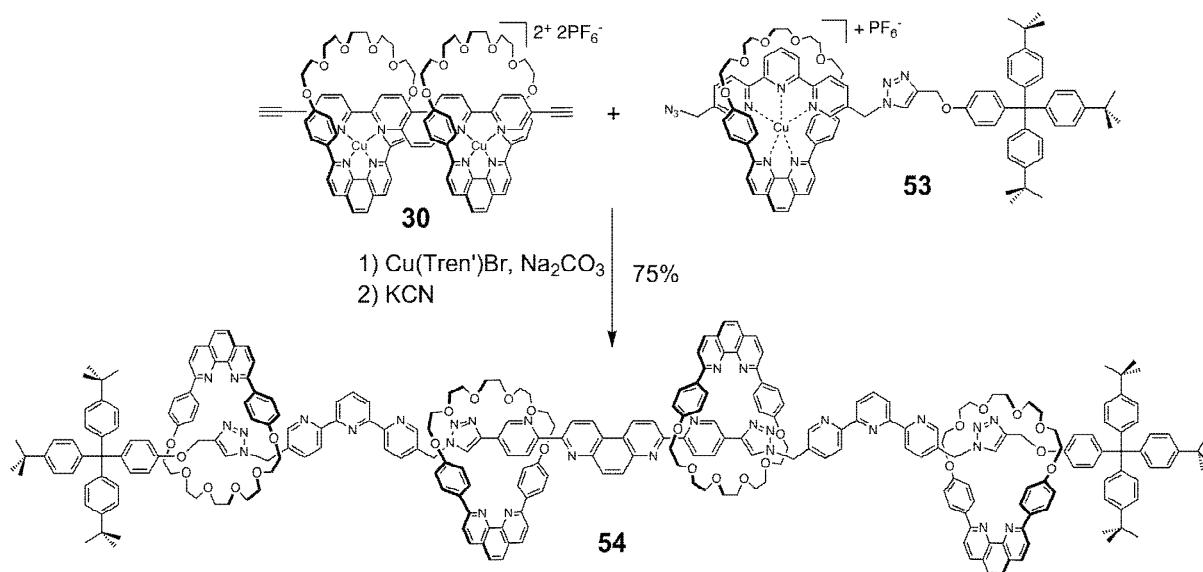
---

<sup>84</sup> a) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 906; b) N. Solladié, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3684-3692.

<sup>85</sup> N. Watanabe, T. Yagi, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Commun.* **2002**, 2720-2721.

<sup>86</sup> J. Wu, K. C.-F. Leung, J. F. Stoddart, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 17266-17271.

<sup>87</sup> J. Yin, S. Dasgupta, J. Wu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1712-1715.



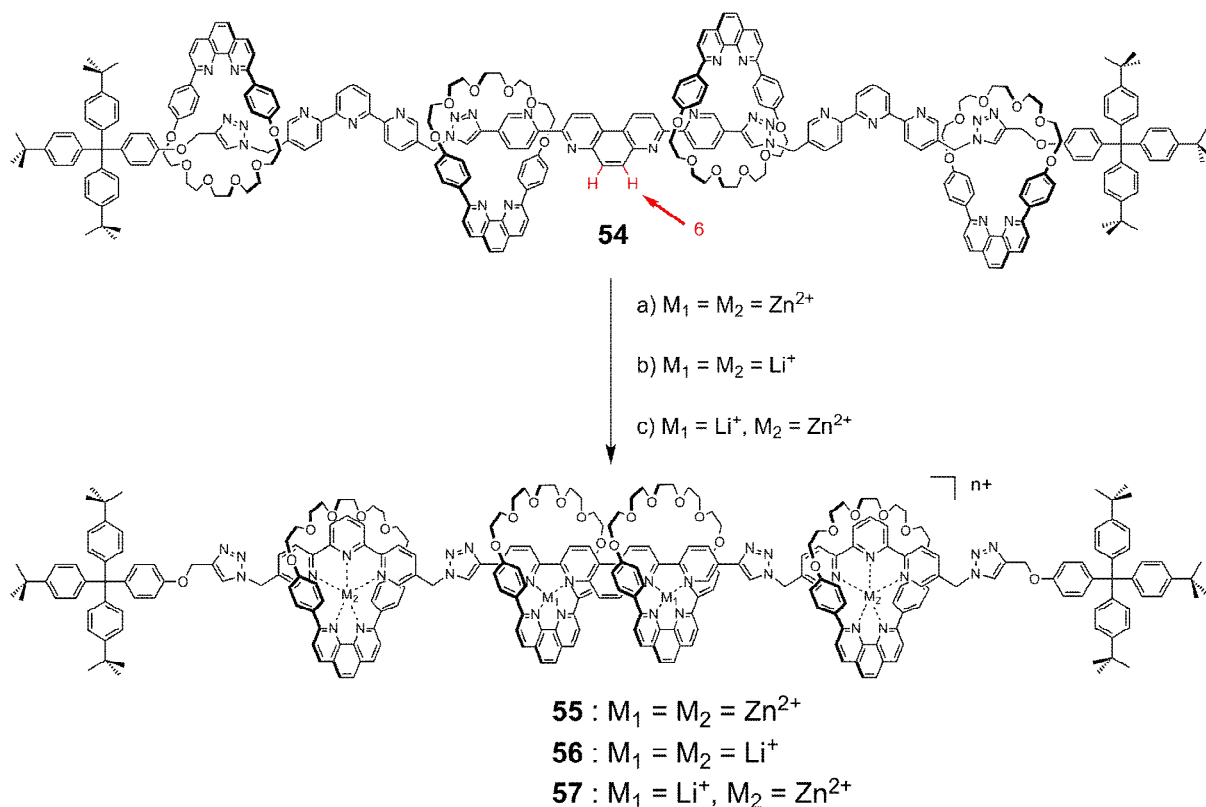
**Figure III.9 :** Synthèse du [5]rotaxane linéaire **54**.

## 2) Propriétés de coordination du [5]rotaxane **54**

Les propriétés de coordination du [5]rotaxane **54** ont été étudiées vis-à-vis de deux cations métalliques différents : Zn<sup>2+</sup> et Li<sup>+</sup>. Nous avons porté notre choix sur ces deux cations car le premier est généralement pentacoordiné et le second tétracoordiné. Ainsi, nous avons souhaité mettre en évidence la possibilité de former un [5]rotaxane possédant deux types de cations métalliques à des positions bien déterminées. Le cuivre(I) n'ayant pas fait montre d'une réelle sélectivité entre les deux types de stations proposées par le rail, nous ne l'avons pas utilisé pour cette étude.

### *a. Métallation du [5]rotaxane **54***

Le [5]rotaxane **54** a dans un premier temps été métallé à l'aide de 4 équivalents de Zn(OTf)<sub>2</sub>. Ceci nous a permis d'obtenir le [5]rotaxane **55** possédant 4 cations Zn<sup>2+</sup> avec un rendement de 92% (Figure III.10).

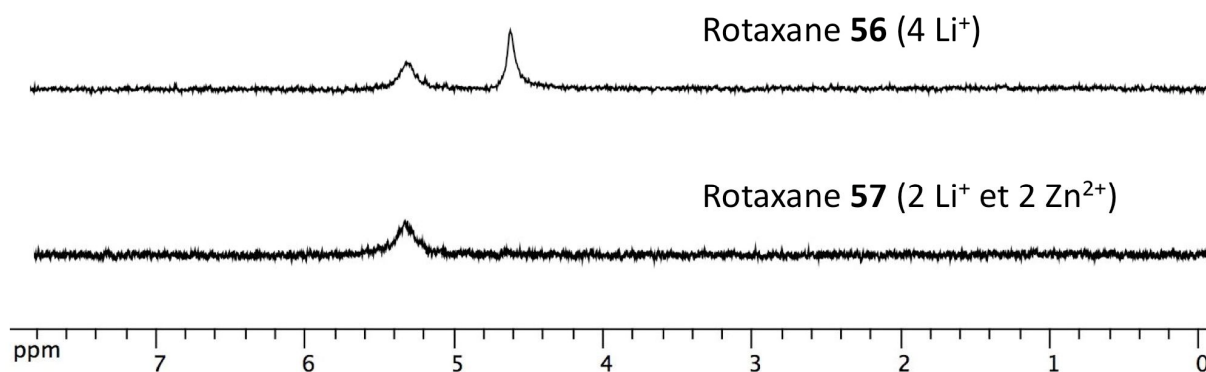


**Figure III.10** : Métallation du [5]rotaxane **54** à l'aide de différents cations métalliques.

L'homologue possédant 4 cations  $Li^+$  a également été synthétisé en utilisant un excès de  $Li(BF_4)$ . Le [5]rotaxane **56** a ainsi pu être obtenu avec un rendement quantitatif et caractérisé par spectroscopie RMN  $^1H$ . Cependant, du fait de sa relative instabilité, ce rotaxane n'a pu être caractérisé par spectrométrie de masse. Seul le complexe possédant 2 cations  $Li^+$  a pu être détecté. Par conséquent, afin de montrer que ce rotaxane coordinaient bien deux types de cations  $Li^+$  magnétiquement non équivalents, nous avons enregistré un spectre RMN  $^7Li$ . Celui-ci nous a permis d'identifier deux signaux différents à 5,33 et 4,63 ppm d'égales intensités, montrant ainsi que tous les sites de coordination étaient saturés par des cations  $Li^+$  (Figure III.11).

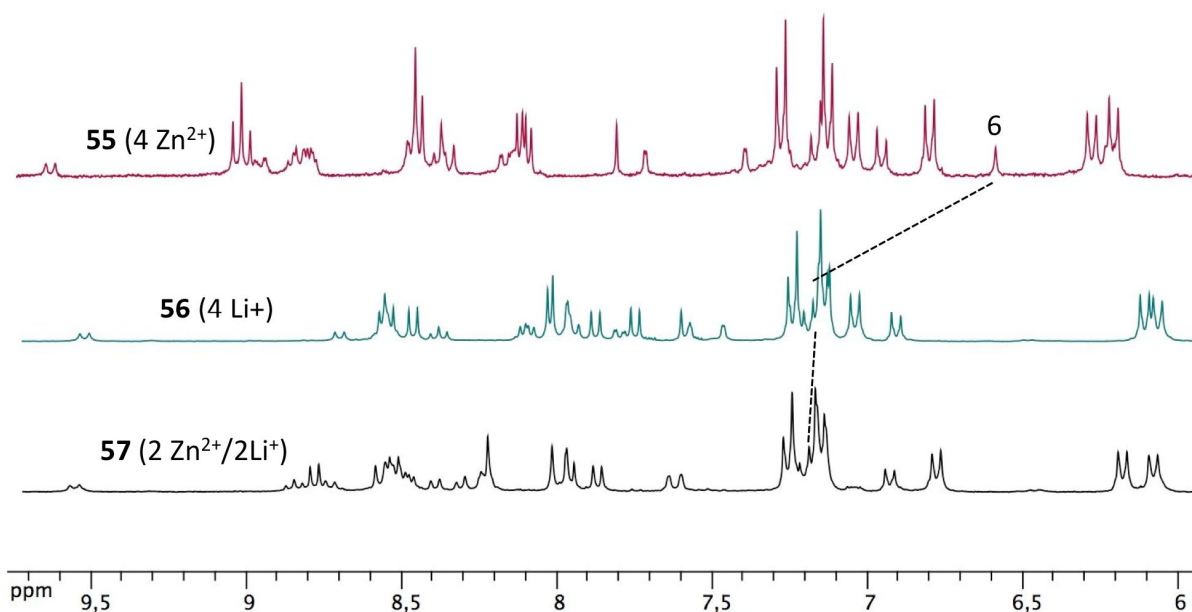
Nous avons ensuite synthétisé le [5]rotaxane possédant deux cations  $Zn^{2+}$  et deux cations  $Li^+$  par additions de deux équivalents de  $Zn(OTf)_2$  et deux équivalents de  $Li(BF_4)$ . Le [5]rotaxane **57** a ainsi pu être obtenu quantitativement et caractérisé par spectroscopie RMN  $^1H$ . Nous pouvons noter que cette fois-ci, seule une quantité stoechiométrique de  $Li(BF_4)$  a été nécessaire à la formation du rotaxane désiré. Ce [5]rotaxane **57** n'a de même pu être caractérisé par spectrométrie de masse, seuls des complexes possédant deux  $Zn^{2+}$  ou bien un  $Zn^{2+}$  et un  $Li^+$  ayant pu être détectés. Nous avons par conséquent enregistré un spectre RMN  $^7Li$  afin de montrer que le rotaxane coordinaient deux cations  $Li^+$  au niveau d'un seul type

d'unité chélatante du rail. Effectivement, seul un signal été détecté à 5,33 ppm, déplacement identique à l'un des deux signaux obtenus pour le rotaxane **56** possédant 4 cations  $\text{Li}^+$  (Figure III.11). Ce spectre, ainsi que le spectre RMN  $^1\text{H}$ , nous a permis de montrer (par des considérations de symétrie) que ce rotaxane possédait deux cations  $\text{Zn}^{2+}$  et deux cations  $\text{Li}^+$  à des positions bien déterminées.



**Figure III.11** : Spectres RMN  $^7\text{Li}$  des rotaxanes **56** et **57** entre 0 et 8 ppm.

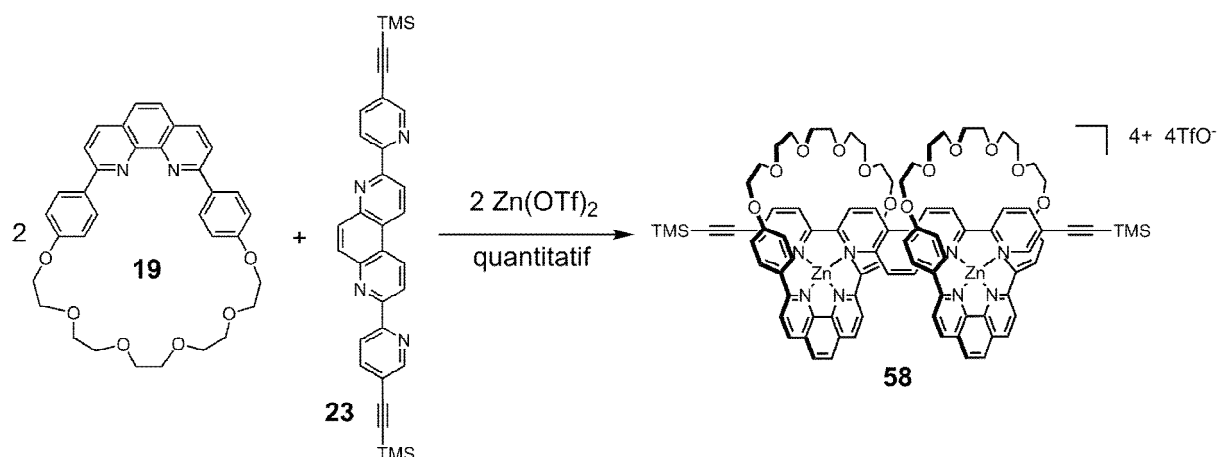
Cependant, bien qu'il soit aisément concevable que les cations  $\text{Zn}^{2+}$  soient coordonnés par les terpy et les cations  $\text{Li}^+$  par les motifs bidentates, aucune des observations mentionnées précédemment ne permettent de l'affirmer. Une analyse minutieuse des spectres RMN  $^1\text{H}$  nous a toutefois permis de prouver ces assertions. L'observation la plus frappante est le déplacement chimique du proton 6 (cf Figure III.12). Celui-ci est particulièrement blindé lorsque le [5]rotaxane **50** est métallé au  $\text{Zn}^{2+}$  (6,58 ppm), tandis qu'il conserve un déplacement chimique proche des valeurs rencontrées avec les rotaxanes des chapitres précédents lorsqu'il est métallé au  $\text{Li}^+$  (7,16 ppm). Ce même proton possède un déplacement chimique de 7,20 ppm lorsque le [5]rotaxane **50** est métallé avec deux cations  $\text{Zn}^{2+}$  et deux cations  $\text{Li}^+$ . Cette observation est une indication forte de la position des cations  $\text{Li}^+$  au niveau des stations bidentates.



**Figure III.12** : Partie aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  des [5]rotaxanes **55**, **56** et **57**.

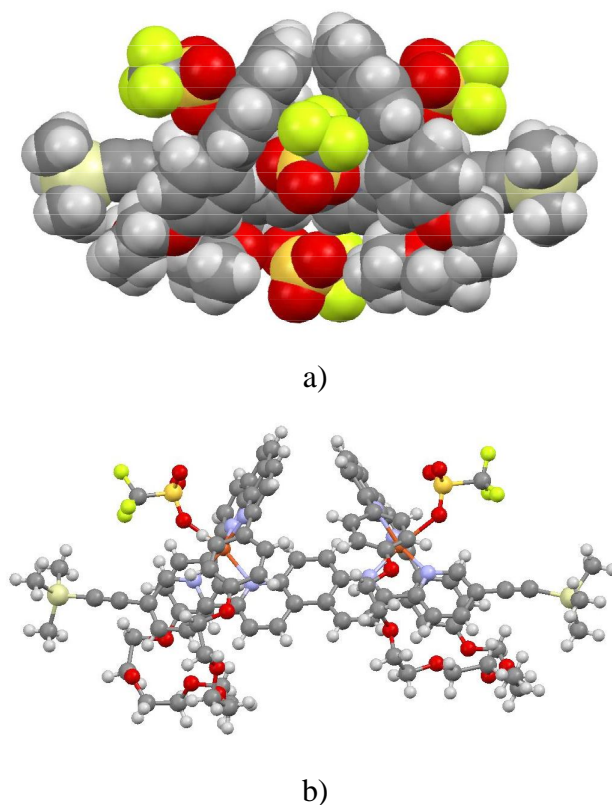
*b. Formation d'un [3]pseudorotaxane à l'aide de  $\text{Zn}^{2+}$*

Afin de savoir si le blindage particulier du proton 6 est une propriété intrinsèque de la coordination de  $\text{Zn}^{2+}$  au sein du motif bis-bidentate, nous avons réalisé l'enfilage du rail acétylénique **23** protégé par des fonctions TMS dont la synthèse a été présentée dans le premier chapitre dans le macrocycle **19** (le rail acétylénique **24** protégé par des fonctions TIPS n'a pas été utilisé car il a été montré que celui-ci ne pouvait s'enfiler dans le macrocycle **19** pour des raisons stériques). Ceci nous a permis d'obtenir le [3]pseudorotaxane **58** de façon quantitative (Figure III.13). Le proton 6 de ce pseudorotaxane présente également un blindage fort (6,50 ppm), ce qui permet d'affirmer que c'est bien la coordination de  $\text{Zn}^{2+}$  au niveau du motif bis-bidentate qui induit ce blindage particulier. Cette observation confirme la position des différents cations métalliques au sein du [5]rotaxane **57**.



**Figure III.13** : Formation du [3]pseudorotaxane **58**.

Pour comprendre pourquoi le proton H-6 était si fortement blindé, nous avons cristallisé le [3]pseudorotaxane **58** par diffusion lente de diisopropyléther dans une solution de **58** dans l'acétone. Nous avons ainsi obtenu des monocristaux qui ont été étudiés par Kari Rissanen. Une structure cristallographique aux rayons X du pseudorotaxane **58** a ainsi pu être obtenue (Figure III.14).



**Figure III.14** : Structure cristallographique du [3]pseudorotaxane **58**; a) représentation en modèle CPK; b) représentation en modèle boules et bâtons; dans cette dernière représentation, les molécules de solvant ainsi que les contre-ions ont été volontairement omis.

Cette structure met en évidence l'inclinaison des macrocycles l'un vers l'autre pour permettre au Zn(II) de satisfaire une géométrie pentacoordinée complétée par un anion triflate. Cette caractéristique, qui constitue une différence majeure avec la structure cristallographique du [3]pseudorotaxane **29** décrite dans le premier chapitre, permet d'expliquer le fort blindage du proton 6 dans ce composé. En effet, celui-ci est disposé au niveau du cône de blindage des deux phénanthrolines, d'où le signal à 6,50 ppm de ce proton en RMN.

De manière globale, la géométrie du [3]pseudorotaxane **58** est imposée par la dissymétrie de chaque chélate du rail. La présence d'une double liaison C=C entre les deux chélates du rail induit une gêne stérique non négligeable sur chacun d'entre eux. Les deux positions en  $\alpha$  des atomes d'azote de chaque motif bidentate sont par conséquent sensiblement différentes puisque l'une d'entre elles n'est pas substituée tandis que l'autre porte une double liaison HC=CH. La formation des complexes de Zn(II) pentacoordinés implique donc que le cinquième ligand se coordine du côté le plus accessible, à savoir du côté de l'azote externe. C'est exactement ce que montre la structure cristallographique avec la coordination de deux contre-ions triflates du côté non substitué des motifs bidentates, ce qui force les deux macrocycles à s'incliner l'un vers l'autre.

De manière plus précise, les angles N-Zn-N et N-Zn-O ont des valeurs comprises entre 80 et 160°. Les distances Zn-N sont comprises entre 2,03 et 2,17 Å et les distances Zn-O entre 2,26 et 2,33 Å. De la même façon que ce qui avait été observé pour la structure du [3]pseudorotaxane **29** (cf chapitre 1, Figure I.23), le rail (dont la distance Si-Si est de 2,4 nm) n'est pas parfaitement linéaire mais offre un angle Si-centroïde-Si de 165,4°. Contrairement au [3]pseudorotaxane **29**, les phénanthrolines des macrocycles ne sont pas parallèles mais offrent un angle de 59°, ce qui a pour conséquence de conférer au composé un espace très ouvert entre les chaînes polyéthylène glycol des macrocycles à l'intérieur duquel s'insèrent des molécules de solvant (acétone) et des contre-ions. La distance entre les atomes de carbone de la chaîne polyéthylène glycol les plus éloignés les un des autres dépasse 10 Å. De plus, l'angle dièdre centroïde<sub>1,10-phénanthroline</sub>...Zn1...Zn2... centroïde<sub>1,10-phénanthroline</sub> est de 21,23° et la distance Zn...Zn est légèrement supérieure à la distance Cu...Cu observé pour le [3]pseudorotaxane **29** (8,2 Å au lieu de 7,8 Å). D'autre part, la disposition des molécules au sein du cristal ne présente aucune particularité.

En conclusion, cette structure du composé **58** se différencie très largement de celle du [3]pseudorotaxane **29** qui comporte deux Cu(I) au lieu des deux Zn(II). Cette différence est essentiellement due aux exigences de coordination de ces deux ions métalliques.



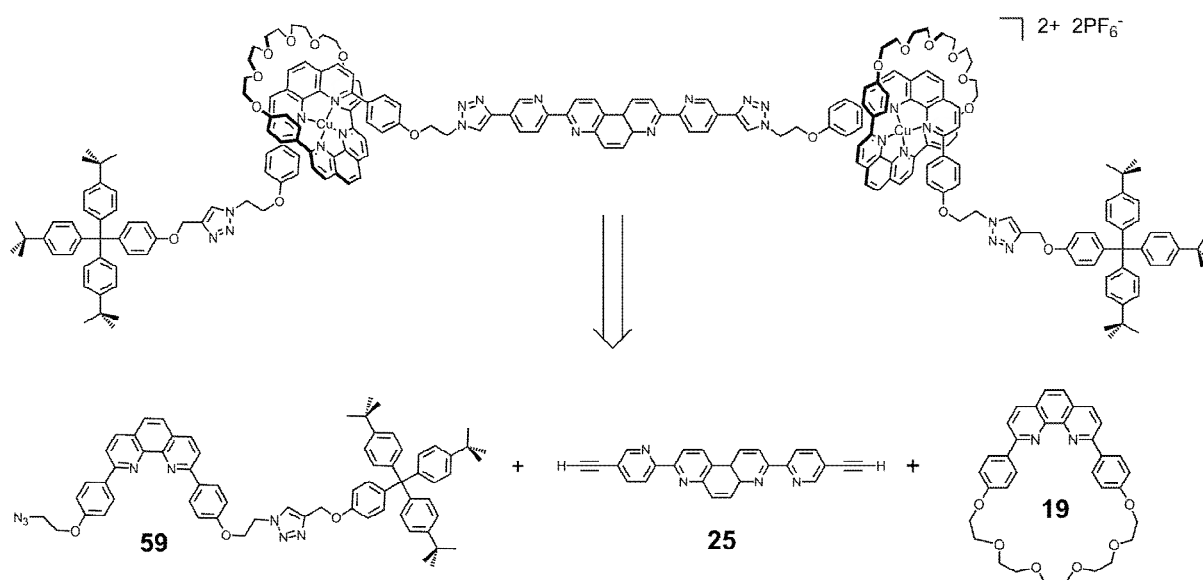
## IV. Stratégies fondées sur un axe incorporant deux dpp

Afin de réaliser une double navette symétrique, la stratégie incorporant deux terpy a été abandonnée, au profit de deux nouvelles stratégies incorporant deux dpp. Toute cette partie a été réalisée en collaboration avec Antoine Joosten, actuellement en stage post-doctoral au laboratoire.

### 1) Molécule cible n'incorporant que des motifs bidentates

#### a. Description de la molécule cible

La première stratégie envisagée incorpore la même partie centrale que précédemment et deux dpp aux extrémités (Figure III.15).



**Figure III.15** : Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant un motif bis-bidentate au centre et deux dpp aux extrémités.

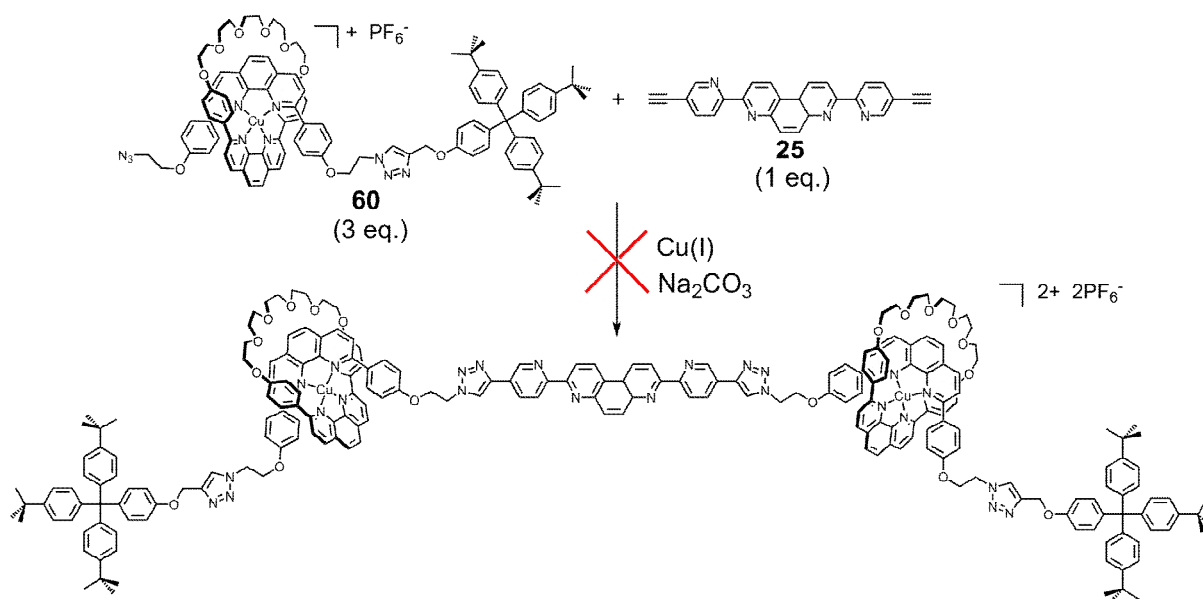
La structure du [3]rotaxane cible a été conçue à partir de la sélectivité dpp - bipy pour la coordination du couple Cu(I)/Cu(II), récemment démontrée au laboratoire (cf Figure III.3). Cet enchaînement de ligands bidentates devrait *a priori* permettre la réalisation d'un

mouvement de double navette symétrique par un stimulus électrochimique, si ce rotaxane se comporte comme attendu. Par ailleurs, contrairement à la double navette envisagée précédemment, la présence de cuivre(I) devrait éloigner les macrocycles l'un de l'autre tandis que le cuivre(II) devrait les rapprocher. Cette différence ne change toutefois pas la problématique relative à l'incorporation ultérieure de porphyrines au niveau des macrocycles.

Afin de synthétiser ce [3]rotaxane, nous sommes partis du rail acétylénique **25** utilisé précédemment et d'une dpp incorporant un groupement encombrant d'un côté et une fonction azoture de l'autre permettant de réaliser la réaction de "bouchonnage" par réaction de "click". Cette phénanthroline **59** a été synthétisée par Antoine Joosten.

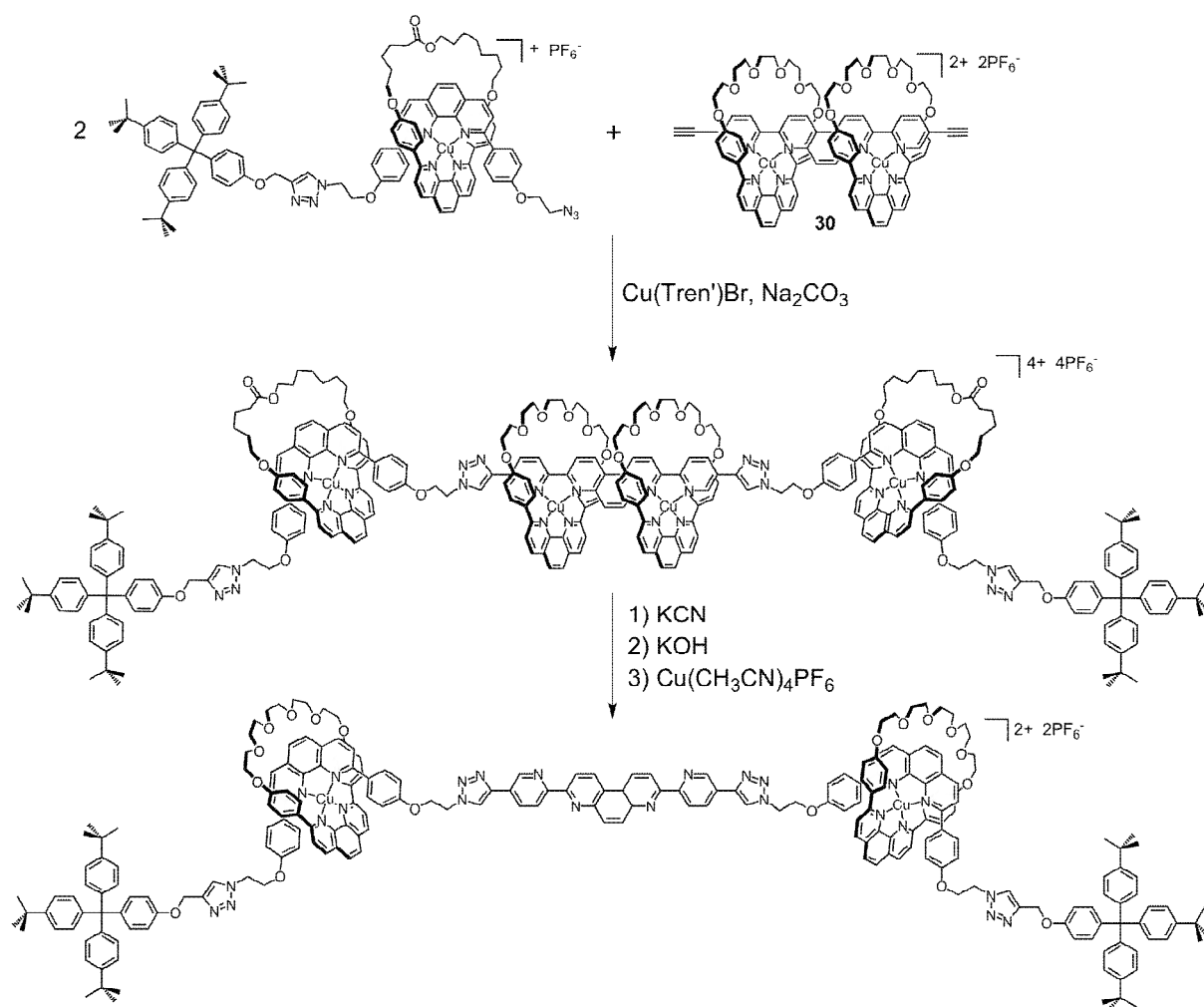
#### *b. Tentative d'obtention du [3]rotaxane cible*

Nous avons tenté de synthétiser le [3]rotaxane cible en enfilant la phénanthroline **59** dans le macrocycle **19** afin d'obtenir le [2]pseudorotaxane correspondant **60**, puis en réalisant une réaction de "bouchonnage" à l'aide du rail acétylénique **25**. Cette réaction a été testée à l'aide des deux catalyseurs utilisés précédemment :  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  et  $\text{Cu}(\text{Tren}')\text{Br}$  (Figure III.16). Cependant, aucun de ces catalyseurs n'a permis d'obtenir le rotaxane désiré. La réaction de "click" a très vraisemblablement eu lieu de façon quantitative au vu des spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus (disparition des protons acétyléniques), mais le mélange de rotaxanes obtenu s'est révélé inséparable, que ce soit en version métallée ou en version démétallée. Le problème pourrait provenir du manque de solubilité du rail **25**. En effet, celui-ci n'étant pas très soluble, la réaction de "click" est certainement peu efficace avec ce ligand **25** seul. En revanche, en de raison l'utilisation d'une quantité totale en Cu(I) assez importante pour réaliser la réaction de "click" et "maintenir" les pseudorotaxanes, il est envisageable qu'une partie des macrocycles ait été enfilée par le rail. Dans ce cas, celui-ci devient beaucoup plus soluble et peut ainsi être bouchonné. C'est ainsi que nous pourrions expliquer la formation de rotaxanes différents du rotaxane cible en quantité non négligeable.



**Figure III.16 :** Tentative de synthèse du [3]rotaxane cible.

Des travaux sont actuellement en cours de réalisation par Antoine Joosten au laboratoire afin de contourner cet écueil. Une des stratégies envisagées consiste à enfiler la totalité des motifs bidentates dans des macrocycles afin de permettre une bonne solubilisation des différentes parties, la moitié des macrocycles devant être fonctionnalisée de façon à pouvoir être éliminée par la suite par ouverture de cycle. Il est envisagé d'utiliser un macrocycle incorporant, au lieu d'une chaîne polyéthylène glycol, une fonction lactone qui pourrait ainsi s'ouvrir en milieu basique. Un tel macrocycle a été synthétisé au laboratoire par Jean-Marc Kern, ancien chercheur du laboratoire et Yannick Matter, ancien étudiant du laboratoire. Un [5]rotaxane serait donc synthétisé dans un premier temps, puis celui-ci donnerait un [3]rotaxane par ouverture de deux macrocycles. Cette nouvelle stratégie est présentée figure III.17.



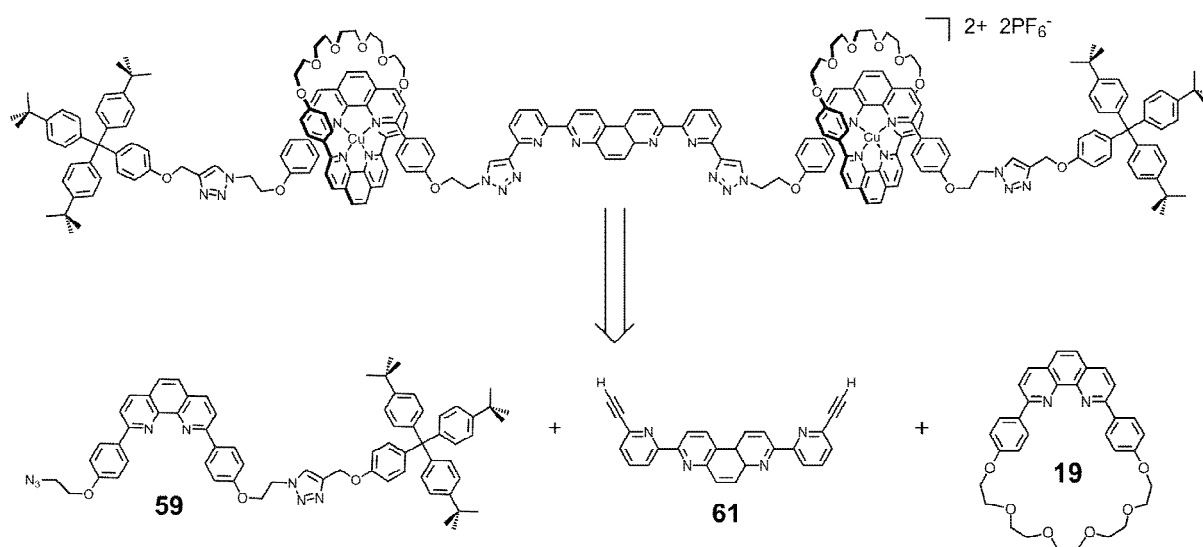
**Figure III.17** : Stratégie envisagée pour la synthèse du [3]rotaxane cible par formation intermédiaire d'un [5]rotaxane.

## 2) Molécule cible incorporant des motifs bidentates et tridentates

### a. Description de la molécule cible

Parallèlement à la stratégie décrite précédemment, nous avons envisagé la synthèse d'un [3]rotaxane incorporant deux motifs tridentates au centre et deux dpp aux extrémités. Pour ce faire, l'idée est de tirer partie de la réaction de bouchonnage lors de laquelle est formée une unité potentiellement coordinante : le triazole. Si celui-ci est positionné en  $\alpha$  des azotes de la partie centrale du rail (et non en  $\beta$  comme dans les précédents rotaxanes), il pourrait intervenir dans la coordination d'un ion métallique, formant ainsi un analogue de

terpy. Ce type de ligands incorporants des unités triazoles coordinantes afin de former de analogues de terpyridines a déjà été décrit dans la littérature.<sup>88</sup> Le désavantage de cette méthode est de devoir synthétiser un nouveau rail acétylénique dont la triple liaison de situerait en  $\alpha$  (et non plus en  $\beta$ ) de l'azote pyridinique. L'avantage de cette méthode est de se rapprocher un peu plus de la sélectivité dpp - terpy bien connue au laboratoire. De plus, cette méthode permet de former, lors de la réaction de "bouchonnage", le motif bis-tridentate, ce qui constitue une stratégie convergente et élégante.



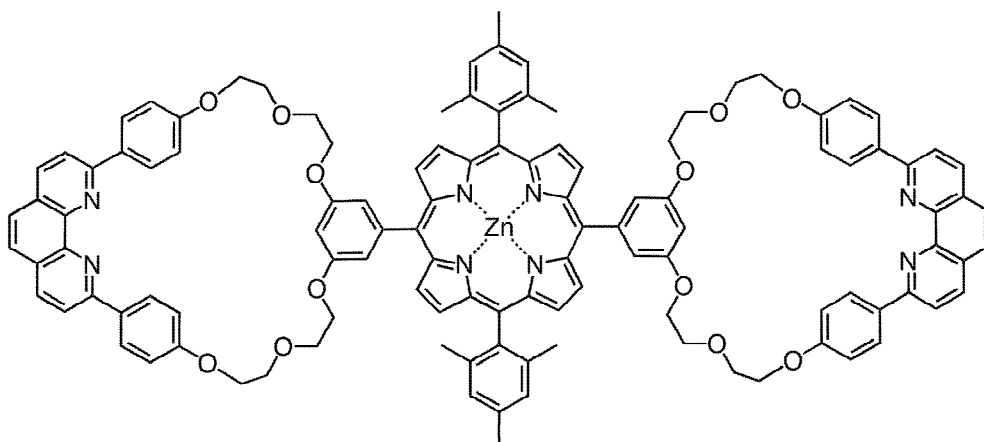
**Figure III.18** : Schéma rétrosynthétique du [3]rotaxane cible incorporant deux motifs tridentates au centre et deux dpp aux extrémités.

Cependant, le [3]rotaxane cible possède l'inconvénient d'avoir des macrocycles vraisemblablement penchés au même titre que dans la structure du composé **58** (cf structure cristallographique Figure III.14) lorsqu'il se situeront en position centrale, ce qui ne pose aucun problème dans l'optique d'une double navette symétrique mais est plus problématique dans l'éventualité de disposer des porphyrines dans le dos des phénanthrolines des macrocycles. Toutefois, il est tout à fait envisageable d'utiliser des macrocycles ou bis-macrocycles plus flexibles que le bis-macrocycle **33** utilisé dans le chapitre 2. Un exemple de bis-macrocycle porphyrinique plus flexible synthétisé au laboratoire par Cécile Roche, actuellement en doctorat, est présenté figure III.19.<sup>89</sup> Outre ces considérations relatives au

<sup>88</sup> a) T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853-2855; b) Y. Li, J. C. Huffman, A. H. Flood, *Chem. Commun.* **2007**, 2692-2694; c) R. M. Meudtner, M. Ostermeier, R. Goddard, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9834-9840.

<sup>89</sup> a) J.-C. Chambron, S. Chardon-Noblat, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2343-2349; b) C. Roche, A. Sour, F. Niess, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2795-2800.

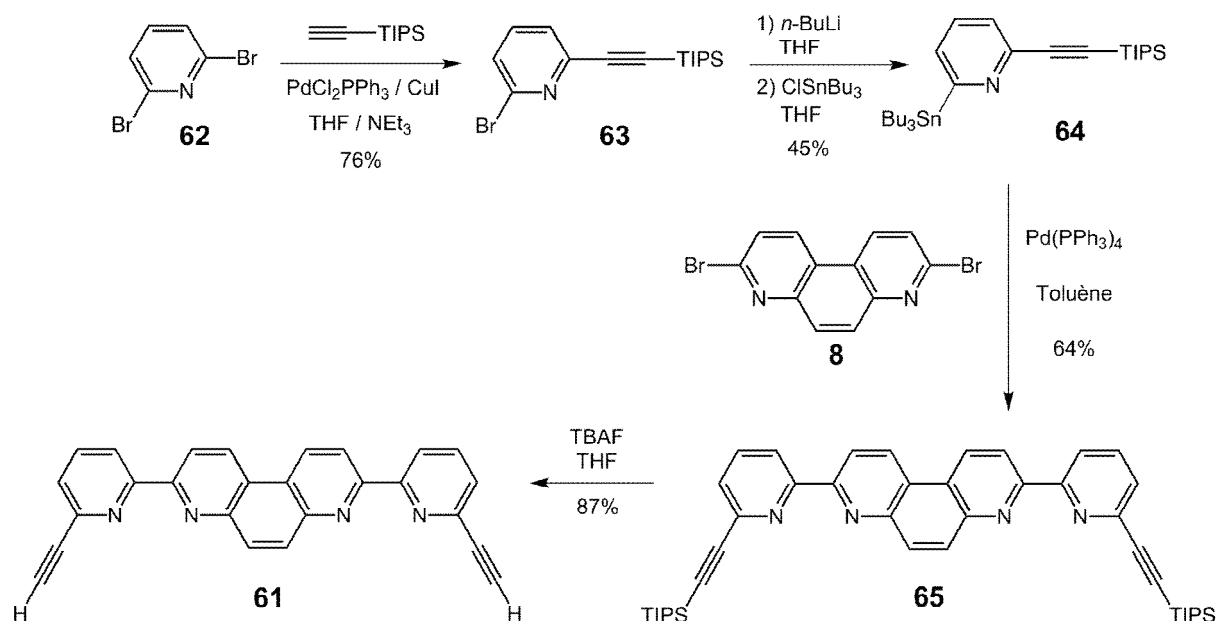
projet incorporant des porphyrines, la synthèse d'une double navette symétrique constitue un défi en soi. Nous avons donc décidé d'envisager cette stratégie.



**Figure III.19** : Exemple de bis-macrocycle porphyrinique flexible synthétisé au laboratoire par Cécile Roche.

#### *b. Synthèse du nouveau rail acétylénique 61*

Afin d'envisager la synthèse du [3]rotaxane précédemment décrit, il a fallu synthétiser le nouveau rail acétylénique **61**. Celle-ci commence par un mono-couplage de Sonogashira entre la 2,6-dibromopyridine **62** et le triisopropylsilylacétylène selon des conditions classiques afin d'obtenir la 2-bromo-6-triisopropylsilylacétylène-pyridine **63** avec un rendement de 76%. Le composé **63** a ensuite été transformé en 2-tributylstannyl-6-triisopropylsilylacétylène-pyridine **64** avec un rendement de 45% par action du *n*-BuLi, puis du chlorure de tributylstannane ClSnBu<sub>3</sub>. Le composé **64** a ensuite été couplé selon une réaction de Stille à la 3,8-dibromo-4,7-phénanthroline **8** (dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 1) afin d'obtenir le nouveau rail **65** avec un rendement de 64%. Ce dernier composé est ensuite déprotégé à l'aide de TBAF afin d'obtenir le composé cible **61** avec un rendement de 87% (Figure III.20).



**Figure III.20** : Synthèse du rail acétylénique **61**.

Par manque de temps, le composé **61** n'a pu faire l'objet de tests d'"enfilage" et de "bouchonnage". Cependant, avant d'envisager la synthèse d'une double navette avec ce composé, nous devons tester son aptitude à former des rotaxanes. Le [3]rotaxane modèle ainsi formé devra ensuite faire l'objet d'études électrochimiques afin d'obtenir le potentiel d'oxydation du couple Cu(I)/Cu(II) dans un tel environnement. Une fois ces tests réalisés, ce ligand **61** pourra éventuellement être utilisé pour la conception d'une double navette telle qu'elle a été décrite précédemment.

En conclusion, nous avons synthétisé un [3]rotaxane dont l'axe comporte deux motifs bidentates et deux motifs tridentates. Cependant, celui-ci n'a pu montrer des propriétés de double navette. Néanmoins, nous avons pu synthétiser un [5]rotaxane, dont la synthèse représentait également un défi intéressant, comportant le même axe. Ce [5]rotaxane a montré des propriétés de coordination étonnantes en terme de sélectivité vis-à-vis des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Deux autres approches, incorporant deux unités dpp au sein de l'axe, ont ensuite été envisagées pour l'élaboration d'une double navette, mais aucune n'a pour l'instant abouti par manque de temps. Néanmoins, ces deux nouvelles stratégies offrent de bonnes chances d'aboutir à la double navette désirée.





# Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine très actif des rotaxanes fonctionnels et dynamiques. Plusieurs systèmes originaux, représentant un défi de synthèse intéressant, ont pu être réalisés.

Tout d'abord, deux [4]rotaxanes cycliques, faisant partie d'une famille de molécules comportant très peu d'exemples dans la littérature, ont pu être synthétisés avec de très bons rendements. La stratégie de synthèse est fondée sur de nouveaux concepts d'assemblage non covalent. Le premier [4]rotaxane cyclique, dont les bis-macrocycles possèdent des espaces aromatiques électrodéficients, a montré des propriétés de récepteurs intéressantes vis-à-vis de certains petits substrats pouvant réaliser un empilement  $\pi$  de manière efficace comme le TTF. La constante d'association obtenue avec ce dernier composé, de l'ordre de 100, pourra faire l'objet d'une optimisation en modifiant le solvant utilisé ou le cation métallique du système.

Le second [4]rotaxane cyclique, dont les bis-macrocycles possèdent des espaces porphyriniques, a montré d'excellentes propriétés de récepteurs de petits substrats bidentates tels que le DABCO lorsque celui-ci est métallé au cuivre(I). Les constantes d'association obtenues avec les petits substrats sont particulièrement élevées ( $K_a > 10^7$ ), tandis que les substrats trop longs ne peuvent s'insérer à l'intérieur de la cavité offerte par l'édifice. Par ailleurs, ce rotaxane, dont la masse molaire approche les 9000 g.mol<sup>-1</sup>, a pu être cristallisé, et nous avons ainsi obtenu une structure aux rayons X spectaculaire. Les informations fournies par cette structure nous ont permis d'appréhender plus avant les propriétés particulières de ce système. D'autre part, le comportement de ce rotaxane en version démétallée étaient tout à fait inattendue : la présence d'unités triazoles au sein des axes et de porphyrines de Zn(II) au niveau des bis-macrocycles a engendré l'effondrement de la structure sur elle-même. Les propriétés de récepteur de ce rotaxane ont alors été considérablement modifiées par rapport à sa version métallée. En effet, la coordination des triazoles au niveau des porphyrines de Zn(II) a totalement inhibé la coordination de substrats.

Outre ces deux [4]rotaxanes cycliques, plusieurs multi-rotaxanes linéaires ont été synthétisés dans le but d'obtenir une double navette symétrique. Bien que ce système n'ait pu être réalisé malgré l'obtention d'un [3]rotaxane dont l'axe contient deux types d'unités chélatantes, l'extension de ce projet a mené à la synthèse d'un [5]rotaxane aux propriétés de coordination intéressantes. En effet, l'incorporation de deux équivalents de Zn(II) et de deux équivalents de Li(I) au sein du système a mené à une répartition bien définie de la position de ces cations métalliques. Par ailleurs, d'autres systèmes ont été envisagés en modifiant les unités chélatantes de l'axe, et des travaux sont actuellement en cours au laboratoire afin de concrétiser les efforts réalisés pour la synthèse d'un tel édifice.

Une fois synthétisée, une telle double navette comportant deux porphyrines pourra être envisagée. La mise en mouvement des anneaux induira une variation de la distance inter-porphyrinique et modulera ainsi les propriétés de récepteur de ce rotaxane. En particulier, cela devrait permettre d'inhiber le phénomène d'écrasement du [4]rotaxane porphyrinique décrit précédemment.

# Experimental Section

## Instrumentation

Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  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 ( $^1\text{H}$  :  $\text{CD}_3\text{CN}$  : 1.94 ppm,  $\text{D}_2\text{O}$  : 4.79 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  : 5.32 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$  : 7.16 ppm,  $\text{CDCl}_3$  : 7.26 ppm). In the assignments, the chemical shifts (d in ppm) is given first, followed, in brackets, by the multiplicity of the signal (s : singlet, bs : broad singlet, d : doublet, t : triplet, dd : doublet of doublet, q : quadruplet, sx : sextuplet, m : multiplet), the value of the coupling constant (in Hertz), the number of protons implied, and the assignment.

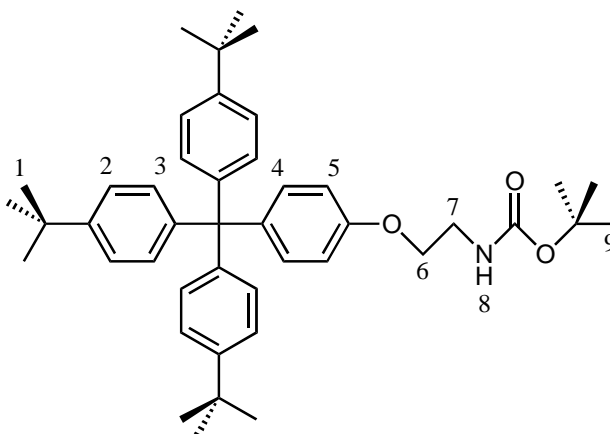
Mass spectra were obtained by using a Bruker MicroTOF spectrometer (ES-MS).

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

## Solvents and chemicals

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

## Procedures

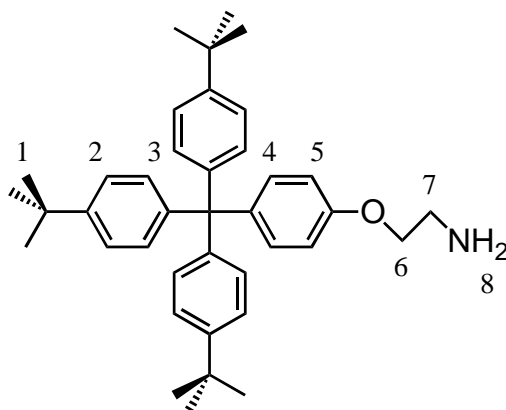


### 3

**3** : A 250 mL round bottom flask was loaded under argon atmosphere with the phenolic stopper **1** (205 mg,  $4.06 \times 10^{-4}$  mol), NaH (60% suspension in oil, 26 mg (43 mg of the suspension),  $1.08 \times 10^{-3}$  mol) in 90 mL of distilled THF. After stirring this mixture for 45 min, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHBoc **2** (307 mg,  $1.37 \times 10^{-3}$  mol) was added as a solution in 20 mL of distilled THF. The mixture was heated up to 60 °C for 3 days and then filtered over celite. After evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography on alumina (eluent : *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O from 100/0 to 50/50) to give 110 mg ( $1.70 \times 10^{-4}$  mol) of compound **3** (42%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) :  $\delta$  = 7.23 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 6H, H-2), 7.09 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, H-4), 7.08 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 6H, H-3), 6.76 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 2H, H-5), 3.99 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 2H, H-6), 3.52 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 2H, H-7), 1.45 (s, 9H, H-9), 1.30 (s, 27H, H-1) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 670.4332 (100) [M + Na]<sup>+</sup> (calcd : 670.4231 for [C<sub>44</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>3</sub>Na]<sup>+</sup>)

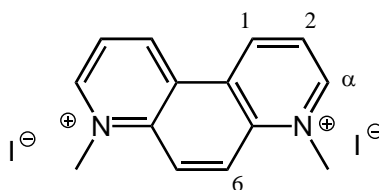


#### 4

**4** : NHBoc stopper **3** (48 mg,  $7.4 \times 10^{-5}$  mol) and trifluoroacetic acid TFA (1 mL,  $1.3 \times 10^{-2}$  mol) were dissolved in 10 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The mixture was stirred at room temperature for 16 hours. The solvent was then evaporated, and the resulting was redissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and washed with a 1M KOH aqueous solution for 1 hour. The two layers were then separated and the organic layer evaporated to give 35 mg ( $6.4 \times 10^{-5}$  mol, 86%) of  $\text{NH}_2$  stopper **4**.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta$  = 7.23 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 6H, H-2), 7.08 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H, H-4), 7.07 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 6H, H-3), 6.78 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, H-5), 3.97 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 2H, H-6), 3.07 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 2H, H-7), 1.30 (s, 27H, H-1).

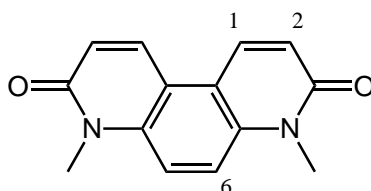
**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 548.3756 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (calcd : 548.3887 for  $[\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{NOH}]^+$ )



#### 6

**6** : A large excess of MeI (20 mL, 45.62 g,  $3.21 \times 10^{-1}$  mol) was added to a solution of 4,7-phenanthroline **5** (1.75 g,  $9.7 \times 10^{-3}$  mol) in DMF (240 mL) and the resulting reaction mixture was stirred at room temperature for 41 hours. The precipitate formed was collected by filtration and dried under vacuum. To the mother liquor more MeI (10 mL, 22.8 g,  $1.60 \times 10^{-1}$  mol) was added and the reaction further stirred for 24 h. The precipitate formed was again collected by filtration and dried under vacuum. Product **6** was isolated as an orange crystalline solid (4.03 g,  $8.69 \times 10^{-3}$  mol, 89%).

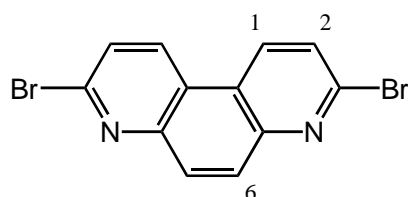
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C): δ = 10.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-α), 9.49 (dd, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz, 2H, H-1), 9.04 (s, 2H, H-6), 8.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = 5.9 Hz, 2H, H-2), 4.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.



**7**

**7** : Compound **6** (4.95 g, 1.07 x 10<sup>-2</sup> mol) was dissolved in distilled water (300 mL). Ten drops of aqueous NaOH (3.2 g in 80 mL of distilled water) were added followed by aq. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (175 mL, 0.3 mol.L<sup>-1</sup> in dist. H<sub>2</sub>O) added to the stirred solution dropwise over a period of 1 hour. Afterwards, more NaOH (9.3 g in 80 mL of distilled water) was added as well as 95 mL of aq. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0.3 mol.L<sup>-1</sup> in distilled water) and the mixture further stirred for 4 hours. The aqueous layer was filtrated and 2.57 g (1.07 x 10<sup>-2</sup> mol) of a brown product was isolated (99% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 8.25 (d, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, 2H, H-1), 7.65 (s, 2H, H-6), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 9.8 Hz, 2H, H-2), 3.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

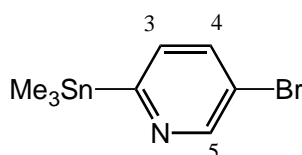


**8**

**8** : Compound **7** (2.66 g, 1.11 x 10<sup>-2</sup> mol), POBr<sub>3</sub> (74 g, 2.58 x 10<sup>-1</sup> mol) and PBr<sub>3</sub> (25 g, 9.24 x 10<sup>-2</sup> mol) were placed in a round bottom flask fitted with an air condenser under argon. The mixture was heated at 180 °C for 48 hours. After cooling to about 60 °C, the black residue formed was added to excess ice/water (500 mL) and was vigorously stirred until hydrolysis of the remaining phosphorous halides was complete. Further ice was added and the mixture

adjusted to pH 13 by dropwise addition of 20 % aq. NaOH. The final mixture was left to react further for 30 min and then cooled down in an ice bath. The precipitate formed was collected by filtration and washed with hot  $\text{CHCl}_3$  (10 x 100 mL) while the aqueous layer was extracted with  $\text{CHCl}_3$  (4 x 250 mL). The combined organic layers were in turn evaporated to afford a yellowish-white solid (3.11 g,  $9.2 \times 10^{-3}$  mol, 83% yield).

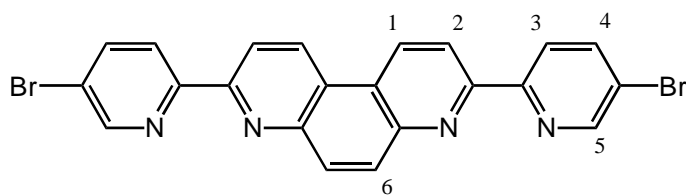
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.68$  (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, H-1), 8.21 (s, 2H, H-6), 7.78 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, H-2) ppm.



## 10

**10** : *n*-BuLi (9.2 mL of a 1.65 M solution in hexane,  $1.52 \times 10^{-2}$  mol) was added dropwise to a solution of 5-bromo-2-iodopyridine **9** (4.01 g,  $1.41 \times 10^{-2}$  mol) in dry toluene (130 mL) at -20 °C. During the addition, the temperature was progressively lowered to -78 °C. When all *n*-BuLi was added, the reaction mixture was further stirred for 2 h at -78 °C. To this, a solution of trimethylstannyl chloride (3.41 g,  $1.68 \times 10^{-2}$  mol) in dry toluene (40 mL) was added and the resulting yellow solution stirred for an additional hour at -78 °C. It was then allowed to warm up to ambient temperature. Toluene was evaporated and the crude product taken up in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble salts were filtered off and the filtrate evaporated to dryness. The resulting yellow oil was submitted to a column chromatography on alumina (eluent : pentane) to afford compound **10** as a yellow oil (3.82 g,  $1.19 \times 10^{-2}$  mol, 85%).

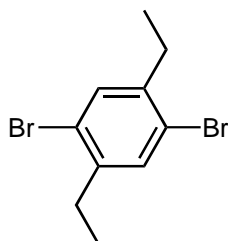
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 8.80$  (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, H-5), 7.64 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, H-4), 7.32 (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 0.7$  Hz, 1H, H-3), 0.33 (s with Sn satellites, 9H, H- $\text{CH}_3$ ) ppm.



## 11

**11** : 5-bromo-2-trimethylstannyl pyridine **10** (1.96 g,  $6.1 \times 10^{-3}$  mol) and 3,8-dibromo-4,7-phenanthroline **8** (1.01 g,  $3.0 \times 10^{-3}$  mol) were dissolved in dry toluene (130 mL) and the mixture degassed for 5 minutes. To this, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (230 mg,  $0.2 \times 10^{-3}$  mol) was added and the resulting reaction mixture further degassed for 5 minutes. It was then refluxed under argon for 18 hours. Another 160 mg of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> were added and the reaction stirred for another 44 hours under reflux. Evaporation of toluene afforded the crude product as a grey solid that was washed with MeOH, Et<sub>2</sub>O and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to give 1.26 g ( $2.56 \times 10^{-3}$  mol) of a greyish yellow solid were obtained (85% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 9.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, H-1), 8.80 (d, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2H, H-5), 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, H-2), 8.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, H-3), 8.31 (s, 2H, H-6), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2H, H-4) ppm.



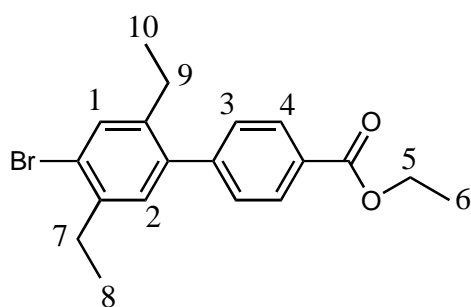
## 13

**13** : A 50 mL three-necked round bottom flask was charged with 5.07 g of commercially available 1,4-diethylbenzene **12** ( $3.78 \times 10^{-2}$  mol) which was then cooled down to 0 °C. In the absence of light, 50 mg of I<sub>2</sub> ( $0.2 \times 10^{-3}$  mol) were added and the mixture stirred for 10 min at 0 °C. Then, a solution of Br<sub>2</sub> (4 mL, 12.4 g,  $7.87 \times 10^{-2}$  mol) in 10 mL of dichloromethane was added in the dark with an ampoule over a period of 30 min. The ice-bath was removed and the reaction mixture left at room temperature for one day. After 24 hours, 30 mL of KOH (20% aqueous solution) were added to neutralize the excess of bromine. After the red color had disappeared, the aqueous layer was removed and extracted twice with 25 mL of



dichloromethane. After evaporating the dichloromethane, the crude product was dissolved in 50 mL of hot ethanol. Then, the ethanol was partly removed by evaporation till some crystals had formed and the mixture was allowed to cool down until crystals had formed in the entire flask. Compound **13** was isolated as white crystals. The same procedure was repeated four times in order to obtain 6.61 g ( $2.09 \times 10^{-2}$  mol, 60 %) of compound **13**.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.37$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ), 2.68 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{H-CH}_2$ ), 1.20 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{H-CH}_3$ ) ppm.



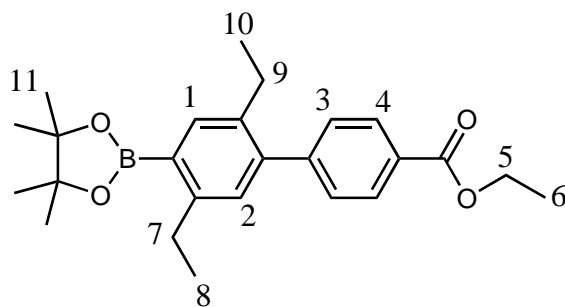
## 15

**15** : Commercially available 4-ethoxycarbonylphenylboronic acid pinacol ester **14** (512 mg,  $1.86 \times 10^{-3}$  mol), 1,4-dibromo-2,5-diethylbenzene (1,18 g,  $4.04 \times 10^{-3}$  mol),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (430 mg,  $2.03 \times 10^{-3}$  mol) and 45 mL of anhydrous DMF were introduced in an oven-dried flask. The solution was degassed before  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (205 mg,  $1.76 \times 10^{-4}$  mol) was introduced. The solution was heated up to 100 °C and stirred for 19 hours. Then, 1,4-dibromo-2,5-diethylbenzene (480 mg,  $1.64 \times 10^{-3}$  mol) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (155 mg,  $1.34 \times 10^{-4}$  mol) were added, and the solution heated up to 100 °C again and stirred for 21 extra hours. The solvent was then evaporated and the crude product was purified by column chromatography on silica (eluent : *n*-pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  from 100/0 to 70/30) to give 530 mg ( $1.47 \times 10^{-3}$  mol) of pure product **15** (79 %) as a yellowish oil.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta = 8.09$  (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, H-4), 7.47 (s, 1H, H-1), 7.36 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, H-3), 7.04 (s, 1H, H-2), 4.41 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, H-5), 2.75 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H-7), 2.51 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H-9), 1.42 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, H-6), 1.23 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H, H-8), 1.07 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H, H-10) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 369.1001 (100)  $[\text{M} + \text{Li}]^+$  (calcd : 369.0861 for  $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_2\text{Li}]^+$ )

**Elemental analysis** : found C 63.10%, H 5.77%;  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$  requires C 63.17%, H 5.86%

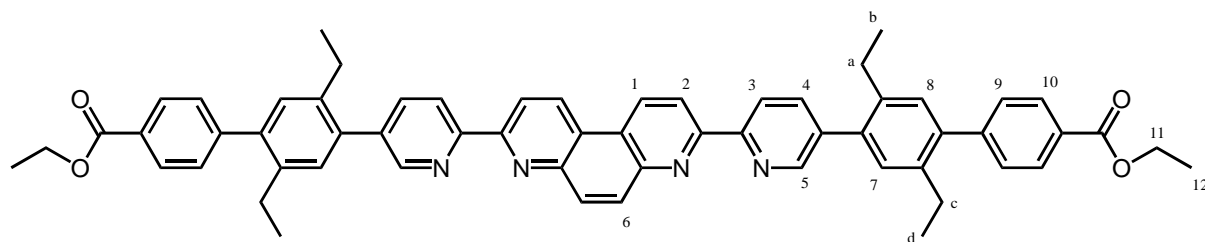


### 16

**16** : Diphenylester **15** (70 mg,  $1.94 \times 10^{-4}$  mol), bispinacolborane (64 mg,  $2.52 \times 10^{-4}$  mol), KOAc (76 mg,  $7.75 \times 10^{-4}$  mol) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (11.8 mg,  $1.44 \times 10^{-5}$  mol) were diluted in 12 mL of anhydrous dioxane. The solution was degassed and heated up to 80 °C during 19 hours. The solvent was then evaporated and the crude product was purified by column chromatography on silica (eluent : *n*-pentane/AcOEt from 100/0 to 95/5) to give 50 mg ( $1.23 \times 10^{-4}$  mol) of pure product **16** (63 %) as a yellowish oil.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) :  $\delta$  = 8.08 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-4), 7.71 (s, 1H, H-1), 7.39 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-3), 7.02 (s, 1H, H-2), 4.41 (q,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2H, H-5), 2.91 (q,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2H, H-7), 2.56 (q,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2H, H-9), 1.41 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H, H-6), 1.36 (s, 12H, H-11), 1.20 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 3H, H-8), 1.05 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 3H, H-10) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 409.2727 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd : 409.2549 for [C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>)

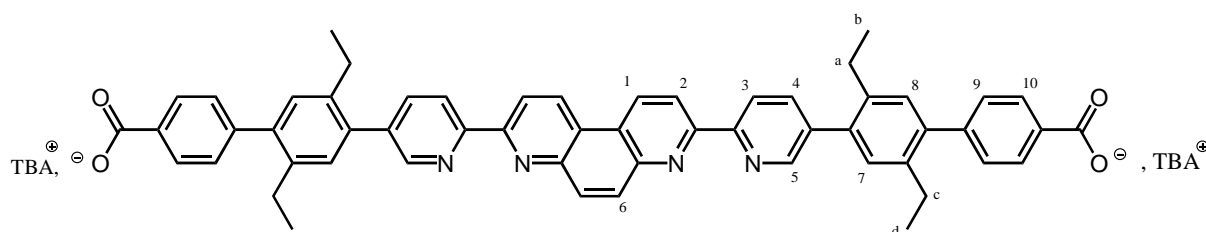


### 17

**17** : Dibromo-rail **11** (20 mg,  $4.07 \times 10^{-5}$  mol), boronic diphenylester **16** (50 mg,  $1.23 \times 10^{-4}$  mol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (7 mg,  $6.06 \times 10^{-6}$  mol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (63 mg,  $2.96 \times 10^{-4}$  mol) and 6 mL of anhydrous DMF were introduced in an oven-dried flask. The mixture was degassed and heated up to 120 °C for 16 hours. The solvent was then evaporated and the crude product was purified by column chromatography on silica (eluent : *n*-pentane/AcOEt from 100/0 to 70/30) to give 20 mg ( $2.24 \times 10^{-5}$  mol, 55 %) of pure product **17**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 9.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.87-8.80 (m, 6H, H-2, H-5, H-3), 8.39 (s, 2H, H-6), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, H-10), 7.95 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-4), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, H-9), 7.25 (s, 2H, H-8), 7.22 (s, 2H, H-7), 4.43 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, H-11), 2.67 (m, 8H, H-a, H-c), 1.44 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, H-12), 1.16 (m, 12H, H-b, H-d) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 895.4233 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd : 895.4218 for [C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>); 901.4311 (100) [M + Li]<sup>+</sup> (calcd : 901.4296 for [C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Li]<sup>+</sup>); 917.4047 (100) [M + Na]<sup>+</sup> (calcd : 917.4034 for [C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na]<sup>+</sup>)

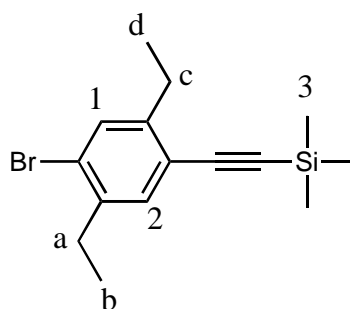


### 18

**18** : Diester-rail **17** (17 mg, 1.9 x 10<sup>-5</sup> mol) was diluted in 2 mL of THF. Then, 230 mg of a 40% solution tetrabutylammonium hydroxyde (92 mg, 3.5 x 10<sup>-4</sup> mol) were added to the solution. After 45 minutes of stirring, the solvents were evaporated and the resulting residue was washed with water and filtered. Thus, 24 mg (1.82 x 10<sup>-5</sup> mol) of product **18** were obtained (96%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : δ = 9.15 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2H, H-1), 8.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.83 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 2H, H-3), 8.79 (dd, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, 2H, H-5), 8.37 (s, 2H, H-6), 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H, H-10), 7.96 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2H, H-4), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H, H-9), 7.24 (s, 4H, H-7, H-8), 3.25 (m, 16H, H-TBA<sup>+</sup>), 2.69 (m, 8H), 1.64 (m, 16H, H-TBA<sup>+</sup>), 1.41 (m, 16H, H-TBA<sup>+</sup>), 1.15 (m, 12H), 1.00 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 24H, H-TBA<sup>+</sup>) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 418.147 (100) [M - 2TBA]<sup>2-</sup> (calcd : 418.168 for [C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>/2); 837.302 (100) [M - 2TBA + H]<sup>-</sup> (calcd : 837.343 for [C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H]<sup>-</sup>); 441.150 (100) [M - 2TBA + 2Na]<sup>2-</sup> (calcd 441.158 for [C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>/2); 883.306 (100) [M - 2TBA + 2Na + H]<sup>-</sup> (calcd : 883.323 for [C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>HN<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)

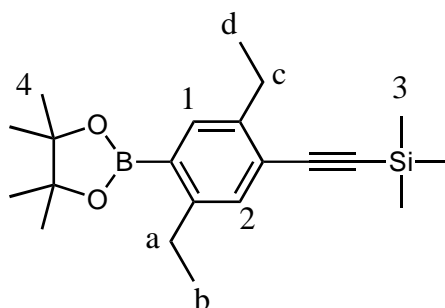


### 20

**20** : Dibromodiethylbenzene **13** (4.7 g,  $1.61 \times 10^{-2}$  mol), CuI (152 mg,  $7.98 \times 10^{-4}$  mol) were charged in a flask under argon and 35 mL of distilled THF were added as well as 5 mL of distilled  $\text{NEt}_3$ . The mixture was then degassed, and 1 mL (695 mg,  $7.08 \times 10^{-3}$  mol) of trimethylsilylacetylene and 480 mg ( $4.16 \times 10^{-4}$  mol) of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . The solution was heated to 80 °C for 15 hours. The solvents were then evaporated, and the residue was dissolved in *n*-pentane and filtered over celite. The solvent was evaporated and the product was purified by column chromatography on silica with pure *n*-pentane as eluent to afford 957 mg ( $3.10 \times 10^{-3}$  mol) of the desired compound **20** (44%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta = 7.36$  (s, 1H, H-1), 7.29 (s, 1H, H-2), 2.71 (m, 4H, H-a, H-c), 1.21 (m, 6H, H-b, H-d), 0.25 (s, 9H, H-3) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 229.1081 (100)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$  (calcd 229.1407 for  $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Si}]^+$ )



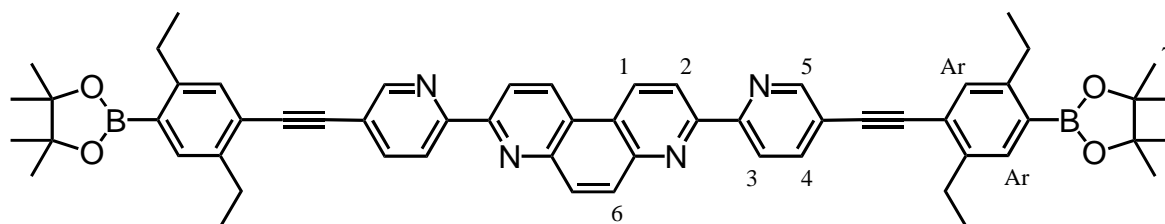
### 21

**21** : 1-bromo-4-(triméthylsilylacétylene)-2,5-diéthylbenzène **21** (200 mg,  $6.5 \times 10^{-4}$  mol) was diluted in 8 mL of distilled THF under argon and the solution was cooled down to -78 °C. A 1.6 M solution of *n*-BuLi in hexane (0.45 mL,  $7.2 \times 10^{-4}$  mol) was added dropwise. After the addition of *n*-BuLi, the solution was allowed to warm up to -10 °C, and cooled down again to -78 °C. Triisopropylborate (0.3 mL,  $1.3 \times 10^{-3}$  mol) was then added dropwise and after the

addition, the solution was allowed to warm up to room temperature and stirred for 22 hours. 50 mL of diethylether was then added, as well as 5 mL of distilled water. A 1 M solution of HCl was then added until pH reached 5. The two layers were separated and the aqueous layer was extracted with diethylether. The organic layers were then dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered, and the solvents were evaporated. The white resulting residue was then diluted in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and pinacol (202 mg, 1.7 x 10<sup>-3</sup> mol) and MgSO<sub>4</sub> (1.1 g) were added to the solution. The mixture was stirred under argon overnight and filtered. The solvent was evaporated and the resulting brownish oily residue was purified by column chromatography on silica (eluent : *n*-pentane /Et<sub>2</sub>O from 100/0 to 97/3) to give 96 mg (2.7 x 10<sup>-4</sup> mol, 41%) of the desired boronic ester **21**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 7.56 (s, 1H, H-1), 7.25 (s, 1H, H-2), 2.83 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, H-a), 2.76 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, H-b), 1.34 (s, 12H, H-4), 1.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3H, H-b), 1.16 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3H, H-d), 0.25 (s, 9H) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 356.2264 (100) [M]<sup>+</sup> (calcd 356.2342 for [C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>)



## 22

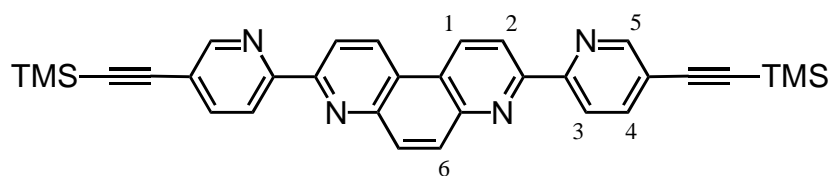
**22** : Dibromo-rail **11** (50 mg, 1.01 x 10<sup>-4</sup> mol), boronic ester **21** (78 mg, 2.19 x 10<sup>-4</sup> mol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (45 mg, 2.12 x 10<sup>-4</sup> mol), 20 mg of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mg, 1.73 x 10<sup>-5</sup> mol) and 10 mL of dry DMF were introduced in an oven dried flask. The mixture was degassed and heated up to 120 °C. After 15 hours of stirring, 15 mg (1.30 x 10<sup>-5</sup> mol) of extra Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> were added and the mixture was again heated up to 120 °C for 4 hours. The solvent was then evaporated, the resulting residue dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered over celite in order to remove inorganic salts. After evaporation of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the product was purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH from 100/0 to 90/10) to give 15 mg (1.90 x 10<sup>-5</sup> mol, 19 %) of boronic ester **22**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 9.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.89 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-5), 8.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, H-3), 8.34 (s, 2H, H-6), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-4), 7.66 (s, 2H, H-Ar), 7.40 (s, 2H, H-Ar), 2.92 (q,

4H, H-CH<sub>2</sub>), 2.91 (q, 4H, H-CH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 24H, H-7) 1.34 (t, 6H, H-CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, 6H, H-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 155.74, 154.39, 151.67, 148.69, 147.66, 142.58, 139.25, 135.77, 132.63, 132.07, 131.78, 124.82, 123.85, 121.21, 121.04, 119.64, 93.32, 90.32, 83.58, 29.72, 28.21, 27.44, 24.88, 22.71, 17.04, 15.19 ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 899.4928 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd : 899.4891 for [C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>);  
921.4747 (100) [M + Na]<sup>+</sup> (calcd : 921.4711 for C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na)



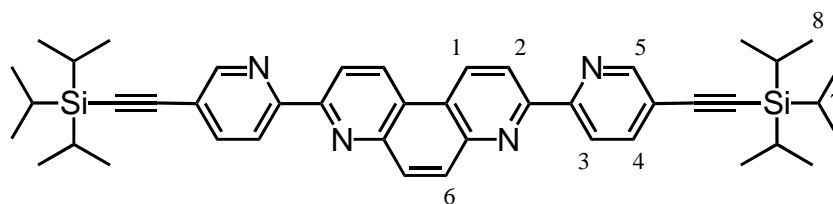
### 23

**23** : 8 mL of anhydrous DMF and 1 mL of distilled NEt<sub>3</sub> were introduced in an oven-dried flask. The mixture was degassed for 25 minutes with argon. 0.15 mL (104 mg, 1.06 x 10<sup>-3</sup> mol) of trimethylsilylacetylene, 99 mg (2.01 x 10<sup>-4</sup> mol) of dibromorail **11**, 8.5 mg (4.46 x 10<sup>-5</sup> mol) of CuI and 20 mg (2.85 x 10<sup>-5</sup> mol) of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were subsequently added. The solution was then heated up to 100 °C under argon atmosphere and stirred for 2 h. The reaction mixture was cooled down to room temperature and the solvents evaporated. The product was purified by column chromatography on alumina with chloroform. The product was then washed with acetone, *n*-pentane and diethylether. 33 mg (6.27 x 10<sup>-5</sup> mol) of beige powder were obtained (31 % yield).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 9.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.81 (dd, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 2H, H-5), 8.78 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.69 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 2H, H-3), 8.32 (s, 2H, H-6), 7.95 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-4), 0.31 (s, 18H, H-TMS) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 155.62, 154.57, 152.11, 147.59, 139.83, 132.56, 131.73, 124.81, 120.82, 120.65, 119.64, 101.80, 99.63, -0.14 ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 527.239 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd 527.208 for [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>);  
533.248 (100) [M + Li]<sup>+</sup> (calcd 533.217 for [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> + Li]<sup>+</sup>)



## 24

**24** : 12 mL of anhydrous DMF and 1 mL of distilled  $\text{NEt}_3$  were introduced in an oven-dried flask. The mixture was degassed for 20 minutes with argon. 11.5 mg ( $6.0 \times 10^{-5}$  mol) of  $\text{CuI}$ , 31.7 mg ( $4.52 \times 10^{-5}$  mol) of  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 301 mg ( $6.12 \times 10^{-4}$  mol) of the dibromorail **11** and 0.6 mL ( $2.72 \times 10^{-3}$  mol) of triisopropylsilylacetylene were subsequently added. The solution was then heated up to 100 °C under argon atmosphere and stirred for 17 h. The reaction mixture was cooled down to room temperature and 13.4 mg ( $1.91 \times 10^{-5}$  mol) of  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  were added. The solution was heated up to 100 °C for 5 supplementary hours, and then cooled down to room temperature. The solvents were evaporated and the product was purified by column chromatography on silica (eluent : dichloromethane). The product was then washed with *n*-pentane and 232 mg ( $3.34 \times 10^{-4}$  mol) of compound **24** were obtained with 55% yield.

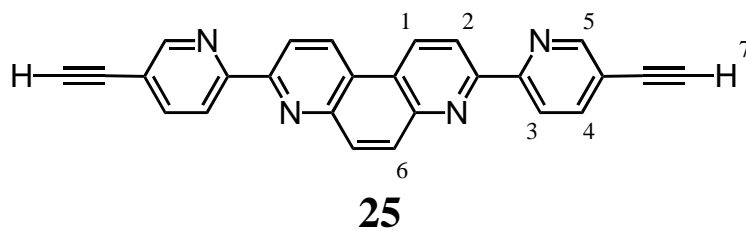
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.05 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.82 (dd,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $^5J$  = 0.7 Hz, 2H, H-5), 8.78 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, H-2), 8.68 (dd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^5J$  = 0.7, 2H, H-3), 8.33 (s, 2H, H-6), 7.95 (dd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, H-4), 1.17 (s, 42H, H-7,8) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta$  = 155.70, 154.44, 152.28, 147.61, 139.81, 132.59, 131.77, 124.81, 121.03, 120.84, 119.67, 103.80, 96.38, 18.69, 11.30 ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 695.4044 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (calcd : 695.3960 for  $[\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2\text{H}]^+$ ); 717.3862 (100)  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  (calcd : 717.3779 for  $[\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Na}]^+$ )

**Elemental analysis** : found C 75.60%, N 7.95%, H 7.72%;  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$  requires C 76.02%, N 8.06%, H 7.83%

**Crystallographic data** : formula  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_2$ , space group P-2<sub>1</sub>/c,  $a$  = 19.708(2) Å,  $b$  = 25.518(3) Å,  $c$  = 8.0575(7) Å,  $\alpha$  = 90.00°,  $\beta$  = 95.640(5),  $\gamma$  = 90.00°,  $Z$  = 4,  $R$ -factor = 10.02.



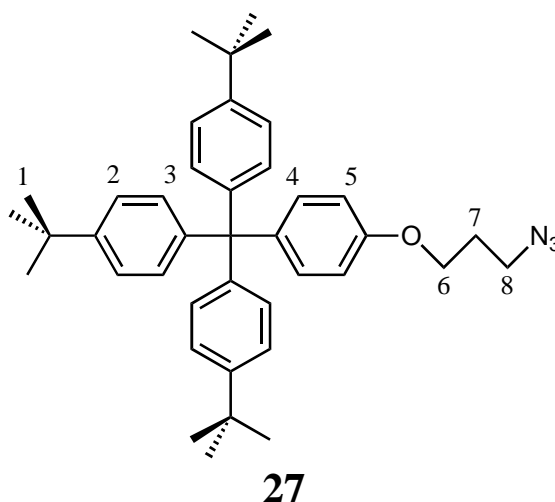
**25** : 101 mg ( $1.4 \times 10^{-4}$  mol) of TIPS rail **24** were diluted in 7 mL of THF. 0.39 mL of a 1 M solution of TBAF ( $3.9 \times 10^{-4}$  mol) in THF was then added, and a fine precipitate was immediately formed. After half an hour of stirring, the solvent was evaporated. The residual brown precipitate obtained after the evaporation of THF was washed well with water, diethylether and *n*-pentane, and filtered over a Millipore filter. 54 mg ( $1.4 \times 10^{-4}$  mol) of a yellowish powder was thus obtained (97% yield).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) :  $\delta$  = 9.07 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.85 (d,  $^3J$  = 2.0 Hz,  $^5J$  = 0.7 Hz, 2H, H-5), 8.78 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H, H-2), 8.72 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^5J$  = 0.6 Hz, 2H, H-3), 8.33 (s, 2H, H-6), 7.99 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, H-4), 3.34 (s, 2H, H-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) :  $\delta$  = 161.53, 160.95, 160.39, 159.81, 148.49, 146.79, 138.80, 132.22, 120.77, 119.97, 116.20, 112.43, 108.65 ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 383.1175 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd : 383.1291 for [C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>)

**Elemental analysis** : found C 77.66%, N 13.71%, H 3.96%; **25**,H<sub>2</sub>O (C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O) requires C 77.99%, N 13.99%, H 4.03%

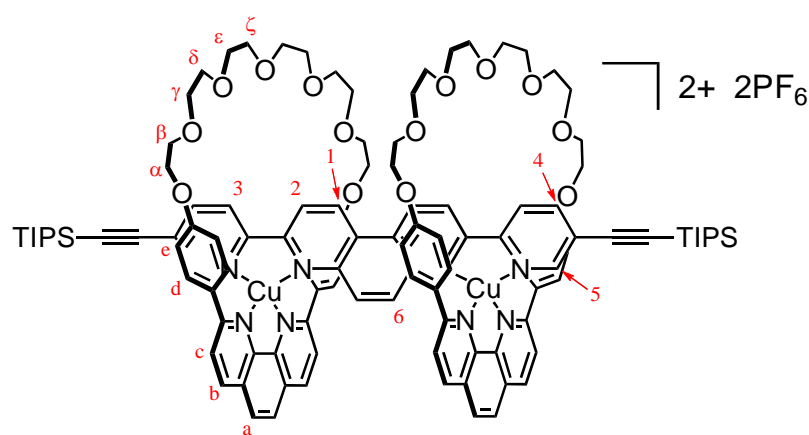


**27** : Iodide derivative **26** (603 mg,  $8.97 \times 10^{-4}$  mol) and NaN<sub>3</sub> (482 mg,  $7.41 \times 10^{-3}$  mol) were diluted in 10 mL of DMF, 3 mL of water, 10 mL of THF and 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solution



was stirred for 4 days and the solvents were evaporated. The crude product was then washed with 20 mL of water and the aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>. After evaporation of the dichloromethane, 506 mg (8.61 x 10<sup>-4</sup> mol) of a white powder were obtained (96%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 6H, H-3), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 6H, H-2), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-4), 6.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-5), 4.02 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, H-8), 3.50 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, H-6), 2.03 (q, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2H, H-7), 1.31 (s, 27H, H-1) ppm.



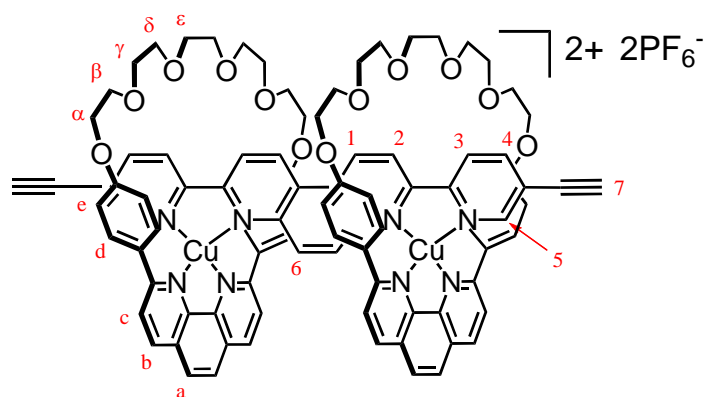
### 29

**29** : To a degassed solution of macrocycle **28** (17.5 mg, 2.87 x 10<sup>-5</sup> mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was added a solution of Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (10.7 mg, 2.87 x 10<sup>-5</sup> mol) in degassed CH<sub>3</sub>CN (1 mL) and stirred at room temperature during 20 min under inert atmosphere. This solution is then added to a degassed solution of TIPS rail **24** (9.97 mg, 1.44 x 10<sup>-5</sup> mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) *via canula*; the mixture turned immediately brown and was reacted overnight. After evaporation of the solvents, the crude product was redissolved in CH<sub>3</sub>CN and filtered in order to eliminate the possible excess of organic ligands. The CH<sub>3</sub>CN was evaporated to give the [3]pseudorotaxane **29** (33 mg, 1.41 x 10<sup>-5</sup> mol) with 96% yield.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : δ = 9.44 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.69 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-2), 8.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H, H-b), 8.50 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, H-3), 8.26 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H-4), 8.08 (s, 4H, H-a), 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H, H-c), 7.94 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H-5), 7.30 (s, 2H, H-6), 7.24 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H, H-d), 6.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H, H-e), 4.00 – 3.70 (m, 48H, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε, H-ζ), 1.15 (s, 42H, H-TIPS) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1021.3189 (100)  $[M - 2PF_6]^{2+}/2$  (calcd : 1021.3924 for  $[C_{116}H_{130}N_8O_{14}Si_2Cu_2]^{2+}/2$ )

**Crystallographic data** : formula  $C_{123.5}H_{142}N_8O_{17}Cu_2F_{12}P_2Si_2$ , crystal size  $0.25 \times 0.25 \times 0.45$  mm, triclinic, space group  $P-1$ ,  $a = 13.3567(7)$  Å,  $b = 20.1482(7)$  Å,  $c = 26.926(1)$  Å,  $\alpha = 69.490(2)^\circ$   $\beta = 88.660(2)^\circ$   $\gamma = 74.205(3)^\circ$ ,  $V = 6509.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.267$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.45$  mm<sup>-1</sup>, 25576 reflections measured ( $2\theta_{\text{max}} = 22.5^\circ$ ), 16719 independent, 7862 with  $I > 2\sigma(I)$ , number of parameters 1509, number of restraints 389,  $R_{\text{int}} = 0.0532$ ,  $R = 0.1327$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR^2 = 0.379$  [all data], GOF = 1.149.

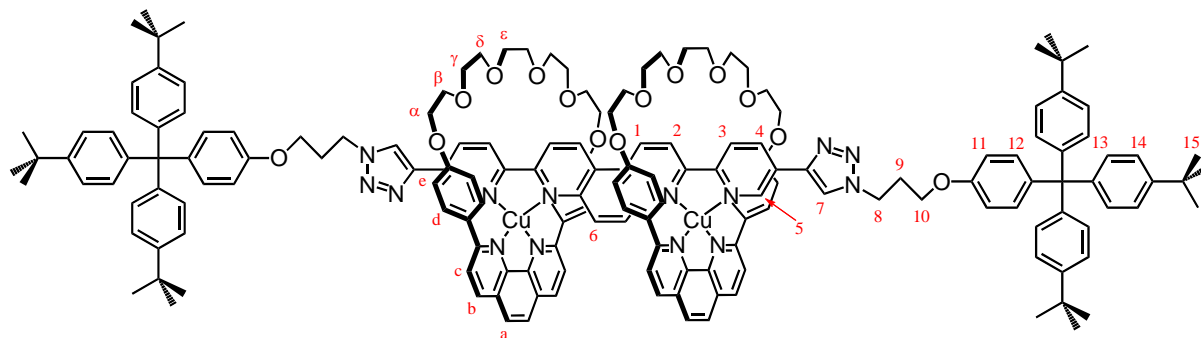


### 30

**30** : To a degassed solution of macrocycle **19** (29.6 mg,  $5.22 \times 10^{-5}$  mol) in dry  $CHCl_3$  (5 mL) was added a solution of  $Cu(CH_3CN)_4PF_6$  (21 mg,  $5.63 \times 10^{-5}$  mol) in dry and degassed  $CH_3CN$  (5 mL) and stirred at room temperature during 30 min under inert atmosphere. This solution is then added to a degassed suspension of acetylenic rail **25** (9.8 mg,  $2.56 \times 10^{-5}$ ) in dry  $CHCl_3$  (15 mL) via canula; the mixture turned immediately brown and homogeneous, and was reacted overnight. After evaporation of the solvents, the crude product was redissolved in  $CH_3CN$  and filtered in order to eliminate the possible excess of organic ligands. The  $CH_3CN$  was evaporated to give the [3]pseudorotaxane **30** (49 mg,  $2.54 \times 10^{-5}$  mol) in quantitative yield.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C) :  $\delta = 9.54$  (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-1), 8.77 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-2), 8.64 (d,  $^3J = 8.4$ , 4H, H-b), 8.57 (d,  $^3J = 8.3$ , 2H, H-3), 8.23 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, H-4), 8.13 (s, 4H, H-a), 8.06 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, H-5), 8.03 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H, H-c), 7.38 (s, 2H, H-6), 7.22 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H, H-d), 6.12 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H, H-e), 4.00 – 3.75 (m, 40H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 3.53 (s, 2H, H-7) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 821.2281 (100)  $[M - 2PF_6]^{2+}/2$  (calcd : 821.2324 for  $[C_{94}H_{82}N_8O_{12}Cu_2]^{2+}/2$ )

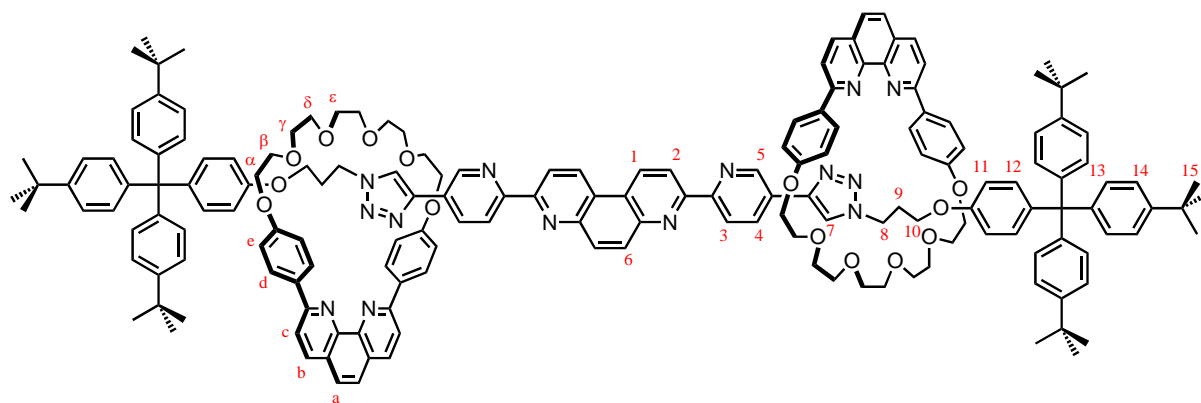


### 31

**31** : [3]pseudorotaxane **30** (49 mg,  $2.55 \times 10^{-5}$  mol), azide stopper **27** (50 mg,  $8.51 \times 10^{-5}$  mol),  $Na_2CO_3$  (1.8 mg,  $1.69 \times 10^{-5}$  mol) and  $Cu(CH_3CN)_4PF_6$  (5 mg,  $1.34 \times 10^{-5}$  mol) were diluted in 3 mL of dry and degassed  $CH_2Cl_2$  and 1 mL of dry and degassed  $CH_3CN$ . The solution was stirred under argon during 5 days. The solvents were then evaporated and the resulting black residue was purified by column chromatography on silica (eluent :  $CH_2Cl_2/EtOH/CH_3CN$  from 98/1/1 to 96/2/2) to give 36 mg ( $1.16 \times 10^{-5}$  mol) of rotaxane **31** (46%).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.49 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-1), 8.72 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, H-2), 8.58 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H, H-b), 8.57 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, H-3), 8.50 (s, 2H, H-7), 8.47 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, H-4), 8.19 (s, 2H, H-5), 8.07 (s, 4H, H-a), 7.94 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H, H-c), 7.34 (s, 2H, H-6), 7.22 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 12H, H-14), 7.21 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4H, H-12), 7.15 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 8H, H-d), 7.11 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 12H, H-13), 6.78 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4H, H-11), 6.00 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 8H, H-e), 4.65 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 4H, H-8), 3.99 (t,  $^3J = 5.4$  Hz, 4H, H-10), 3.92 – 3.70 (m, 40H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 2.43 (q,  $^3J = 6.1$  Hz, 4H, H-9), 1.26 (s, 54H, H-15) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1409.0656 (100)  $[M - 2PF_6]^{2+}/2$  (calcd : 1409.1217 for  $[C_{174}H_{180}N_{14}O_{14}Cu_2]^{2+}/2$ )

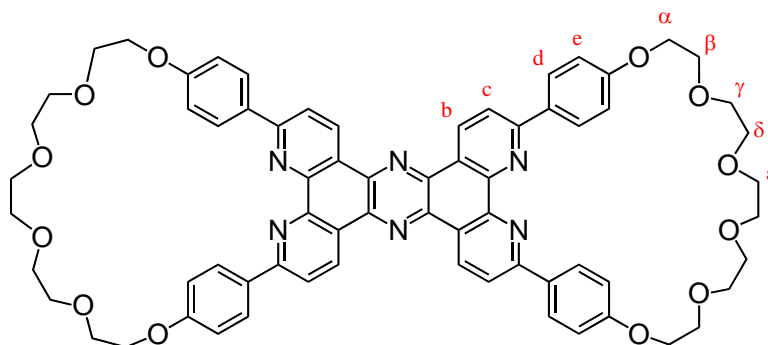


### 32

**32** : Metallated [3]rotaxane **31** (10 mg,  $3.22 \times 10^{-6}$  mol) and KCN (9 mg,  $1.38 \times 10^{-4}$  mol) were diluted in 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.5 mL of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and 0.5 mL of distilled water and stirred during 3 hours. Then, 10 mL of water and 10 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were added and the two layers were separated. The aqueous layer was extracted three times with 10 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and the organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ . After evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on alumina (eluent :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  from 100/0 to 98/2) to give 8.3 mg ( $3.09 \times 10^{-6}$  mol) of demetallated rotaxane **32** (96%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.16 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, H-1), 9.07 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, H-5), 8.81 (s, 2H, H-7), 8.77 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.64 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.31 (s, 2H, H-6), 8.26 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-b), 8.15 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-4), 8.14 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 8H, H-d), 7.95 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-c), 7.77 (s, 4H, H-a), 7.24 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 12H, H-14), 7.14 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 12H, H-13), 7.09 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-12), 6.78 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 4H, H-11), 6.72 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 8H, H-e), 4.31 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4H, H-8), 3.92-3.85 (m, 12H, H-10, H- $\alpha$ ), 3.64 (s, 8H, H- $\epsilon$ ), 3.55-3.45 (m, 24H, H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ ), 2.21 (q,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4H, H-9), 1.29 (s, 54H, H-15) ppm.

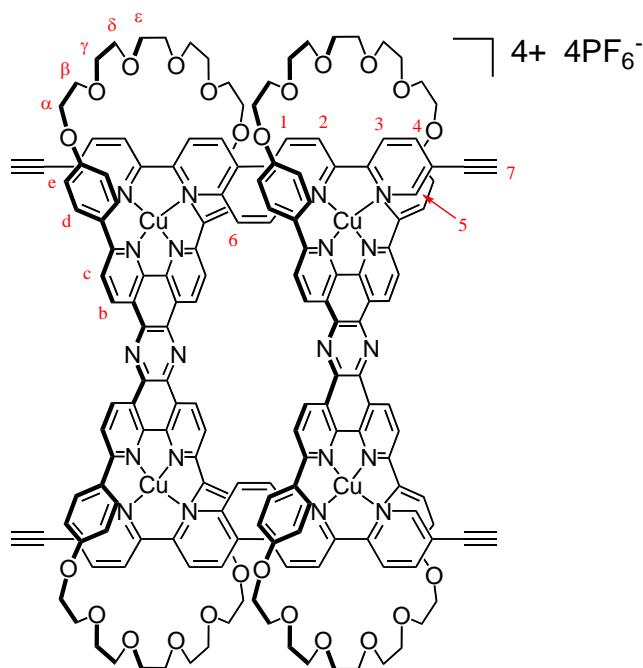
**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 2691.2467 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (calcd : 2691.3908 for  $[\text{C}_{174}\text{H}_{180}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{H}]^+$ )



### 35

**35** : Macrocycle **34** (100 mg,  $1.64 \times 10^{-4}$  mol) and sodium dithionite  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (5.5 mg,  $3.16 \times 10^{-5}$  mol) were mixed to ammonium acetate (2.6 g,  $3.38 \times 10^{-2}$  mol) and dried under vacuum for 1 hour. The mixture was then slowly heated to 180 °C under argon and the melted salt solution was reacted during 2 hours and a half. Then, the mixture was cooled down and water was added to allow the precipitation of a brown material. The product was then filtered over Millipores and washed very abundantly with ethanol. Thus, 64 mg ( $5.53 \times 10^{-5}$  mol) of bis-macrocycle **35** were obtained with 33% yield.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{TFA}$ , 25 °C) :  $\delta = 10.19$  (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4H, H-b), 8.72 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4H, H-c), 8.28 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H, H-d), 7.36 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 8H, H-e), 4.44 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 8H, H- $\alpha$ ), 4.05 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 8H, H- $\beta$ ), 3.95-3.70 (m, 24H, H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ) ppm.

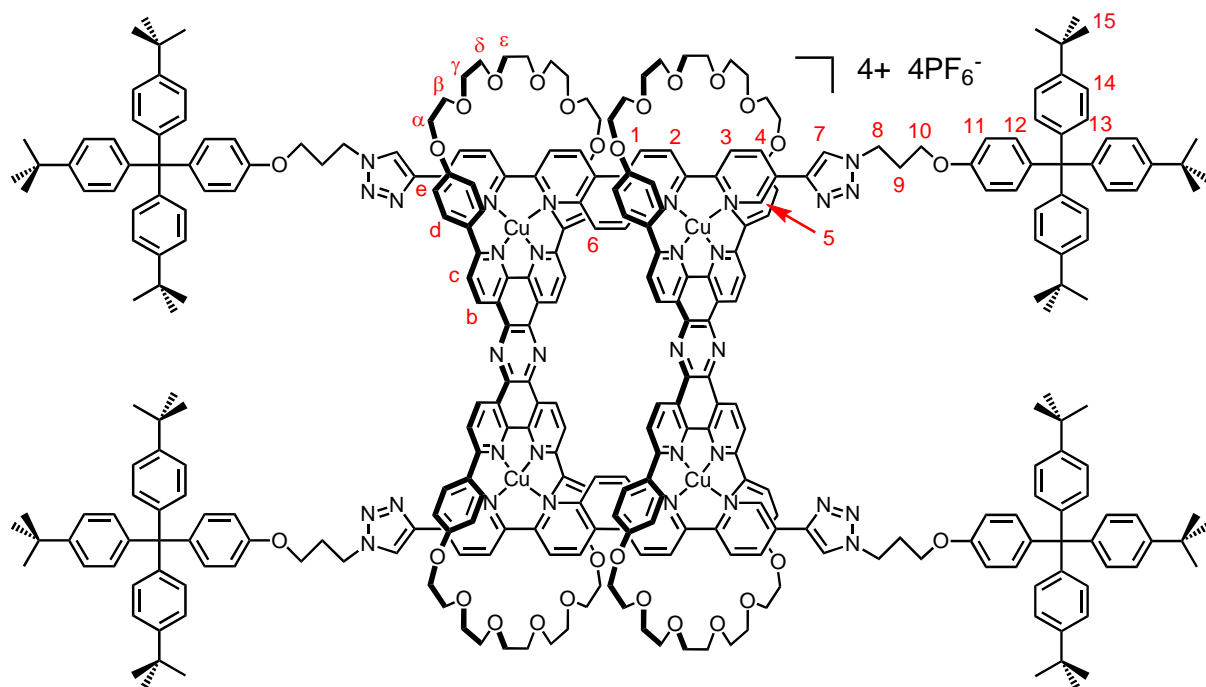


### 36

**36** : To a suspension of bis-macrocycle **35** (23 mg,  $1.99 \times 10^{-5}$  mol) and acetylenic rail **25** (7 mg,  $1.83 \times 10^{-5}$  mol) in 20 mL of dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added a solution of  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  (15 mg,  $4.02 \times 10^{-5}$  mol) in 5 mL of degassed  $\text{CH}_3\text{CN}$  under argon *via canula*; the mixture turned black and homogeneous in few seconds and was reacted during 3 days. After evaporation of the solvents, the crude product was redissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  and filtered in order to eliminate the possible excess of organic ligands. The  $\text{CH}_3\text{CN}$  was evaporated to give the [4]pseudorotaxane **36** in 98% yield (35 mg,  $8.94 \times 10^{-6}$  mol).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.97 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 8H, H-b), 9.53 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-1), 8.75 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4H, H-2), 8.56 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H, H-3), 8.24 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 4H, H-4), 8.21 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 8H, H-c), 8.11 (d,  $^4J$  = 1.3 Hz, 4H, H-5), 7.46 (s, 4H, H-6), 7.29 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 16H, H-d), 6.13 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 16H, H-e), 4.05-3.80 (m, 80H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 3.70 (s, 4H, H-7) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 833.2252 (100)  $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{4+}/4$  (calcd : 833.2201 for  $[\text{C}_{188}\text{H}_{156}\text{N}_{20}\text{O}_{24}\text{Cu}_4]^{4+}/4$ )

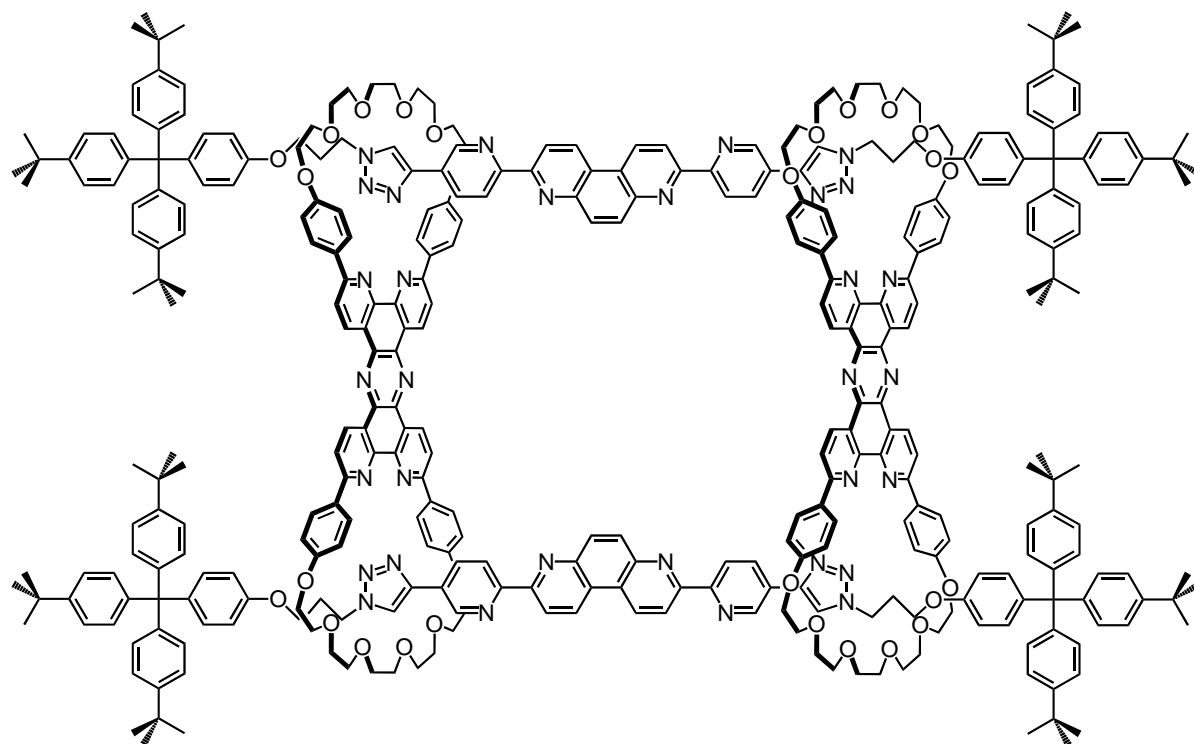


### 37

**37** : [4]pseudorotaxane **36** (90 mg,  $2.30 \times 10^{-5}$  mol), N<sub>3</sub> stopper **27** (87 mg,  $1.48 \times 10^{-4}$  mol), Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (8.7 mg,  $2.33 \times 10^{-5}$  mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mg,  $2.83 \times 10^{-5}$  mol) and sodium ascorbate (2 mg,  $1.01 \times 10^{-5}$  mol) were dissolved in 6 mL of dry and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 1.5 mL of dry and degassed CH<sub>3</sub>CN. The solution was stirred under argon during 6 days. The solvents were then evaporated and the resulting deep green residue was purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH from 100/0 to 97/3) to give 86 mg ( $1.37 \times 10^{-5}$  mol) of rotaxane **37** (60%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) :  $\delta$  = 9.97 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 8H, H-b), 9.53 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 4H, H-1), 8.76 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-2), 8.63 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H, H-3), 8.56 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 4H, H-5), 8.53 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, H-4), 8.20 (s, 4H, H-7), 8.18 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 8H, H-c), 7.48 (s, 4H, H-6), 7.31 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 16H, H-d), 7.22 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 24H, H-14), 7.16 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 8H, H-12), 7.12 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 24 H, H-13), 6.80 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 8H, H-11), 6.05 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 16H, H-e), 4.68 (t,  $^3J$  = 6.6 Hz, 8H, H-8), 4.10-3.70 (m, 88H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H-10), 2.46 (q,  $^3J$  = 6.1 Hz, 8H, H-9), 1.26 (s, 108H, H-15) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1421.1104 (100) [M - 4PF<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>/4 (calcd : 1421.1091 for C<sub>348</sub>H<sub>352</sub>N<sub>32</sub>O<sub>28</sub>Cu<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>/4)

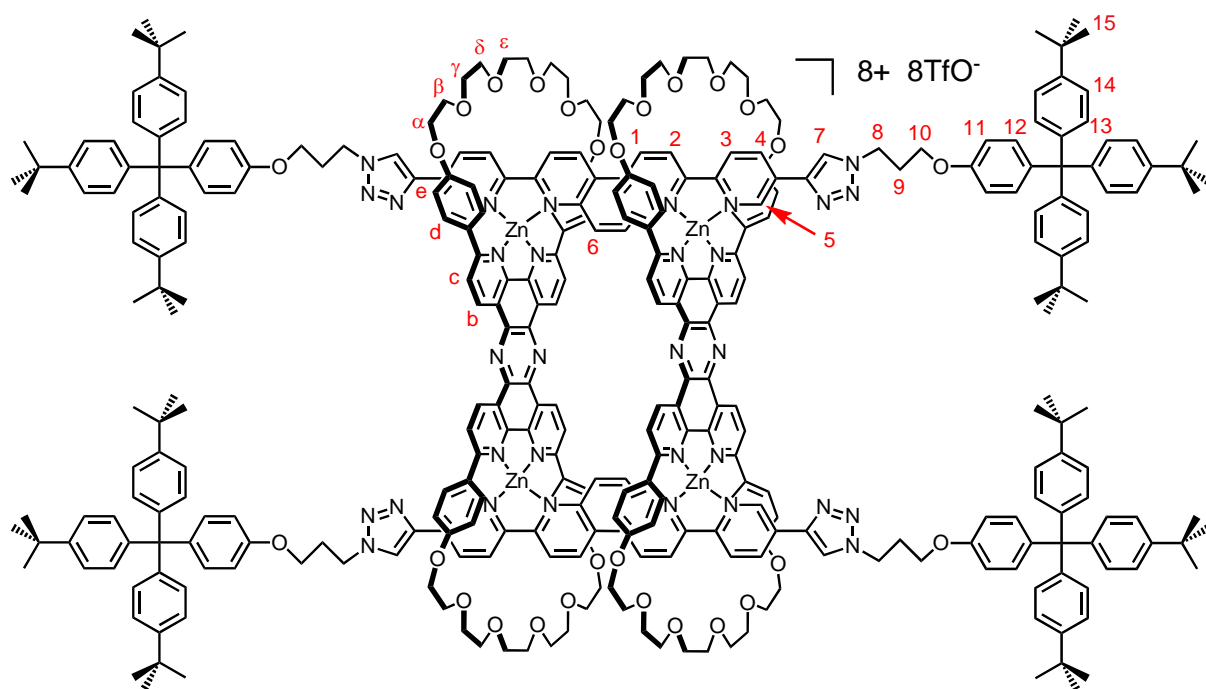


### 38

**38** : Copper [4]rotaxane **37** (18 mg,  $2.87 \times 10^{-6}$  mol) and KCN (15 mg,  $2.30 \times 10^{-4}$  mol) were dissolved in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 mL of  $\text{CH}_3\text{CN}$  and 1 mL of distilled water. After 3 hours of stirring, 15 mL of distilled water and 15 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were added. The two layers were separated, and the aqueous phase was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and evaporated. The resulting residue was purified by column chromatography on silica (eluent :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  from 100/0 to 95/5) to give 13 mg ( $2.40 \times 10^{-6}$  mol, 83%) of demetalated [4]rotaxane **38**.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 2716.347 (100)  $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}/2$  (calcd : 2716.369 for  $[\text{C}_{348}\text{H}_{352}\text{N}_{32}\text{O}_{28}\text{H}_2]^{2+}/2$ )



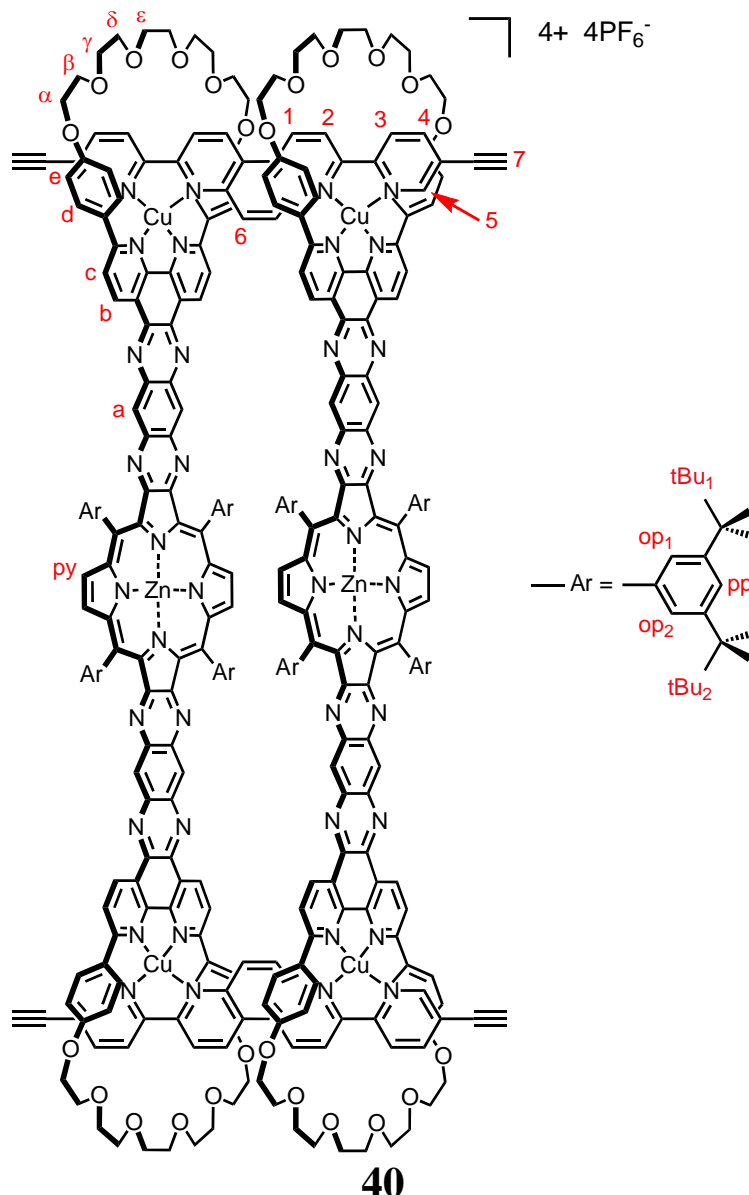


### 39

**39** : Demetalated [4]rotaxane **38** (6.3 mg,  $1.12 \times 10^{-6}$  mol) was diluted in 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 2.4 mL of a solution of  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  in MeOH (concentration :  $1.86 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) were then added. The solution was stirred for 1h and the solvents were subsequently evaporated. Thus, zinc-[4]rotaxane **39** (8.0 mg,  $1.16 \times 10^{-6}$  mol) was obtained in a quantitative yield.

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 298K):  $\delta$  = 10.17 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 8H, H-b), 9.80 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-1), 9.09 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 4H, H-4), 9.06 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-2), 8.95 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 4H, H-3), 8.86 (s, 4H, H-5), 8.53 (s, 4H, H-7), 8.27 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 8H, H-c), 7.71 (s, 4H, H-6), 7.34 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 16H, H-d), 7.22 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 24H, H-14), 7.15 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 8H, H-12), 7.12 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 24H, H-13), 6.79 (d,  $^3J$  = 9.1 Hz, 8H, H-11), 6.25 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 16H, H-e), 4.68 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 8H, H-8), 4.02 (t,  $^3J$  = 6.9 Hz, 8H, H-10), 4.00-3.80 (m, 80H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 2.45 (t,  $^3J$  = 7.0 Hz, 8H, H-9), 1.26 (s, 108H, H-15) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1572.059 (100) [ $\text{M} - 4\text{TfO}^-$ ] $^{4+}/4$  (calcd : 1571.994 for [ $\text{C}_{352}\text{H}_{352}\text{N}_{32}\text{O}_{40}\text{F}_{12}\text{S}_4\text{Zn}_4$ ] $^{4+}/4$ ); 1227.815 (100) [ $\text{M} - 5\text{TfO}^-$ ] $^{5+}/5$  (calcd : 1227.857 for [ $\text{C}_{351}\text{H}_{352}\text{N}_{32}\text{O}_{37}\text{F}_9\text{S}_3\text{Zn}_4$ ] $^{5+}/5$ ); 998.352 (100) [ $\text{M} - 6\text{TfO}^-$ ] $^{6+}/6$  (calcd : 998.389 for [ $\text{C}_{350}\text{H}_{352}\text{N}_{32}\text{O}_{34}\text{F}_6\text{S}_2\text{Zn}_4$ ] $^{5+}/5$ )

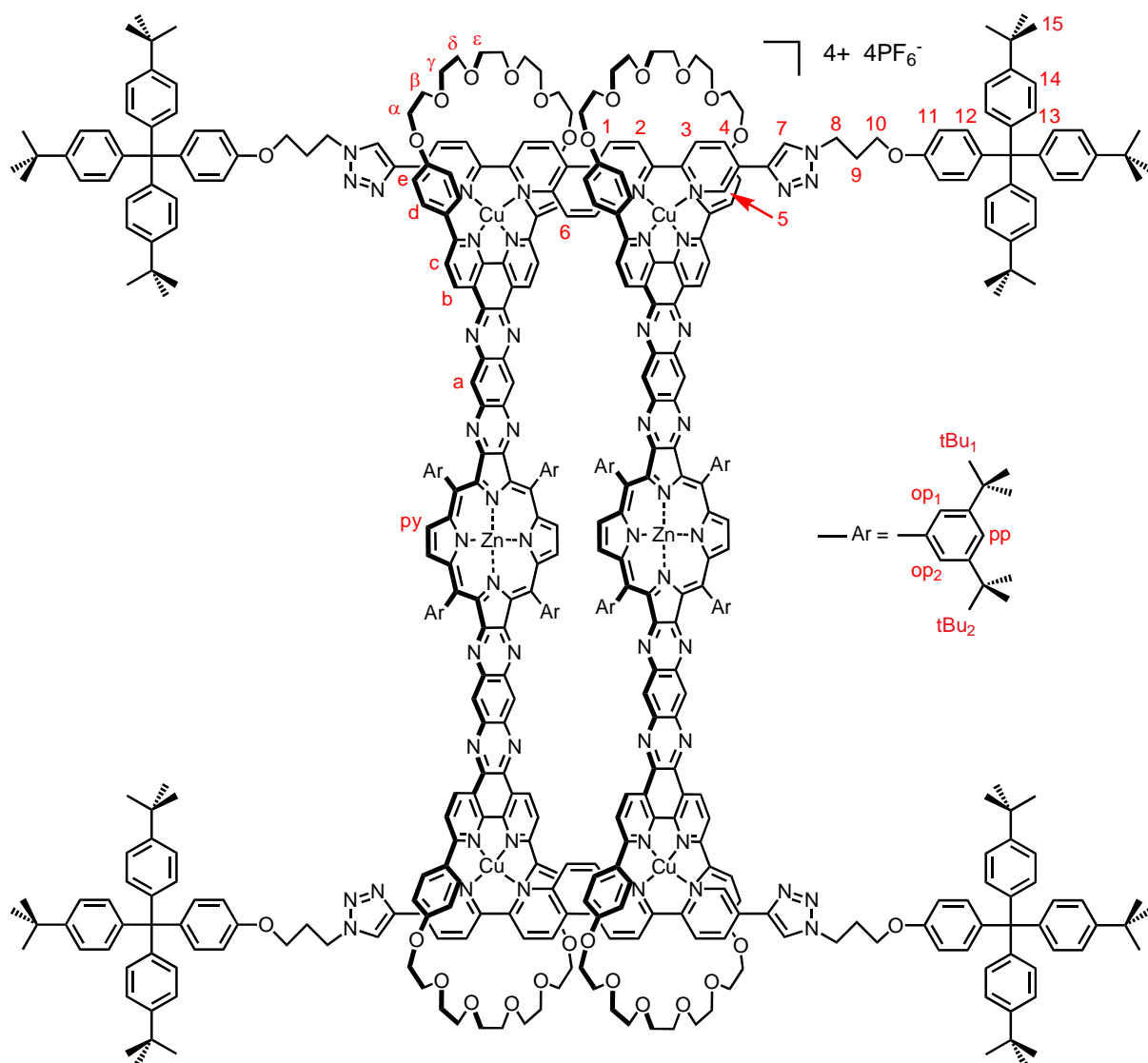


**40** : To a degassed solution of porphyrinic bis-macrocycle **33** (106 mg,  $4.22 \times 10^{-5}$  mol) in distilled  $\text{CHCl}_3$  (25 mL) was added a solution of  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$  (31.5 mg,  $8.45 \times 10^{-5}$  mol) in degassed  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 mL) and stirred at room temperature during 30 min under argon. This solution is then added to a degassed suspension of acetylenic rail **25** (16.2 mg,  $4.24 \times 10^{-5}$  mol) in distilled  $\text{CHCl}_3$  (25 mL) and stirred at room temperature during 7 days. After evaporation of the solvents, 139 mg ( $2.10 \times 10^{-5}$  mol) of [4]pseudorotaxane **40** were obtained quantitatively.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, 298K):  $\delta = 9.95$  (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 8H, H-b), 9.67 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4H, H-1), 8.97 (s, 8H, H-py), 8.89 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4H, H-2), 8.64 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H, H-3), 8.61 (s, 8H, H-a), 8.26 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 8H, H-c), 8.24 (s, 4H, H-5), 8.21 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H, H-4), 7.90 (s, 8H, H-op<sub>1</sub>), 7.76 (s, 8H, H-op<sub>2</sub>), 7.66 (s, 4H, H-6), 7.56 (bs, 8H, H-pp), 7.42 (d,

$^3J = 7.1$  Hz, 16H, H-d), 6.12 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 16H, H-e), 4.03-3.73 (m, 80H, H- $\alpha$  + H- $\beta$  + H- $\gamma$  + H- $\delta$  + H- $\epsilon$ ), 3.55 (s, 4H, H-7), 1.40 (s, 72H, H- $t$ Bu $_1$ ), 1.06 (s, 72H, H- $t$ Bu $_2$ ) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1510.8145 (100)  $[M + 3\text{MeOH} - 4\text{PF}_6]^{4+}/4$  (calcd 1510.8304 for  $[\text{C}_{356}\text{H}_{340}\text{N}_{40}\text{O}_{24}\text{Zn}_2\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{4+}/4$ ).



### 41

**41** : [4]pseudorotaxane **40** (134 mg,  $2.02 \times 10^{-5}$  mol), N<sub>3</sub> stopper **27** (72 mg,  $1.22 \times 10^{-4}$  mol), Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (8 mg,  $2.14 \times 10^{-5}$  mol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mg,  $2.83 \times 10^{-5}$  mol) were dissolved in 3 mL of dry and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 1 mL of dry and degassed CH<sub>3</sub>CN. The solution was stirred under argon during 5 days. The solvents were then evaporated and the resulting residue was redissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. This organic layer was washed with water and the two layers separated. The aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the organic layers collected and

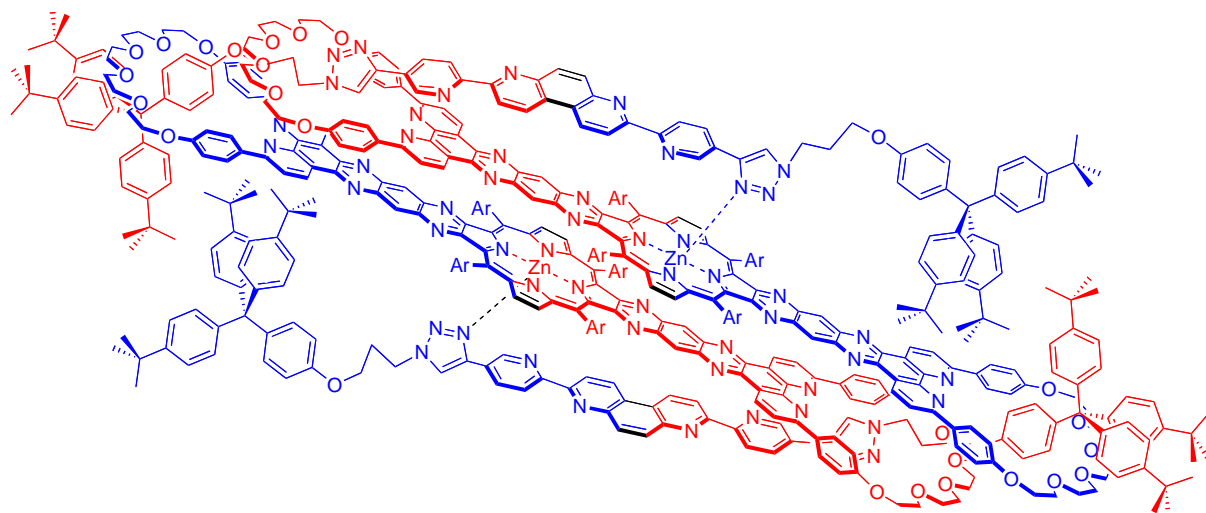
evaporated to dryness. The crude product was then purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH from 98/2 to 97/3) to give 172 mg (1.92 x 10<sup>-5</sup> mol) of rotaxane **41** (95%).

**<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz, 298K): δ = 9.93 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 8H, H-b), 9.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, H-1), 8.98 (s, 8H, H-py), 8.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H, H-2), 8.75 (s, 4H, H-5), 8.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, H-3), 8.60 (s, 8H, H-a), 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H, H-4), 8.31 (s, 4H, H-7), 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-c), 7.90 (s, 8H, H-pp), 7.77 (s, 8H, H-op), 7.62 (s, 4H, H-6), 7.55 (s, 8H, H-op), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 16H, H-d), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 24H, H-14), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-12), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 24H, H-13), 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-11), 6.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 16H, H-e), 4.68 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 8H, H-8), 4.03 (t, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 8H, H-10), 4.02-3.75 (m, 80H, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε), 2.47 (q, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 8H, H-9), 1.40 (s, 72H, H-<sup>t</sup>Bu<sub>1</sub>), 1.23 (s, 108H, H-15), 1.05 (s, 72H, H-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) ppm.

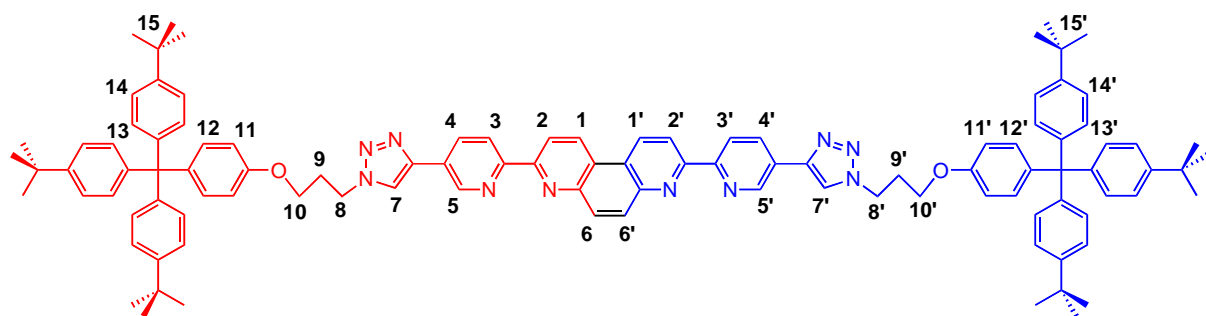
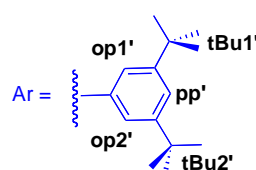
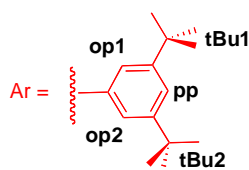
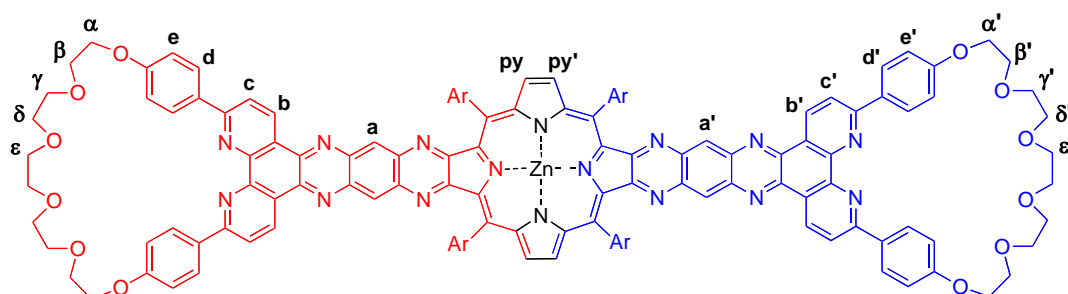
**MS (ES)** : *m/z* (%) = 2098.6680 (100) [M - 4PF<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>/4 (calcd : 2098.6997 for [C<sub>524</sub>H<sub>536</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>52</sub>O<sub>28</sub>Zn<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>/4).

**UV-visible** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 344 (5.23), 458 (5.50), 533 (5.16) nm.

**Crystallographic data** : brown prism, 0.10 x 0.30 x 0.30 mm<sup>3</sup>, M = 90004.82, C<sub>524</sub>H<sub>534</sub>N<sub>52</sub>O<sub>30</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub>Cu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>, triclinic, space group *P*-1, *a* = 15.9812(19) Å, *b* = 27.908(4) Å, *c* = 34.355(4) Å, α = 70.843(5)°, β = 79.695(6)°, γ = 73.704(6)°, V = 13829(3) Å<sup>3</sup>, Z = 1, D<sub>c</sub> = 1.081 g/cm<sup>3</sup>, F<sub>000</sub> = 4734, μ = 0.922 mm<sup>-1</sup>, T = 173.0(1) K, 2θ<sub>max</sub> = 100°, 21362 reflections used, 5573 with I<sub>o</sub> > 2σ(I<sub>o</sub>), R<sub>int</sub> = 0.1117, 2695 parameters, 4153 restraints, GoF = 0.821, R = 0.122 [I<sub>o</sub> > 2σ(I<sub>o</sub>)], wR = 0.357 (all reflections), 0.438 < Δρ < -0.347 e/Å<sup>3</sup>.



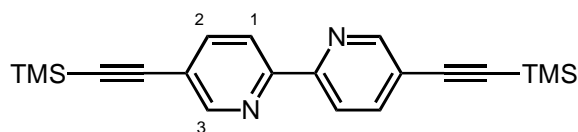
**42**



**42** : Copper rotaxane **41** (33 mg,  $3.68 \times 10^{-6}$  mol) was dissolved in a 2:1:1 mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (30 mL). Then KCN (14 mg,  $2.14 \times 10^{-4}$  mmol) was added and the reaction mixture was vigorously stirred during 3 hours. The solution was then extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and water; the organic layers were separated and evaporated to dryness. The crude product was then purified by column chromatography on silica (eluent :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  from 3/1 to pure AcOEt) to give **42** as a red compound (26.4 mg,  $3.24 \times 10^{-6}$  mol, 88 %).

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 348K) δ = 9.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H, H-b<sup>∘</sup>), 9.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H, H-b), 9.35 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 4H, H-py<sup>∘</sup>), 9.19 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 4H, H-py), 8.95 (s, 4H, H-op1), 8.81 (s, 4H, H-a), 8.77 (s, 4H, H-op1<sup>∘</sup>), 8.73 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 8.70 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, H-3), 8.65 (s, 2H, H-5<sup>∘</sup>), 8.53 (s, 4H, H-a<sup>∘</sup>), 8.35 (s, 4H, H-pp), 8.33 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2H, H-1), 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, H-2<sup>∘</sup>), 8.26 (s, 2H, H-6), 8.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 8H, H-d), 8.18 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, H-1<sup>∘</sup>), 8.16 (s, 2H, H-6<sup>∘</sup>), 8.05 (s, 4H, H-op2), 7.98 (s, 4H, H-pp<sup>∘</sup>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, H-3<sup>∘</sup>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H, H-c<sup>∘</sup>), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H, H-c), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2H, H-4<sup>∘</sup>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 8H, H-d<sup>∘</sup>), 7.57 (s, 4H, H-op2<sup>∘</sup>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 4H, H-12<sup>∘</sup>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 12H, H-13), 7.26 (s, 2H, H-7<sup>∘</sup>), 7.22 (s, 2H, H-7), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 4H, H-11<sup>∘</sup>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 12H, H-14), 7.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 12H, H-14<sup>∘</sup>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 8H, H-e), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 12H, H-13), 6.80 (s, 2H, H-5), 6.76 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 4H, H-12), 6.72 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2H, H-4), 5.91 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 8H, H-e<sup>∘</sup>), 5.81 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 4H, H-11), 4.81 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4H, H-8<sup>∘</sup>), 4.60-2.40 (m, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε), 4.53 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 4H, H-10<sup>∘</sup>), 3.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H, H-8), 2.91 (dt, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4H, H-9<sup>∘</sup>), 2.79 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 4H, H-10), 2.20 (s, 36H, H-*t*Bu1), 1.85 (s, 36H, H-*t*Bu1<sup>∘</sup>), 1.55 (s, 36H, H-*t*Bu2), 1.20 (s, 54H, H-15<sup>∘</sup>), 1.15 (s, 54H, H-15), 1.09 (s, 36H, H-*t*Bu2<sup>∘</sup>), 0.47 (m, 4H, H-9) ppm.

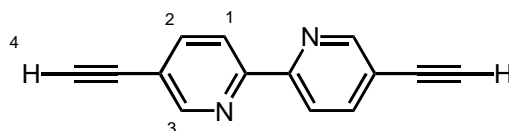
**MS (ES)** : m/z (%) = 2714.3373 (100) [M + 3H]<sup>3+</sup>/3 (calcd. 2714.3687 for [C<sub>524</sub>H<sub>539</sub>N<sub>52</sub>O<sub>28</sub>Zn<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>/3)



#### 44

**44** : 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine **43** (515 mg, 1.67 x 10<sup>-3</sup> mol), copper iodide (46 mg, 2.42 x 10<sup>-4</sup> mol), trimethylsilylacetylene (0.72 mL, 5.09 x 10<sup>-3</sup> mol) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (117 mg, 1.67 x 10<sup>-4</sup> mol) were dissolved in 35 mL of distilled THF and 3.8 mL of NEt<sub>3</sub>. The solution was stirred under argon overnight. The solvents were then evaporated and the resulting residue was purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The obtained precipitate was then washed with *n*-pentane and acetone to give 336 mg (9.64 x 10<sup>-4</sup> mol) of 4,4'-trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridine **44** (58%).

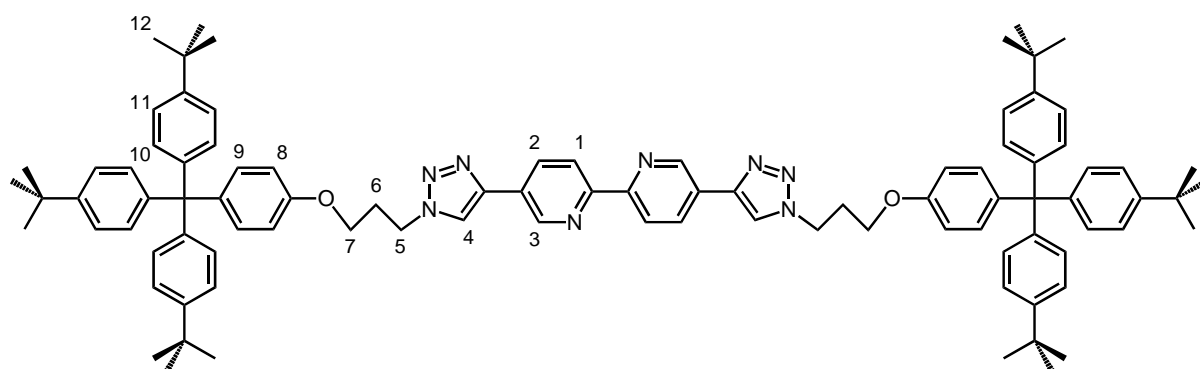
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K): δ = 8.72 (s, 2H, H-3), 8.36 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-1), 7.86 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, H-2), 0.28 (s, 18H, H-TMS) ppm.



### 45

**45** : 4,4'-trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridine **44** (150 mg, 4.3 x 10<sup>-4</sup> mol) and potassium fluoride (80 mg, 1.3 x 10<sup>-3</sup> mol) were dissolved in 6 mL of MeOH and 6 mL of THF. After 23 hours of stirring, the solvents were evaporated and 25 mL of distilled water were added to the residue. The aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the organic layers dried over MgSO<sub>4</sub>. After filtration and evaporation of the solvent, 4,4'-ethynyl-2,2'-bipyridine **45** (79 mg, 3.87 x 10<sup>-4</sup> mol) was obtained as yellowish powder (90%).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298K): δ = 8.76 (dd, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, <sup>5</sup>J = 0.4 Hz, 2H, H-3), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>5</sup>J = 0.5 Hz, 2H, H-1), 7.90 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2H, H-2), 3.30 (s, 2H, H-4) ppm.



### 46

**46** : 4,4'-ethynyl-2,2'-bipyridine **45** (154 mg, 7.54 x 10<sup>-4</sup> mol), azide stopper **27** (219 mg, 3.73 x 10<sup>-4</sup> mol), Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (407 mg, 1.09 x 10<sup>-3</sup> mol), sodium ascorbate (22.5 mg, 1.14 x 10<sup>-4</sup> mol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (36 mg, 3.40 x 10<sup>-4</sup> mol) were diluted in 6 mL of degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 3 mL of distilled CH<sub>3</sub>CN. After 3 days of stirring under argon, KCN (716 mg, 1.1 x 10<sup>-2</sup> mol)

was added with few drops of water in the solution, and the solution was stirred for 4 hours. Water (about 15 mL) was then added and the resulting aqueous layer was extracted with dichloromethane. The resulting residue was then purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH from 100/0 to 90/10) to give 123 mg ( $1.81 \times 10^{-4}$  mol) of the desired product **46** (24%).

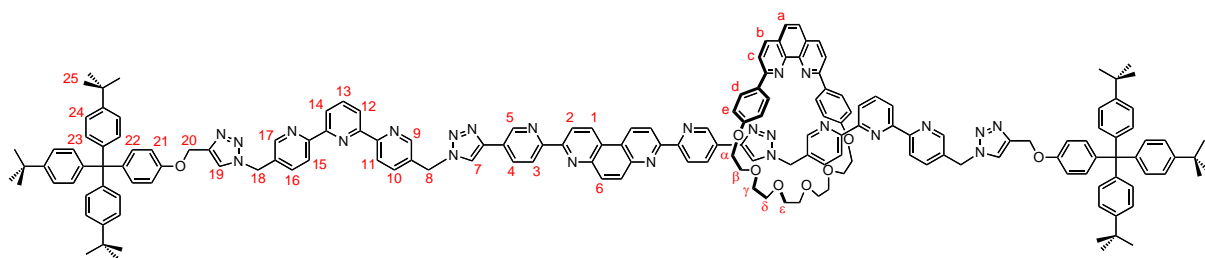
**<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 298K):  $\delta$  = 9.11 (s, 2H, H-3), 8.61 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-1), 8.33 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-2), 7.98 (s, 2H, H-4), 7.27 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 12H, H-11), 7.17 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-9), 7.16 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 12H, H-10), 6.80 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H, H-8), 4.67 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 4H, H-5), 4.02 (t,  $^3J$  = 5.4 Hz, 4H, H-7), 2.45 (q,  $^3J$  = 5.9 Hz, 4H, H-6), 1.30 (s, 54H, H-12) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1380.88 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd : 1380.85 for [C<sub>94</sub>H<sub>107</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

### Synthesis of [2], [3] and [4]rotaxanes **48**, **49** and **50**

[3]pseudorotaxane **30** (76 mg,  $3.93 \times 10^{-5}$  mol), monostoppered terpyridine **47** (102.5 mg,  $1.18 \times 10^{-4}$  mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.9 mg,  $3.7 \times 10^{-5}$  mol) and sodium ascorbate (10.8 mg,  $5.45 \times 10^{-5}$  mol) were charged in a flask and placed under argon. The catalyst Cu(tren(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>6</sub>)Br (30 mg,  $1.66 \times 10^{-5}$  mol) was then diluted in 3 mL of degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and added via canula to the other products. 2 mL of degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 2 mL of degassed CH<sub>3</sub>CN were subsequently added to the mixture, which was stirred during 5 days. The solvents were then evaporated and the resulting residue was dissolved again in 1.4 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 0.7 mL of CH<sub>3</sub>CN, and KCN (75 mg,  $1.15 \times 10^{-3}$  mol) dissolved in the minimum of distilled water was added to the solution, which was stirred overnight. The solvents were then evaporated, and the residue was washed with water. The aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated and evaporated. The products were purified by several alumina chromatographies (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH from 100/0 to 97/3) to give 29 mg ( $1.07 \times 10^{-5}$  mol) of [2]rotaxane **48** (27%), 12 mg ( $3.04 \times 10^{-6}$  mol) of [3]rotaxane **49** (9%) and 9 mg ( $2.33 \times 10^{-6}$  mol) of [4]rotaxane **50** (6%).

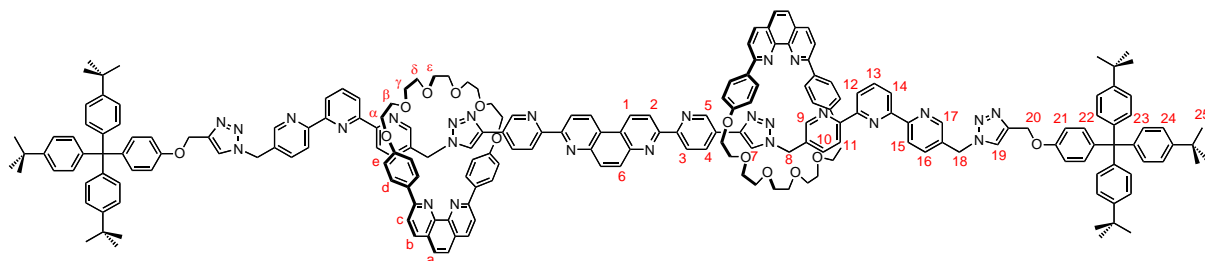




## 48

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : δ = 9.20 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-5), 9.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, H-2), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.66 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H, H-9), 8.56 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-17), 8.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, H-11), 8.41 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, H-15), 8.40-8.37 (m, 6H, H-4, H-13, H-7), 8.29 (s, 2H, H-6), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-b), 7.95-7.90 (m, 8H, H-12, H-14, H-d), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, H-c), 7.84 (s, 2H, H-19), 7.72 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-10), 7.69 (s, 2H, H-a), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, H-16), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H, H-24), 7.14 (d, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 4H, H-22), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H, H-23), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 4H, H-21), 6.66 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, H-e), 5.63 (s, 4H, H-8), 5.54 (s, 4H, H-18), 5.15 (s, 4H, H-20), 3.98 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 4H, H-α), 3.64 (s, 4H, H-ε), 3.63-3.55 (m, 12H, H-β, H-γ, H-δ), 1.27 (s, 54H, H-25) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 2722.254 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd 2722.346 for [C<sub>174</sub>H<sub>166</sub>N<sub>24</sub>O<sub>8</sub>H]<sup>+</sup>)  
 2728.260 [M + Li]<sup>+</sup> (calcd 2728.354 for [C<sub>174</sub>H<sub>166</sub>N<sub>24</sub>O<sub>8</sub>Li]<sup>+</sup>)

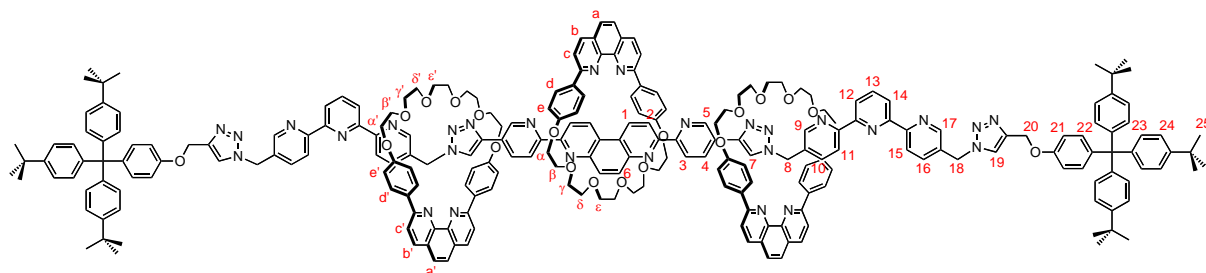


## 49

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 9.22 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H, H-5), 9.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.70 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.70 (s, 2H, H-7), 8.60 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-9), 8.44-8.39 (m, 4H, H-4, H-17), 8.39-8.28 (m, 8H, H-6, H-11, H-12, H-14), 8.22 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-15), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, H-b), 8.02 (s, 2H, H-19), 7.91 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 4H, H-d), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, H-13), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, H-c), 7.66-7.62 (m, 6H, H-a, H-10), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-16), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H, H-24), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H, H-22), 7.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H, H-23), 6.90

(d,  $^3J = 8.9$  Hz, 4H, H-21), 6.65 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H, H-e), 5.51 (s, 4H, H-8), 5.39 (s, 4H, H-18), 5.17 (s, 4H, H-20), 3.99 (m, 8H, H- $\alpha$ ), 3.71-3.59 (m, 34H, H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 1.27 (s, 54H, H-25) ppm.

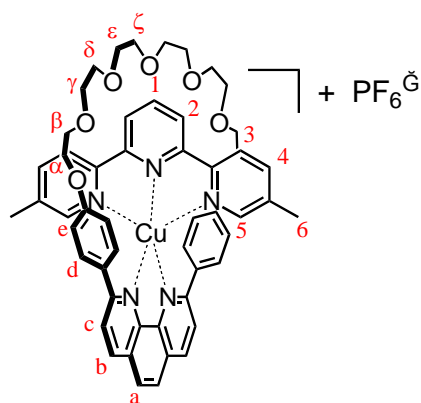
**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 3289.4554 (100)  $[M + D]^+$  (calcd 3289.5935 for  $[C_{208}H_{200}N_{26}O_{14}D]^+$ )



## 50

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C) :  $\delta = 9.24$  (s, 2H, H-5), 9.12 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, H-1), 8.92 (s, 2H, H-7), 8.77 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, H-2), 8.72 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H, H-3), 8.49 (s, 2H, H-9), 8.42 (m, 4H, H-4, H-13), 8.35-8.24 (m, 10H, H-6, H-12, H-14, H-17, H-11), 8.19 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, H-15), 8.18 (s, 2H, H-19), 8.12 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4H, H-b'), 8.07 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, H-b), 7.94 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 8H, H-d'), 7.90-7.75 (m, 10H, H-d, H-c', H-c), 7.66 (s, 4H, H-a'), 7.57 (s, 2H, H-a), 7.53 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, H-10), 7.33 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, H-16), 7.22 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 12H, H-24), 7.12 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 12H, H-23), 7.10 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 4H, H-22), 6.91 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4H, H-21), 6.64 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 8H, H-e'), 6.51 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4H, H-e), 5.42 (s, 4H, H-8), 5.32 (s, 4H, H-18), 5.12 (s, 4H, H-20), 3.93 (m, 8H, H- $\alpha'$ ), 3.85 (t,  $^3J = 5.8$  Hz, 4H, H- $\alpha$ ), 3.80-3.50 (H- $\beta$ , H- $\beta'$ , H- $\gamma$ , H- $\gamma'$ , H- $\delta$ , H- $\delta'$ , H- $\epsilon$ , H- $\epsilon'$ ), 1.27 (s, 54H, H-25) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1933.889 (100)  $[M + 2Li]^{2+}/2$  (calcd 1933.926 for  $[C_{242}H_{234}N_{28}O_{20}Li_2]^{2+}/2$ )

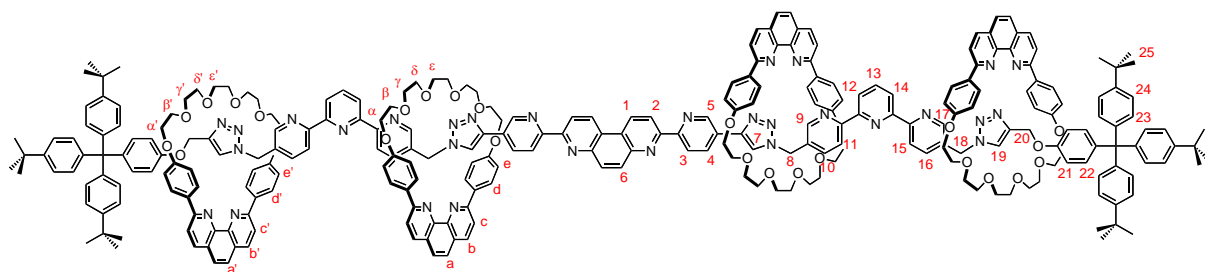


## 52

**52** : Macrocycle **28** (9.9 mg,  $1.62 \times 10^{-5}$  mol) and  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  (6.3 mg,  $1.69 \times 10^{-5}$  mol) were dissolved in 2 mL of degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 1 mL of degassed  $\text{CH}_3\text{CN}$ . This solution was subsequently added *via canula* to another solution containing dimethylterpyridine **51** (4.4 mg,  $1.68 \times 10^{-5}$  mol) and sodium ascorbate (1.6 mg,  $8.1 \times 10^{-6}$  mol) in 2 mL of degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The resulting solution was stirred 4 hours, and the solvents were then evaporated to give, without any further purification, the corresponding [2]pseudorotaxane in quantitative yield according to the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 8.51 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-b), 8.01 (s, 2H, H-a), 7.95 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-c), 7.87 (m, 3H, H-1, H-2), 7.72 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-3), 7.58 (m, 6H, H-5, H-d), 7.12 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-4), 6.37 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 4H, H-e), 4.00-3.60 (m, 30H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$ , H-6) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 934.292 (100)  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$  (calcd 934.324 for  $[\text{C}_{53}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu}]^+$ )



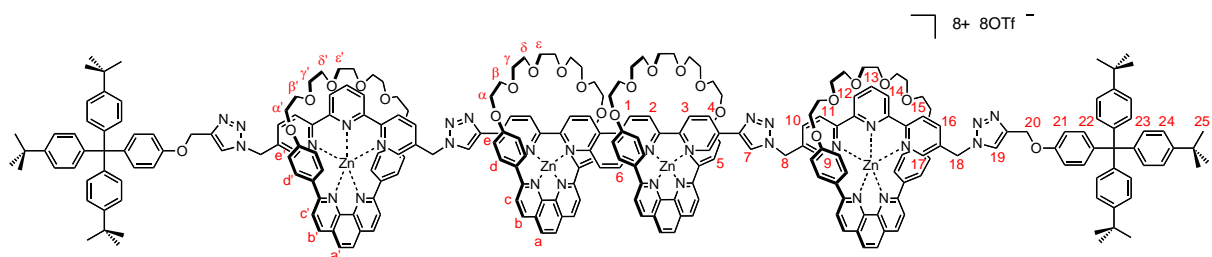
## 54

**54** : Terpyridinic [2]pseudorotaxane **53** (198 mg,  $1.19 \times 10^{-4}$  mol),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.9 mg,  $3.68 \times 10^{-5}$  mol), tren-Br Cu(I) catalyst (33.6 mg,  $1.86 \times 10^{-5}$  mol), sodium ascorbate (14.6 mg,  $7.37 \times 10^{-5}$  mol) and [3]pseudorotaxane **30** (76 mg,  $3.93 \times 10^{-5}$  mol) were introduced in 6 mL of distilled and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and degassed anhydrous  $\text{CH}_3\text{CN}$ . The mixture was stirred for 5

days and the solvents subsequently evaporated. The resulting residue was then dissolved in 8 mL of a mixture CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (2/1/1), and KCN (300 mg, 4.61 x 10<sup>-3</sup> mol) was then added. The mixture was stirred for 4h. Then, 20 mL of distilled water were added and this layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solvent was then evaporated and the resulting brown residue was purified by column chromatography on alumina (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH from 100/0 to 97/3) to give 130 mg (2.94 x 10<sup>-5</sup> mol) of pure [5]rotaxane **74** (75%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) : δ = 9.22 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-5), 9.20 (d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, 2H, H-1), 9.04 (s, 2H, H-7), 8.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, H-2), 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, H-3), 8.41 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H-9), 8.35 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H, H-4), 8.32 (s, 2H, H-19), 8.31 (t, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, H-13), 8.26 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, H-11), 8.25 (s, 2H, H-6), 8.25 (s, 2H, H-17), 8.24 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, H-15), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, H-b'), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4H, H-b), 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-d'), 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-d), 7.88-7.84 (m, 4H, H-12, H-14), 7.80 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 8H, H-c'), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 8H, H-c), 7.66 (s, 4H, H-a'), 7.52 (s, 4H, H-a), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H, H-10), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H, H-16), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H, H-24), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H, H-23), 7.06 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H, H-22), 6.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4H, H-21), 6.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H, H-e'), 6.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H, H-e), 5.29 (s, 4H, H-8), 5.20 (s, 4H, H-18), 5.06 (s, 4H, H-20), 3.90 (m, 8H, H-α'), 3.75 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 8H, H-α), 3.67 (s, 8H, H-ε), 3.60-3.40 (m, 56H, H-β, H-β', H-γ, H-γ', H-δ, H-δ', H-ε'), 1.27 (s, 56H, H-25) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 1106.265 (100) [M + 4H]<sup>4+</sup>/4 (calcd 1106.274 for [C<sub>276</sub>H<sub>268</sub>N<sub>30</sub>O<sub>26</sub>H<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>/4); 1474.684 (100) [M + 3H]<sup>3+</sup>/3 (calcd 1474.696 for [C<sub>276</sub>H<sub>268</sub>N<sub>30</sub>O<sub>26</sub>H<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/3); 1482.012 (100) [M + Na + 2H]<sup>3+</sup>/3 (calcd 1482.023 for [C<sub>276</sub>H<sub>268</sub>N<sub>30</sub>O<sub>26</sub>NaH<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>/3); 2211.541 (100) [M + 2H]<sup>2+</sup>/2 (calcd 2211.504 for [C<sub>276</sub>H<sub>268</sub>N<sub>30</sub>O<sub>26</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>/2)

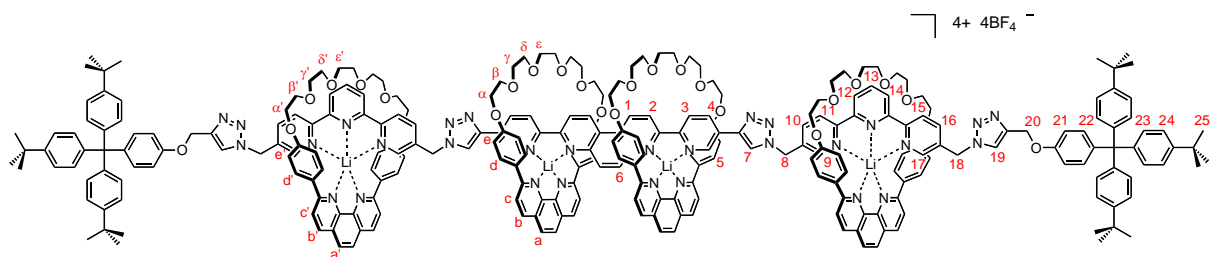


## 55

**55** : Demetalated [5]rotaxane **54** (6.3 mg,  $1.43 \times 10^{-6}$  mol) was diluted in 3 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 3.4 mL ( $6.32 \times 10^{-6}$  mol) of a solution of  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  in MeOH (concentration :  $1.86 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) were then added. The solution was stirred for 1 hour and the solvents were subsequently evaporated. The resulting precipitate was then redissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and filtered in order to get rid off the excess of inorganic salts. 7.7 mg ( $1.32 \times 10^{-6}$  mol) of metallated [5]rotaxane **55** were thus obtained (92%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.62 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, H-1), 9.02 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-b'), 8.99 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4H, H-b), 8.95 (dd,  $^3J$  = 8.5 Hz,  $^4J$  = 2.0, 2H, H-4), 8.88-8.78 (m, 8H, H-2, H-3, H-12, H-14), 8.48-8.42 (m, 12H, H-13, H-15, H-a, H-a'), 8.38 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-16), 8.37 (s, 2H, H-7), 8.34 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-11), 8.16 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2H, H-10), 8.14 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-5), 8.11 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H, H-c'), 8.09 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-c), 7.80 (s, 2H, H-19), 7.71 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, H-9), 7.39 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, H-17), 7.27 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 12H, H-24), 7.16 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 4H, H-22), 7.12 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 12H, H-23), 7.04 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-d), 6.95 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 4H, H-21), 6.80 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 8H, H-d'), 6.58 (2H, s, H-6), 6.27 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 8H, H-e), 6.20 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-e'), 5.53 (4H, s, H-8), 5.40 (4H, s, H-18), 5.13 (4H, s, H-20), 3.90-3.55 (80H, m, H- $\alpha$ , H- $\alpha'$ , H- $\beta$ , H- $\beta'$ , H- $\gamma$ , H- $\gamma'$ , H- $\delta$ , H- $\delta'$ , H- $\epsilon$ , H- $\epsilon'$ ), 1.26 (54H, s, H-25) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1809.176 (100) [ $\text{M} - 3\text{OTf}$ ] $^{3+}/3$  (calcd 1809.178 for  $[\text{C}_{276}\text{H}_{268}\text{N}_{30}\text{O}_{26}\text{Zn}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]^{3+}/3$ ); 1319.146 (100) [ $\text{M} - 4\text{OTf}$ ] $^{4+}/4$  (calcd 1319.146 for  $[\text{C}_{276}\text{H}_{268}\text{N}_{30}\text{O}_{26}\text{Zn}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]^{4+}/4$ ); 1025.719 (100) [ $\text{M} - 5\text{OTf}$ ] $^{5+}/5$  (calcd 1025.719 for  $[\text{C}_{276}\text{H}_{268}\text{N}_{30}\text{O}_{26}\text{Zn}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]^{5+}/5$ ); 830.106 (100) [ $\text{M} - 6\text{OTf}$ ] $^{6+}/6$  (calcd 830.113 for  $[\text{C}_{276}\text{H}_{268}\text{N}_{30}\text{O}_{26}\text{Zn}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^{6+}/6$ )

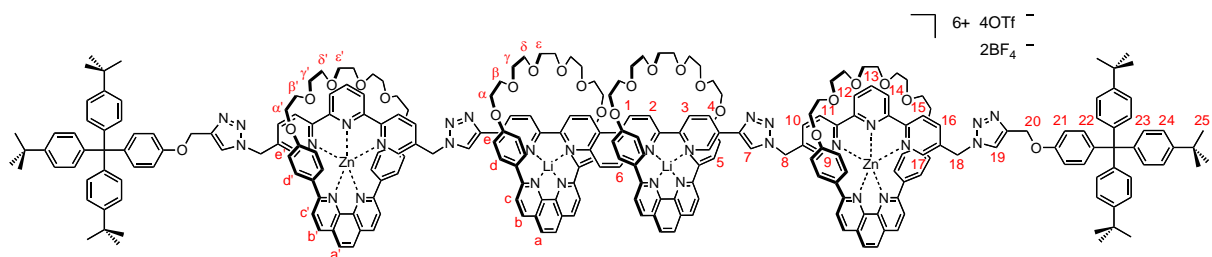


## 56

**56** : Demetallated [5]rotaxane **54** (6.7 mg,  $1.52 \times 10^{-6}$  mol) was dissolved in 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 1.4 mL ( $1.17 \times 10^{-5}$  mol) of a solution containing 8 mg of  $\text{LiBF}_4$  and two drops of  $\text{NEt}_3$  in 10 mL of MeOH was added and the resulting solution stirred overnight. Solvents were subsequently evaporated to give a white residue. The desired compound **56** was directly characterized by NMR spectroscopy without any further purification. The yield was quantitative according to the NMR spectrum.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.52 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, H-1), 8.70 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, H-2), 8.55 (m, 12H, H-3, H-4, H-5, H-7, H-b'), 8.46 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 4H, H-b), 8.38 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2H, H-13), 8.10 (m, 4H, H-12, H-14), 8.03 (s, 4H, H-a'), 8.01 (s, 4H, H-a), 7.97 (m, 4H, H-9), 7.94 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, H-15), 7.87 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 4H, H-c), 7.80 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, H-16), 7.75 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 4H, H-c'), 7.59 (m, 4H, H-10, H-19), 7.46 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-17), 7.24 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 12H, H-24), 7.19 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 4H, H-22), 7.16 (s, 2H, H-6), 7.14 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 8H, H-d), 7.13 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 12H, H-23), 7.04 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H), 6.91 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4H, H-21), 6.11 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-e), 6.07 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 8H, H-e'), 5.38 (s, 4H, H-8), 5.25 (s, 4H, H-18), 5.16 (s, 4H, H-20), 3.95-3.60 (m, 80H, H- $\alpha$ , H- $\alpha'$ , H- $\beta$ , H- $\beta'$ , H- $\gamma$ , H- $\gamma'$ , H- $\delta$ , H- $\delta'$ , H- $\epsilon$ , H- $\epsilon'$ ), 1.28 (s, 54H, H-25) ppm.

**$^7\text{Li-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 5.33, 4.63 ppm.

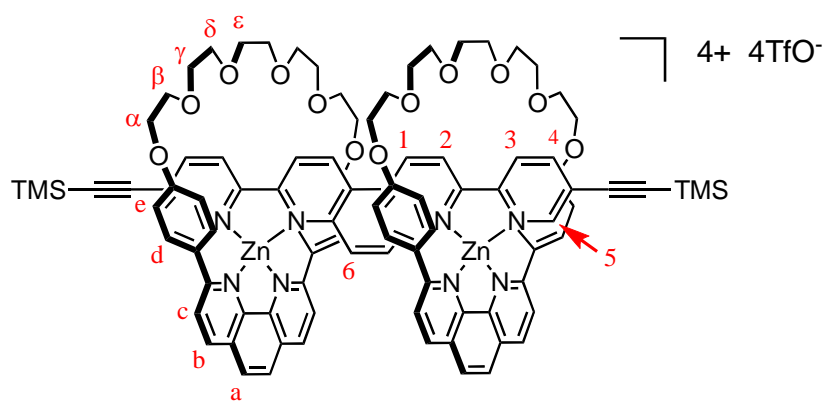


## 57

**57** : Demetalated [5]rotaxane **54** (7.7 mg,  $1.74 \times 10^{-6}$  mol) was diluted 1 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 0.45 mL of a solution of  $\text{LiBF}_4$  (0.36 mg,  $3.84 \times 10^{-6}$  mol) in MeOH with few drops of  $\text{NEt}_3$  (concentration :  $8.53 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) and 1.9 mL of a solution of  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (1.28 mg,  $3.52 \times 10^{-6}$  mol) in MeOH (concentration :  $1.86 \times 10^{-3}$  mol. L $^{-1}$ ) were then added. The solution was stirred overnight and the solvents were evaporated. 9.3 mg ( $1.74 \times 10^{-6}$  mol) of heterodinuclear [5]rotaxane **57** were obtained in a quantitative yield.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.55 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, H-1), 8.85 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, H-13), 8.78 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-b'), 8.73 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, H-2), 8.59 (s, 2H, H-7) , 8.57-8.51 (m, 10H, H-b, H-3, H-4, H-5), 8.49 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H, H-14), 8.48 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2H, H-12), 8.39 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H, H-15), 8.31 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2H, H-11), 8.23 (m, 4H, H-10, H-16), 8.22 (s, 4H, H-a'), 8.02 (s, 4H, H-a), 7.97 (s, 2H, H-19), 7.96 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 4H, H-c'), 7.87 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 4H, H-c), 7.64 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2H, H-17), 7.60 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 2H, H-9), 7.25 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 12H, H-24), 7.20 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4H, H-22), 7.20 (s, 2H, H-6), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 12H, H-23), 7.15 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-d), 6.93 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 4H, H-21), 6.78 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 8H, H-d'), 6.18 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-e'), 6.08 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 8H, H-e), 5.56 (s, 4H, H-8), 5.51 (s, 4H, H-18), 5.14 (s, 4H, H-20), 3.95-3.65 (m, 80H, H- $\alpha$ , H- $\alpha'$ , H- $\beta$ , H- $\beta'$ , H- $\gamma$ , H- $\gamma'$ , H- $\delta$ , H- $\delta'$ , H- $\epsilon$ , H- $\epsilon'$ ), 1.29 (s, 54H, H-25) ppm.

**$^7\text{Li-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 5.33 ppm.



## 58

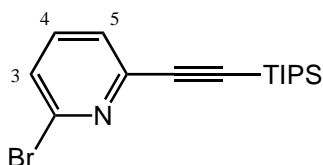
**58** : To a solution of macrocycle **19** (10.9 mg,  $1.92 \times 10^{-5}$  mol) in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added 6.9 mg ( $1.90 \times 10^{-5}$  mol) of  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  in 1 mL of  $\text{CH}_3\text{OH}$ . This solution is then added to a solution of rail **23** (5.0 mg,  $9.50 \times 10^{-6}$ ) in 2 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and the mixture was reacted overnight. After evaporation of the solvents, 22.2 mg ( $9.30 \times 10^{-6}$  mol) of the [3]pseudorotaxane **58** were obtained in 98% yield.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) :  $\delta$  = 9.67 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H, H-1), 8.93 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H, H-b), 8.79 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 2H, H-2), 8.68 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2H, H-3), 8.56 (dd,  $^3J$  = 8.4 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, H-4), 8.36 (s, 4H, H-a), 8.25 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-5), 8.05 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4H, H-c), 7.07 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 8H, H-d), 6.51 (s, 2H, H-6), 6.34 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 8H, H-e), 4.10-3.70 (m, 40H, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ ), 0.30 (s, 18H, H-TMS) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 1008.260 (100) [ $\text{M} - 2\text{OTf} - \text{TMS}$ ] $^{2+}/2$  (calcd : 1008.203 for  $[\text{C}_{99}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{SiZn}_2\text{S}_2\text{F}_6]^{2+}/2$ )

**Crystallographic data** :  $M = 2492.20.91$ , pale yellow plates prisms,  $0.10 \times 0.40 \times 0.40 \text{ mm}^3$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 13.8452(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 28.0649(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 30.6242(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.344(2)$ ,  $V = 11624.4(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.424 \text{ g/cm}^3$ ,  $F000 = 5152$ ,  $\mu = 2.190 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 123(2) \text{ K}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 127.0^\circ$ , 18823 reflections used, 11156 with  $I_o > 2\sigma(I_o)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.1769$ , 1402 parameters, 36 restraints,  $\text{GoF} = 1.451$ ,  $R = 0.1317 [I_o > 2\sigma(I_o)]$ ,  $wR = 0.4088$  (all reflections),  $1.717 < \Delta\rho < -1.422 \text{ e/\AA}^3$ .





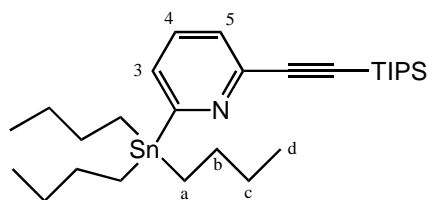
### 63

**63** : 2,6-dibromopyridine **62** (1.01 g,  $4.26 \times 10^{-3}$  mol), triisopropylsilylacetylene (0.32 mL,  $1.43 \times 10^{-3}$  mol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (66 mg,  $9.4 \times 10^{-5}$  mol) and  $\text{CuI}$  (38 mg,  $2.0 \times 10^{-4}$  mol) were dissolved in 9 mL of degassed THF and 1 mL of degassed  $\text{NEt}_3$ . The mixture was stirred for 2 hours and filtered. The solvents were then evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica (eluent : *n*-pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  from 90/10 to 70/30) to give 2-bromo-6-triisopropylsilyl-ethynylpyridine **63** (366 mg,  $1.08 \times 10^{-3}$  mol) of a colourless oil (76%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta = 7.51\text{-}7.39$  (m, 3H, H-3, H-4, H-5), 1.13 (s, 15H,  $\text{H-CH}_3\text{TIPS}$ ), 1.12 (s, 3H,  $\text{H-CH}_{\text{TIPS}}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :  $\delta = 143.81, 141.64, 138.07, 127.57, 126.80, 104.39, 93.91, 18.62, 11.20$  ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 340.082 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  (calcd 340.092 for  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrNSiH}]^+$ )

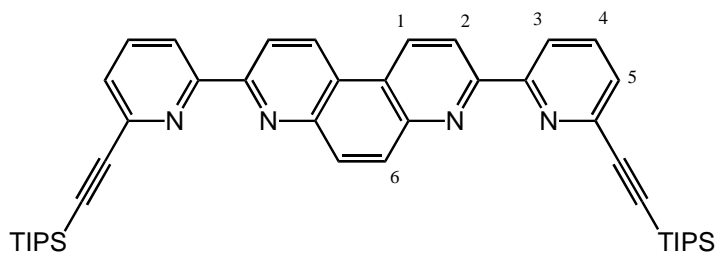


### 64

2-bromo-6-triisopropylsilylethynylpyridine **63** (366 mg,  $1.08 \times 10^{-3}$  mol) was diluted in 20 mL of distilled THF. *n*-BuLi (0.8 mL of a 1.6 M solution in hexane,  $1.28 \times 10^{-3}$  mol) was added dropwise at -78 °C. After the addition was completed, the temperature was allowed warm up to -20 °C, and then cooled down again to -78 °C. A solution of  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (0.4 mL,  $1.47 \times 10^{-3}$  mol) in 5 mL of distilled THF was then added dropwise. Once addition was completed, the solution was allowed to warm up to room temperature and stirred overnight under argon. The solvents were then evaporated and the residue was purified by column chromatography on alumina with *n*-pentane as eluent. 2-triisopropylsilylethynyl-6-tributylstannylpyridine (267 mg,  $0.49 \times 10^{-3}$  mol) was obtained as a colourless oil (45%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = Hz, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = Hz, 1H, H-4), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = Hz, 2H, H-3, H-5), 1.56 (m, 6H, H-a), 1.33 (sx, <sup>3</sup>J = Hz, H-c), 1.15 (s, 18H, H-CH<sub>3</sub>TIPS), 1.14 (s, 3H, H-CH<sub>TIPS</sub>), 1.10 (m, 6H, H-b), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = Hz, 9H, H-d) ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 550.292 [M + H]<sup>+</sup> (calcd 550.289 for [C<sub>28</sub>H<sub>51</sub>NSiSnH]<sup>+</sup>)

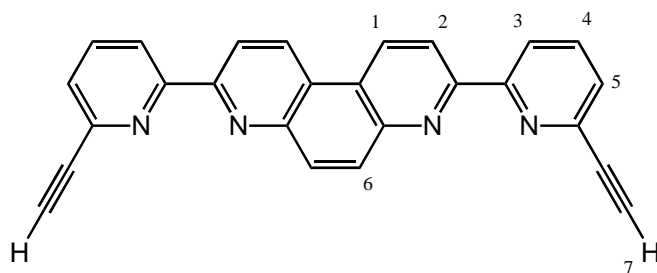


3,8-dibromo-4,7-phenanthroline **8** (94 mg, 2.78 x 10<sup>-4</sup> mol), 2-triisopropylsilylethynyl-6-tributylstannylpyridine **64** (331 mg, 6.03 x 10<sup>-4</sup> mol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (37 mg, 3.21 x 10<sup>-5</sup> mol) were diluted in 12 mL of degassed toluene. The mixture was heated to 110 °C overnight. Toluene was then evaporated and the residue purified by column chromatography on silica (eluent : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH from 100/0 to 99.7/0.3) to give 124 mg (1.78 x 10<sup>-4</sup> mol) of rail **65** (64%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 9.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, H-1), 8.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, H-2), 8.68 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 2H, H-3), 8.31 (s, 2H, H-6), 7.85 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, H-4), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 2H, H-5), 1.21 (s, 18H, H-CH<sub>3</sub>TIPS), 1.20 (s, 3H, H-CH<sub>TIPS</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) : δ = 155.98, 155.68, 147.40, 142.83, 136.90, 132.41, 131.56, 128.24, 124.86, 120.91, 119.80, 106.32, 91.40, 18.71, 11.33 ppm.

**MS (ES)** : *m/z* (%) = 348.203 (100) [M + 2H]<sup>2+</sup>/2 (calcd 348.202 for [C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>/2)  
695.399 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd 695.396 for [C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>)



## 61

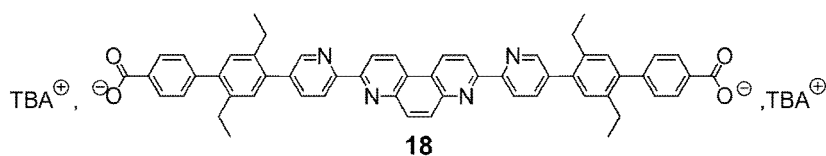
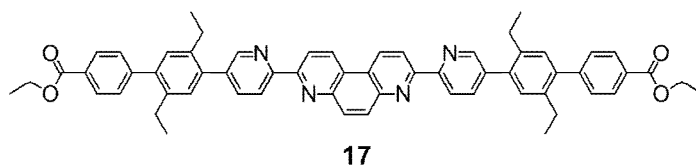
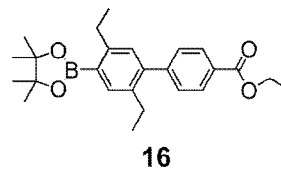
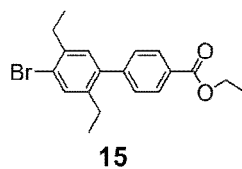
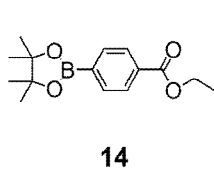
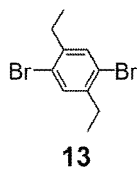
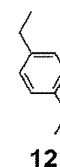
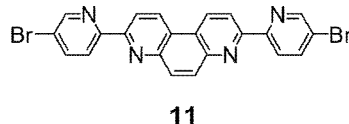
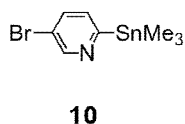
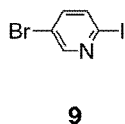
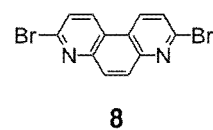
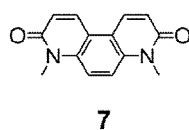
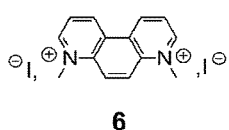
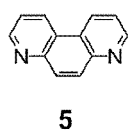
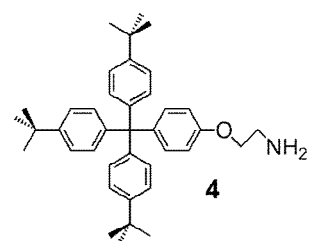
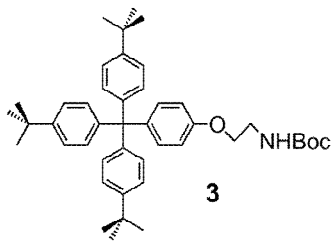
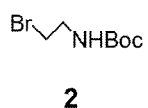
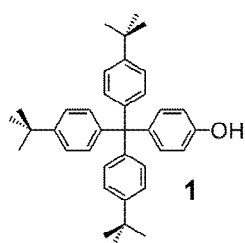
Rail **65** (105 mg,  $1.51 \times 10^{-4}$  mol) was dissolved in 7 mL of THF. TBAF (0.4 mL of a 1 M solution in THF,  $4 \times 10^{-4}$  mol) was then added. After 30 min of stirring, the solvent was evaporated. The residual pink precipitate obtained after the evaporation of THF was washed well with water, *n*-pentane and Et<sub>2</sub>O and filtered over a Millipore filter. Thus, 50 mg ( $1.31 \times 10^{-4}$  mol, 87%) of the desired compound **61** were obtained.

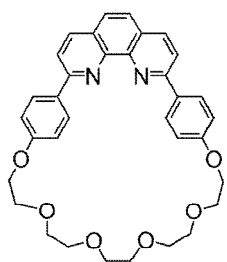
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub> + *d*-TFA, 25 °C) :  $\delta$  = 9.75 (d,  $^3J$  = Hz, 2H, H-1), 8.78 (d,  $^3J$  = Hz, 2H, H-2), 8.75 (s, 2H, H-6), 8.64 (d,  $^3J$  = Hz, 2H, H-3), 8.46 (t,  $^3J$  = Hz, 2H, H-4), 8.03 (d,  $^3J$  = Hz, 2H, H-5), 3.83 (s, 2H, H-7) ppm.

**MS (ES)** :  $m/z$  (%) = 383.140 (100) [M + H]<sup>+</sup> (calcd 383.129 for [C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>)

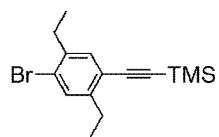


# Liste des molécules

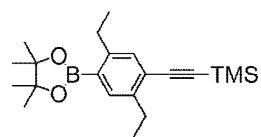




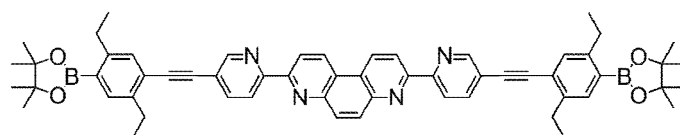
19



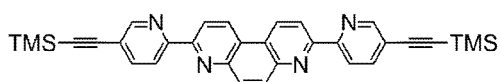
20



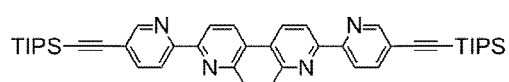
22



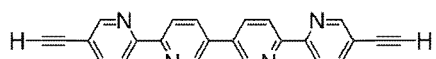
23



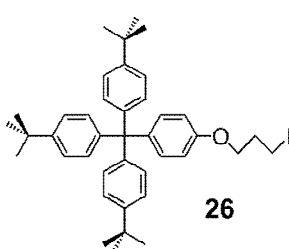
24



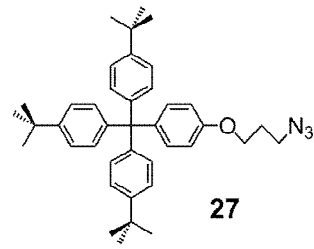
25



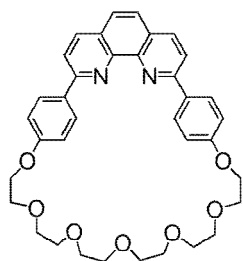
26



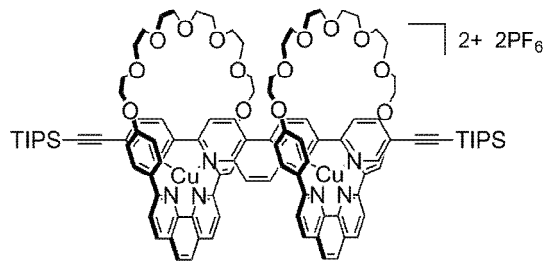
27



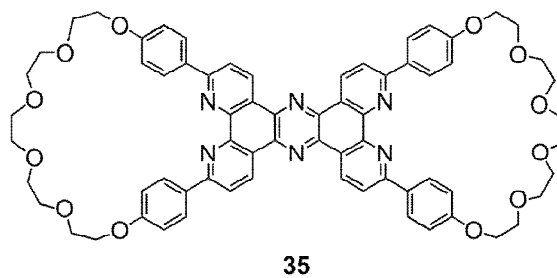
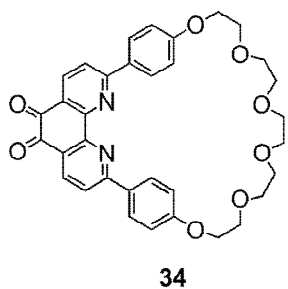
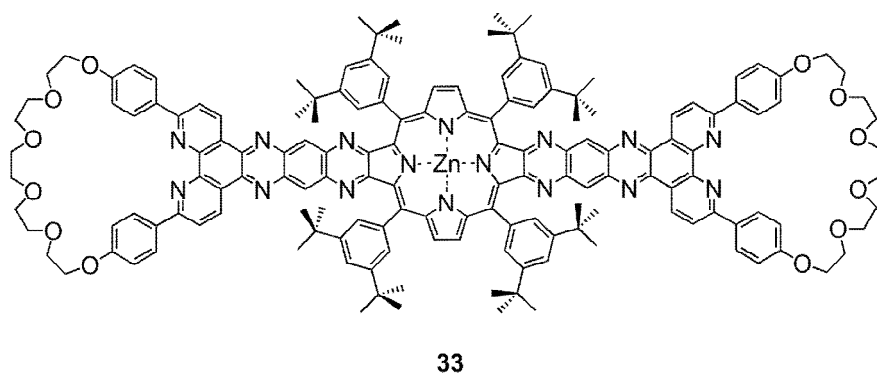
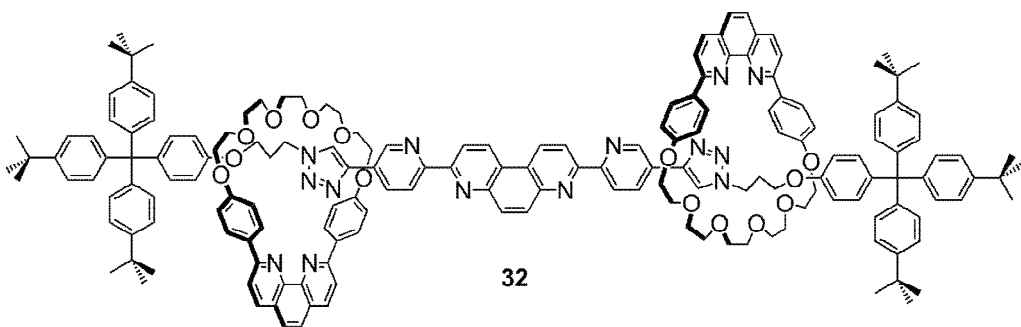
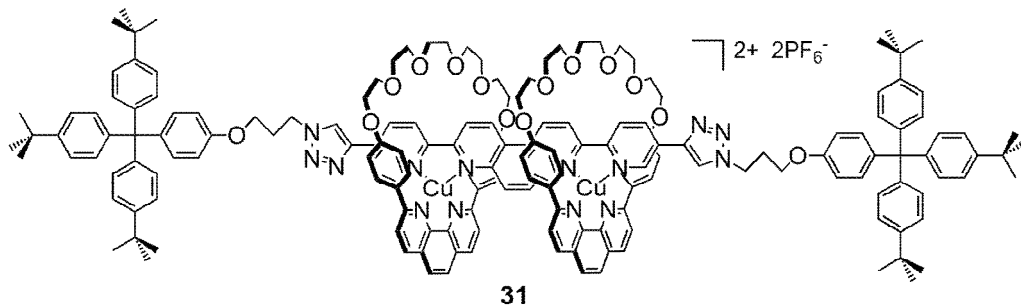
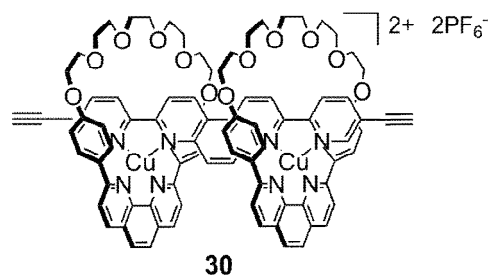
28

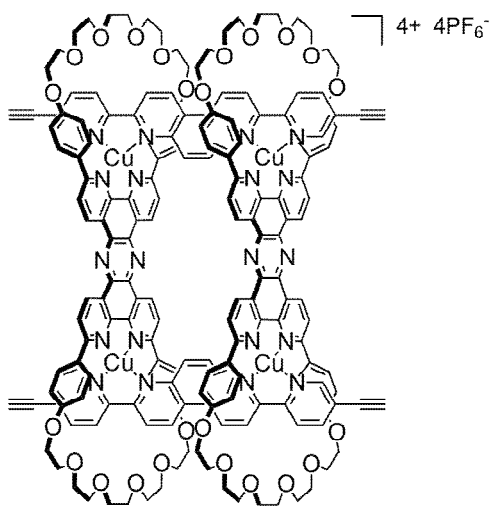


29

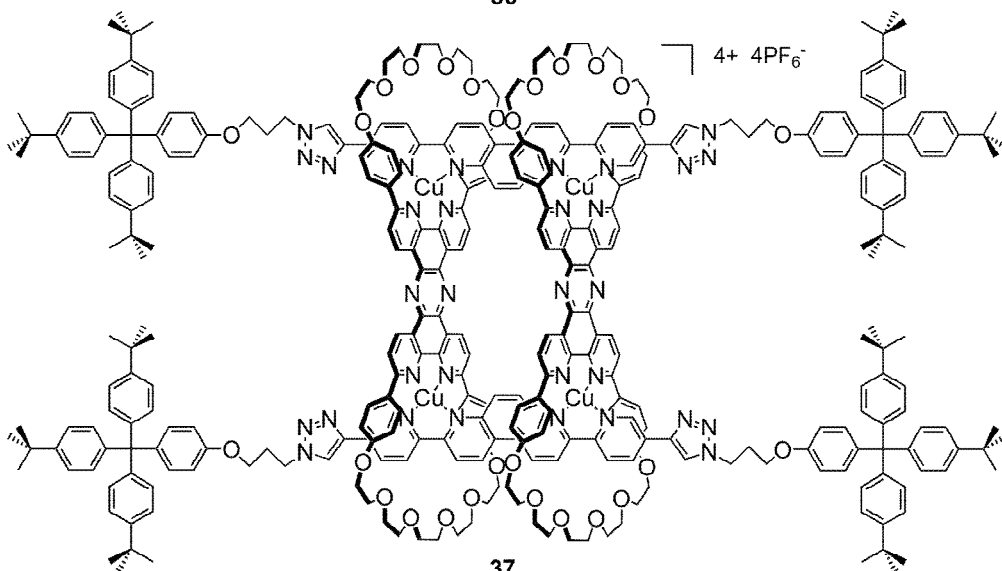


30

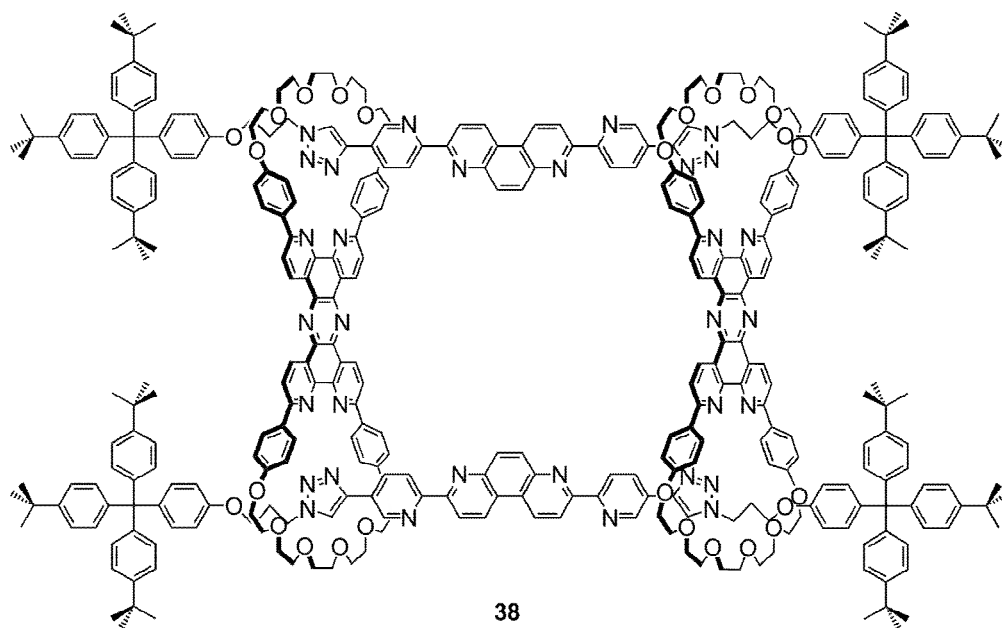




36

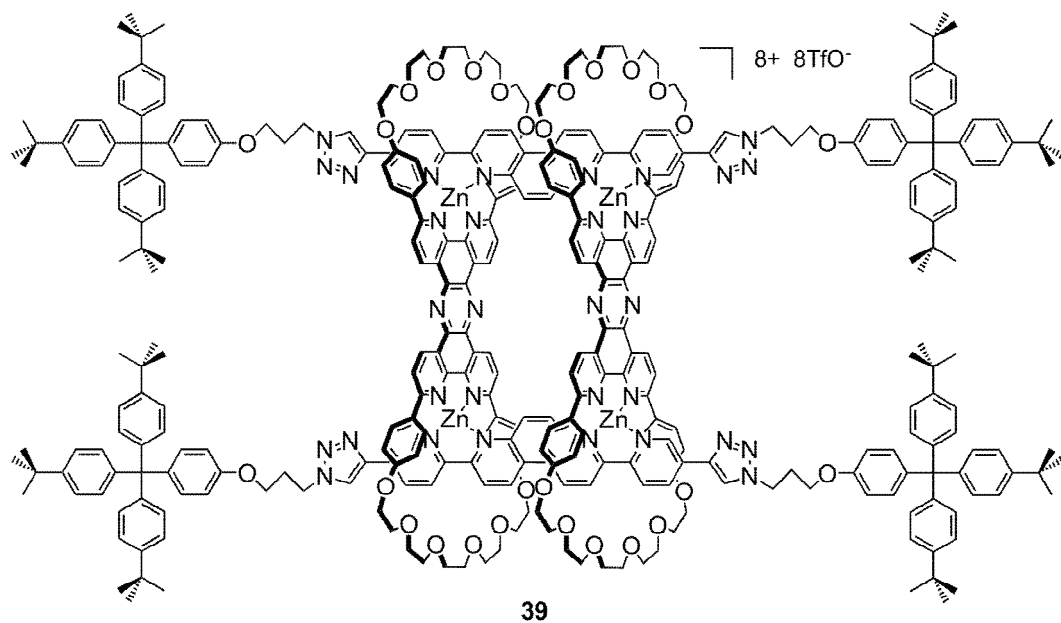


37

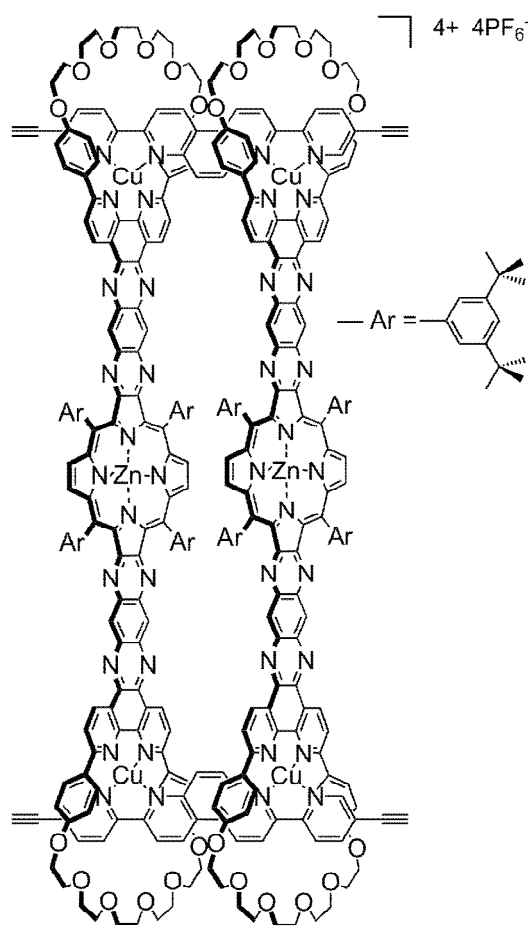


38

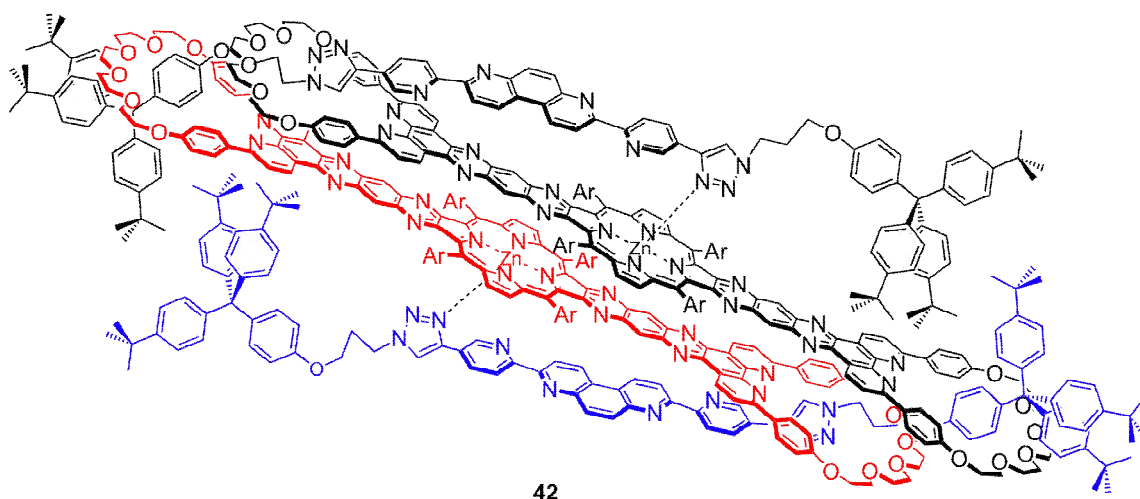
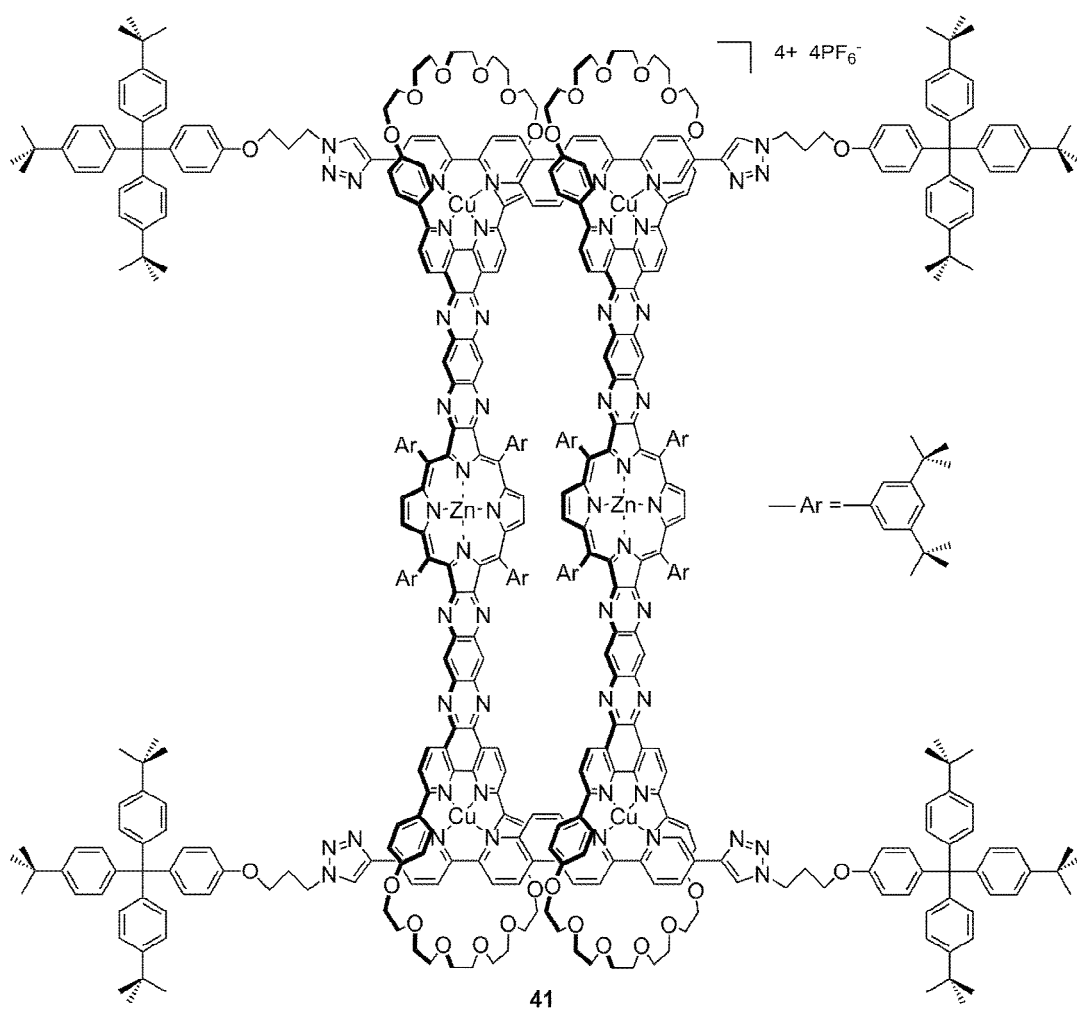




39

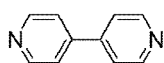


40

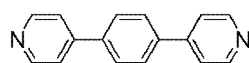




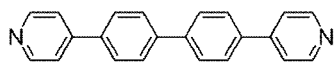
G1



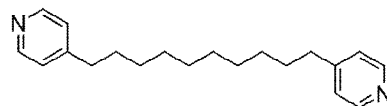
G2



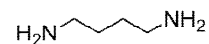
G3



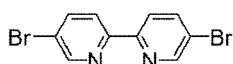
G4



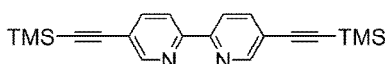
G5



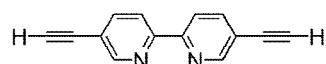
G6



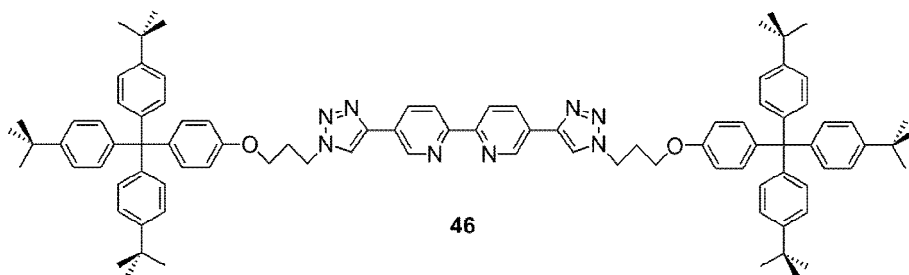
43



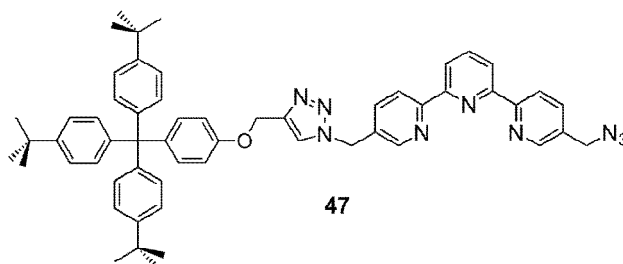
44



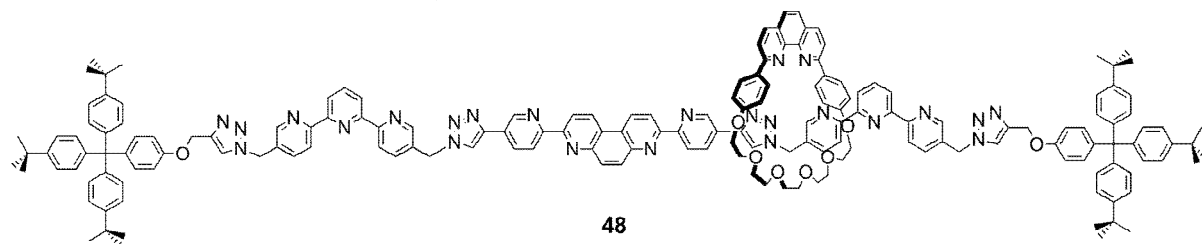
45



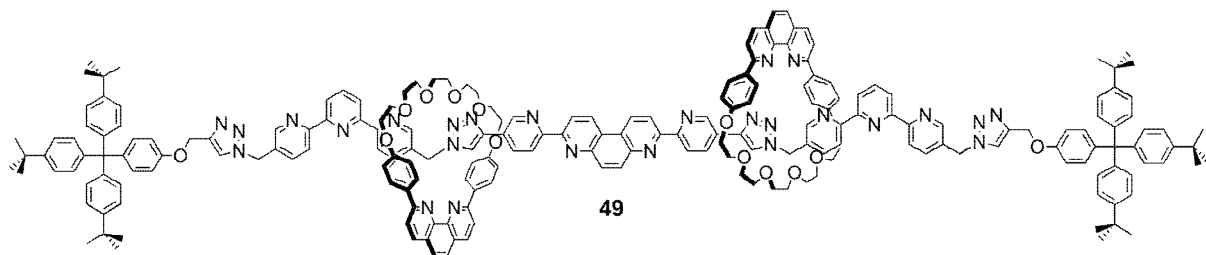
46



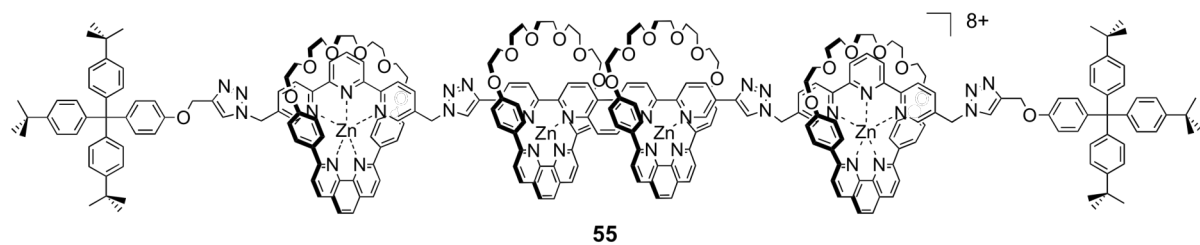
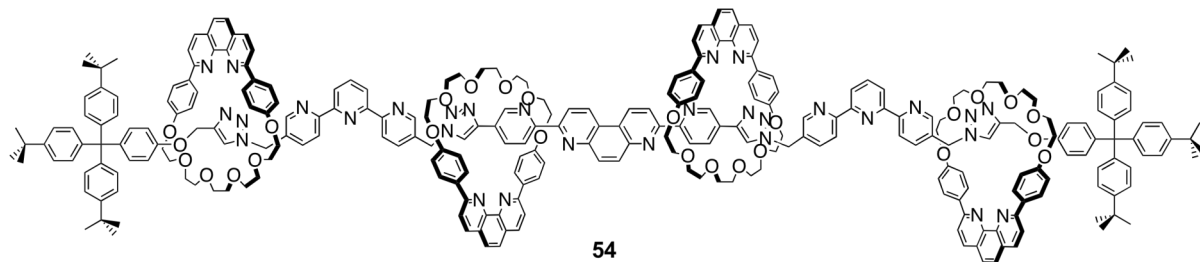
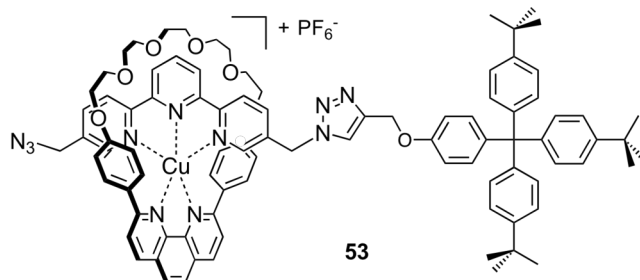
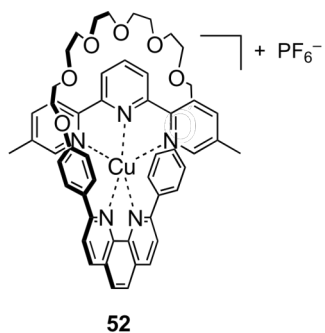
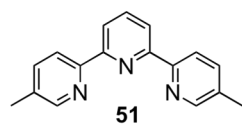
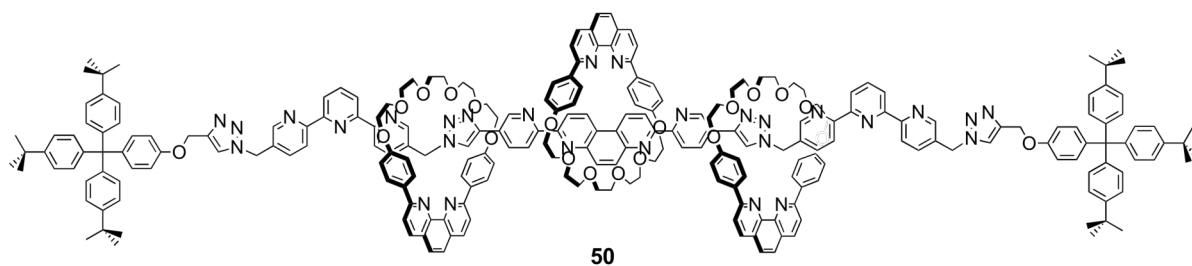
47

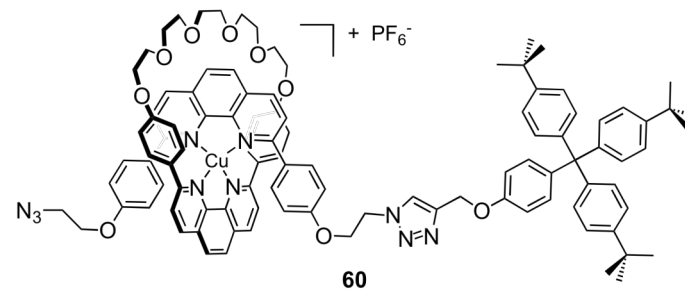
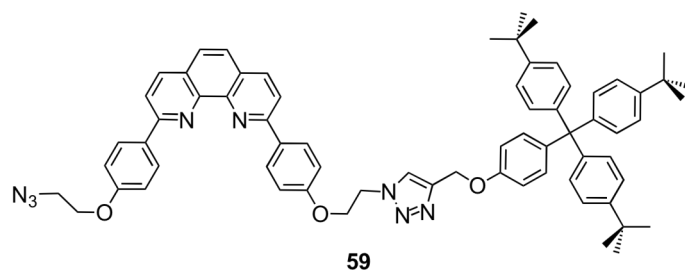
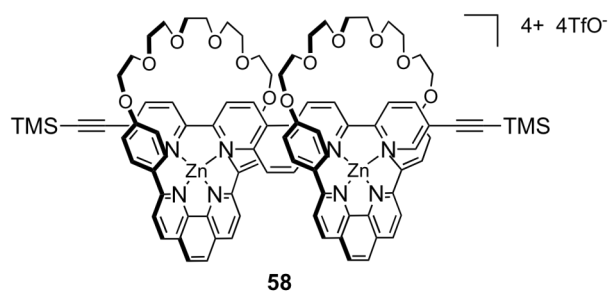
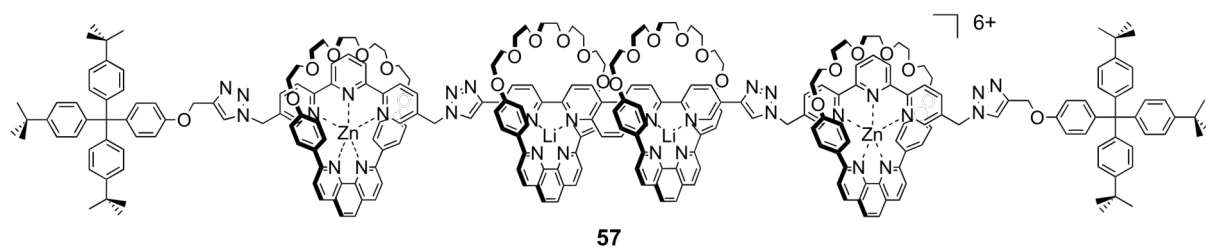
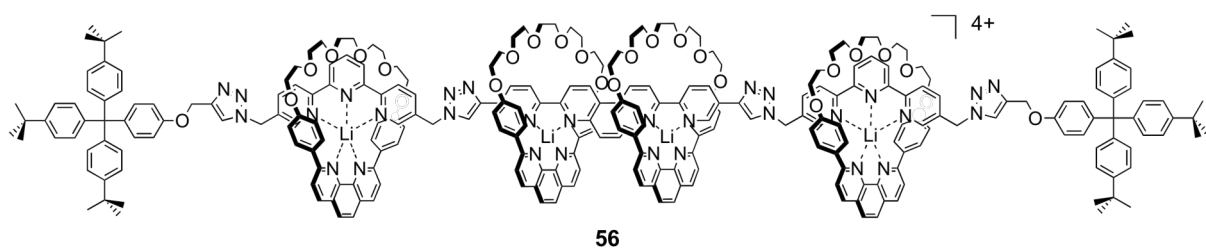


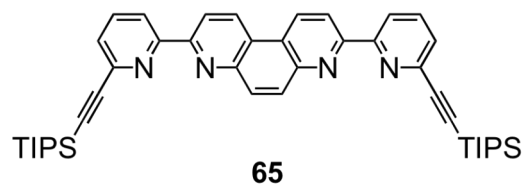
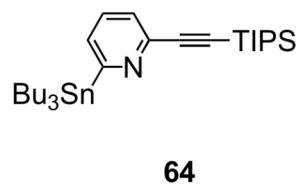
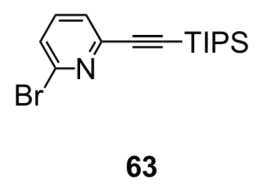
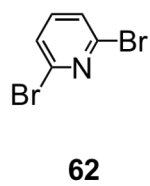
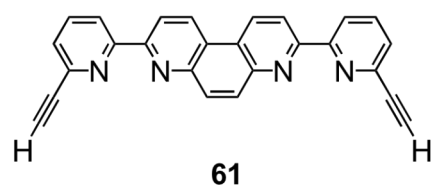
48



49







# Publications

- Y. Trolez, J.-C. Guillemin, "Synthesis and Characterization of 2,4-Pentadiynenitrile—A Key Compound in Space Science", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7224-7226
- Y. Bénilan, A. Jolly, Y. Trolez, F. Raulin, J.-C. Guillemin, "Infrared band intensities of cyanobutadiyne ( $\text{HC}_5\text{N}$ ) between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ ", *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, 245, 109-114
- J.-C. Guillemin, Y. Trolez, A. Moncomble, "Synthesis, chemistry and photochemistry of cyanobutadiyne ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ )", *Adv. in Space Res.* **2008**, 42, 2002-2007
- J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, Y. Trolez, "Quantitative formation of [4]pseudorotaxanes from two rods and two bis-macrocycles incorporating porphyrinic plates between the rings", *Chem. Comm.* **2009**, 1706-1708
- J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen, "[3]Rotaxanes and [3]pseudorotaxanes with a rigid two-bidentate chelate axle threaded through two coordinating rings", *New. J. Chem* **2009**, 33, 2148-2154
- J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen, "Templated synthesis of cyclic [4]rotaxanes consisting of two stiff rods threaded through two bis-macrocycles with a large and rigid central plate as spacer", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6840-6850

# Communications

*Synthèse de [4]rotaxanes : vers de nouveaux récepteurs adaptables*

Yann Trolez, Julien Frey, Fabien Durola, Valérie Heitz, Jean-Paul Collin, Jean-Pierre Sauvage

**Poster** présenté au GECOM-CONCOORD 2009 à Albé (France) du 24 au 29 mai 2009

*Synthèse de multi-rotaxanes : vers de nouveaux récepteurs moléculaires*

**Communication orale** réalisée lors du congrès SCF Grand-EST 2010 du 20 au 21 mai 2010