THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

par Julie VOIGNIER

Entrelacs bidimensionnels autour de métaux de transition Etudes physico-chimiques et synthèses

Soutenue publiquement le 31 mars 2010 devant la commission d'examen :

Dr. Jean-Claude CHAMBRON (Dijon, France)	Rapporteur externe
Prof. Katharina FROMM (Fribourg, Suisse)	Rapporteur externe
Prof. Jérôme LACOUR (Genève, Suisse)	Examinateur externe
Prof. Patrick PALE (Strasbourg, France)	Examinateur interne
Prof. Valérie HEITZ (Strasbourg, France)	Co-directrice de thèse
Prof. Jean-Pierre SAUVAGE (Strasbourg, France)	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier Jean-Claude Chambron, Katharina Fromm, Jérôme Lacour et Patrick Pale pour avoir accepté de juger mon travail.

Merci à mes co-directeurs de thèse, Jean-Pierre et Valérie. Vos conseils et votre soutien dans les moments « chimiques » difficiles m'ont été indispensables, ainsi que votre enthousiasme lors des réussites ! Merci de m'avoir transmis votre savoir, j'ai énormément appris avec vous. Je tiens également à vous remercier de m'avoir aidée et d'avoir essayé de me comprendre dans les moments de grand changement de ma vie (grossesse, changement d'orientation). Je vous suis tout particulièrement reconnaissante d'avoir continué à m'aider pour terminer ma thèse tout en sachant que j'allais arrêter la chimie : vous avez su comprendre pourquoi c'était important pour moi d'aller jusqu'au bout.

J'ai pris énormément de plaisir durant mes nombreuses années au LCOM où travail et bonne humeur sont deux mots indissociables ! J'ai pu y nouer des amitiés profondes : Maryline, je t'ai accueillie avec un cruel « crève, charogne » et depuis nos liens n'ont fait que se renforcer. Tu es devenue une véritable amie pour moi et la marraine (oui, oui, digne) de Léo. Nos dialogues de sourds et les potins vont me manquer. Tu as repris le bureau en face du mien, celui de Benoît : ah, mon petit champinou, tu me manques terriblement depuis que tu es parti à Toulouse ! Merci à toi pour les grands moments de rigolades en play-back balai sur Torn de Nathalie Imbruglia, merci d'avoir apporté les Scissor Sisters dans le labo 615 et surtout merci d'être toujours mon psy perso !

Pendant une paire d'années, j'ai partagé le labo 615 avec Benoît et Julien. Julien, je serais toujours « le boulet » ! Je te remercie pour tous les moments de folie que nous avons partagé et pour, je cite Jean-Pierre, nos « relations physiques particulières et violentes ». Du même cru que Julien, je remercie Christian pour sa qualité d'écoute et sa gentillesse.

Ensuite, je voudrais remercier les permanents et ex-permanents du labo : Jean-Paul, Stéphanie, Angélique, Valérie (Sartor), Patrice, Louise. Et merci à Geneviève ! Merci également aux non-permanents actuels : Cécile, Julien, Yann (ou grand corps malade), Felipe (impossible de suivre sérieusement un régime avec toi !), Antoine, René et Jean-François. Je souhaite remercier les anciens nonpermanents du labo (jeunes et moins jeunes !) : Jacques (pour ton humour !), Fabien, Jonathan (mangeur de carottes), Michel, Tessy (très bonne prof de belote), Pirmin, Oliver, Safaa, Ulla, Sylvestre (mon premier chef !), David et Damien.

Poursuivons ces remerciements avec les personnes qui ont collaboré à ce travail, Etienne et Pierre : merci de votre investissement.

Merci à Karim du labo de M. Sommer pour les bonnes rigolades en soirées (je te souhaite plein de bonheur à trois), à Anh-Thu et Catherine du labo de M. Rohmer pour le partage des bons repas du RU, à Géraldine, Marie et Alban du labo de M. Pale, aux services communs (en particulier Romain et Lionel) et bien sûr tous mes collègues de promo.

Finalement, je tiens à remercier ma famille. Merci à mes parents de m'avoir toujours soutenue dans mes choix et aidée dans les moments de doutes. Merci du fond du cœur à Daniel : tu m'as épaulée, soutenue, tu m'a toujours fait confiance et sans toi je ne sais pas si je serais arrivée au bout. Tu m'as fait le plus beau des cadeaux : notre fils, Léo. Ah... Léo... mon rayon de soleil, je t'aime comme jamais je n'aurais pensé qu'il était possible d'aimer. Toi et ton papa vous êtes mon moteur, m'avez aidée et vous continuez à le faire dans cette période difficile de ma vie dans laquelle j'ai dû faire un choix de carrière. Vous m'avez aidée à terminer une thèse qui clôture ma vie de chimiste tout en préparant le concours de professeur des écoles. Merci à vous deux, merci de votre amour : je vous aime.

<u>RÉSUMÉ</u>

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de la topologie chimique. Les molécules entrelacées préparées sont toutes basées sur l'assemblage par coordination à un métal de chélates 1,10-phénanthroline.

Dans une première partie, la fonctionnalisation d'un cœur constitué d'un [2]caténane par des fragments mésogènes est présentée. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'équipe du Pr. T. Kato à l'Université de Tokyo. La combinaison de [2]caténanes et de cristaux liquides (CL), états à la fois condensés et mobiles, est une approche prometteuse vers les machines moléculaires. Un [2]caténane dont les anneaux portent des groupements mésogènes, ainsi que le complexe de cuivre (I) correspondant, ont été synthétisés. Ils forment des structures organisées de type smectique sur de grandes plages de températures. Les propriétés du macrocycle-CL correspondant ont également été étudiées.

Dans une deuxième partie, la synthèse de pseudo-rotaxanes a été réalisée. Ces pseudo-rotaxanes sont des « daisy chains » cycliques : le monomère est constitué d'un axe lié directement à l'anneau (chaque partie du monomère contient un chélate 1,10-phénanthroline). Des études physico-chimiques ont été menées sur un équilibre impliquant un trimère et un tétramère de pseudo-rotaxanes lorsque le cation métallique utilisé est le Cu(I) ou l'Ag(I). L'assemblage en présence de Zn(II) a conduit à la formation d'un trimère, d'un tétramère et d'un pentamère de pseudorotaxanes. Ces études ont permis de déterminer la constante K de l'équilibre ainsi que les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre des différents systèmes : le processus conduisant à l'équilibre est lent et principalement d'origine entropique.

La troisième partie consiste en la séparation des espèces formées dans la partie précédente. Pour cela, le [3]- et le [4]rotaxane ont été préparés à partir de l'équilibre en solution des pseudo-rotaxanes de Cu(I) correspondants, par formation catalysée de triazoles. Les rotaxanes de Cu(I) ont été isolés et caractérisés par spectroscopie de RMN et par spectrométrie de masse, le [3]rotaxane démétallé à été isolé.

Mots-clefs : Ag(I), caténane, chélate, chimie de coordination, « click chemistry », cristaux liquides, Cu(I), « daisy chains », ligand, macrocycle, phénanthroline, rotaxane, synthèse organique, thermodynamique, topologie chimique, Zn(II).

SOMMAIRE

3
5
7
13
21

CHAPITRE 1: INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.CATÉNANES ET ROTAXANES	23
I.1.Définitions	23
I.2. Application des caténanes et rotaxanes aux machines moléculaires	25
I.2.a. Machines moléculaires basées sur des interactions	
donneur-accepteur	26
I.2.b. Machines moléculaires basées sur un réarrangement	
photoinduit	27
I.2.c. Machines moléculaires basées sur un mode de	
coordination préférentiel	28
I.2.d. Application des machines moléculaires	32
II. LES « DAISY CHAINS »	35
II.1. Définition	35
II.2. Différentes manières de préparer des « daisy chains »	36
II.2.a. Synthèse de « daisy chains » par interactions	
donneur-accepteur	36
II.2.b. Synthèse de « daisy chains » par interactions hydrophobes	37
II.2.c. Synthèse de « daisy chains » par interactions	
donneur-accepteur et formation de cycle par métathèse	
des oléfines	38
II.2.d. Synthèse de « daisy chains » par chimie de coordination	39
II.3. Formation des « daisy chains » : effets de la concentration	
et de la température	39
II.4. Application des « daisy chains » aux machines moléculaires	40
II.4.a. Mise en mouvement de « daisy chains » contrôlée par le pH	40
II.4.b. Machines moléculaires contrôlées par la lumière	42

CHAPITRE 2 : UN [2]CATÉNANE INCORPORÉ DANS DES CRISTAUX LIQUIDES

I. PRÉSENTATION DU PROJET	45
II. CHOIX DES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DU [2]CATÉNANE	49
II.1. Un [2]caténane de Cu(I) fonctionnalisé : le cœur de la molécule	49
II.2. Des fragments mésogènes puissants	50
III. SYNTHÈSE DU [2]CATÉNANE FONCTIONNALISÉ	51
III.1. Stratégie de synthèse	51
III.2. Synthèse des précurseurs	52
III.2.a. Le fil moléculaire chélatant	52
III.2.b. L'anneau m-31	53
III.3. Des précurseurs au [2]caténane	54
III.4. Caractérisation des caténanes	55
III.4.a. Le [2]caténane de Cu(I)	55
III.4.b. Le [2]caténane	59
IV. PROPRIÉTÉS DE CRISTAL LIQUIDE (CL)	61
IV.1. Le macrocycle-CL	61
IV.2. Les [2]caténanes	63
V. CONCLUSION	67
VI. UN [2]CATÉNANE DE Cu(I) FONCTIONNALISÉ PAR DES CARBOXYLATES	:
ESSAI DE FORMATION D'UN RÉSEAU UNIDIMENSIONNEL	68
VI.1. Présentation du projet	68
VI.2. Synthèse du [2]caténane cible	69
VI.3. Essai de formation de réseau 1D	72
VI.4. Conclusion	73

CHAPITRE 3 : DES [3], [4] et [5]PSEUDO-ROTAXANES EN ÉQUILIBRE

I. LES ASSEMBLAGES BIDIMENSIONNELS TRIANGULAIRES ET CARRÉS	
EN ÉQUILIBRE	75
I.1. Un carré en équilibre avec un triangle : utilisation du Pd(II) comme	
sommet	75
I.1.a. Le système de M. Fujita	75
I.1.b. Le système de P. S. Mukherjee	76
	8

I.2. Un carré en équilibre avec un triangle : utilisation de Zn(II),	
génération d'espèces chirales	77
I.3. Triangles et carrés dans notre laboratoire	78
I.3.a. Complexes de Cu(II) et de Zn(II) basés sur des	
ligands phénanthroline et terpyridine	78
I.3.b. Complexes de Cu(I) basés sur des ligands phénanthroline	80
I.4. Le projet	81
II. SYNTHÈSE DU LIGAND	82
II.1. Préparation de la phénanthroline dissymétrique	83
II.2. La réaction de condensation	86
III. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PSEUDO-ROTAXANES DE Cu(I) ET D'Ag(I)	86
III.1. Conditions expérimentales pour former les pseudo-rotaxanes	86
III.2. Les complexes de Cu(I)	88
III.2.a. Caractérisation des espèces formées	88
III.2.b. Stéréochimie des complexes	91
III.2.c. Thermodynamique de l'équilibre	96
III.2.d. Cinétique de l'équilibre	100
III.3. Les complexes d'Ag(I)	102
III.3.a. Caractérisation des espèces formées	102
III.3.b. Stéréochimie des complexes	106
III.3.c. Thermodynamique de l'équilibre	107
III.3.d. Cinétique de l'équilibre	109
III.4. Comparaison entre les familles de complexes	109
IV. LES PSEUDO-ROTAXANES DE Zn(II)	111
IV.1. Conditions expérimentales pour former les pseudo-rotaxanes	111
IV.2. Caractérisation des espèces	112
IV.3. Stéréochimie des complexes	116
IV.4. Thermodynamique de l'équilibre	117
IV.4.a. Expériences de spectroscopie de RMN à température	
ambiante	117
IV.4.b. Expériences de spectroscopie de RMN à température	
variable	118
V. CONCLUSION	120
V.I. Résumé des résultats obtenus avec les différentes familles de	
complexes	120
V.2. Perspectives	122
	9

<u>CHAPITRE 4</u>: SYNTHÈSE D'UN TRIMÈRE ET D'UN TÉTRAMÈRE DE ROTAXANES

I. DIFFÉRENTES MANIÈRES DE BLOQUER L'AXE D'UN ROTAXANE		
PAR FORMATION DE LIAISONS COVALENTES	125	
I.1. La formation de liaison amide		
I.2. La réaction de Williamson		
I.3. La formation catalysée de triazoles	127	
I.4. D'autres manières d'effectuer une réaction de bouchonnage		
par formation de liaisons covalentes	129	
II. DESIGN ET STRATÉGIE GÉNÉRALE	130	
II.1. Le ligand	130	
II.2. Le groupement encombrant	130	
II.3. Stratégie de synthèse des rotaxanes	131	
III. SYNTHESE DU LIGAND	132	
III.1. La phénanthroline dissymétrique	132	
III.2. Condensation, déprotection, fonctionnalisation en azoture benzylique	136	
IV. ENFILAGE ET CARACTÉRISATION DES PSEUDO-ROTAXANES	139	
IV.1. La réaction d'enfilage au Cu(I)	139	
IV.2. Caractérisation du mélange de pseudo-rotaxanes	140	
V. BLOCAGE DES EXTRÉMITÉS, SÉPARATION ET DÉMÉTALLATION	145	
V.1. Le blocage des extrémités par des groupements encombrants	145	
V.2. Séparation des rotaxanes	148	
V.3. Démétallation	150	
VI. CONCLUSION	151	
CONCLUSION GÉNÉRALE	153	
<u>ANNEXE A :</u> CRISTAUX LIQUIDES : DÉFINITIONS, MÉTHODES		
DE CARACTÉRISATION		
I. DÉFINITIONS	157	
I.1. Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?	157	
I.2. Quelles sont les différentes familles ?	158	

- I.3. Quels sont les différents types de mésophases ? 159
- II. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION
- **164**

II.1. La microscopie optique entre polariseurs croisés	
(Polarized Optical Microscopy POM)	164
II.2. La diffraction des rayons X aux petits angles	
(Small Angle X-ray Scattering SAXS)	165
II.3. L'analyse calorimétrique différentielle ou à balayage	
(Differential Scanning Calorimetry DSC)	166
ANNEXE B : LISTE DES MOLÉCULES	169
EXPERIMENTAL SECTION	177
RÉFÉRENCES	223
PUBLICATIONS ET COMMUNICATION	231

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Figure 1.1. Représentation d'un [2]caténane.
- Figure 1.2. Représentation d'un [2]rotaxane.
- Figure 1.3. Caténane de Cu(I) préparé grâce à l'effet de matrice du Cu(I).
- *Figure 1.4.* Une navette moléculaire basée sur la formation de liaisons hydrogène, contrôlée par le pH.
- *Figure 1.5.* Navette moléculaire dont le mouvement est contrôlé par un processus d'oxydo-réduction.
- Figure 1.6. Navette moléculaire basée sur le réarrangement d'une double liaison C=C; i) hv 254 nm, CH₂Cl₂, R=54% pour n=1 ; ii) C₂H₂Cl₄ 120°C, 7j, R=80% pour n=1.
- *Figure 1.7.* Machine moléculaire basée sur un [2]caténane : mouvement de rotation non directionnel (appelé mouvement de pirouette) induit par un signal électrochimique d'un anneau par rapport à l'autre.
- Figure 1.8. Machine moléculaire basée sur un [2]rotaxane : mouvement de translation induit par un signal électrochimique de l'anneau le long de l'axe ; la bipyridine sert de « station intermédiaire » pour accélérer le mouvement.
- *Figure 1.9.* Un muscle moléculaire artificiel dont le mouvement est induit par une réaction de décoordination / recoordination.
- Figure 1.10. Structure du [3]rotaxane pouvant être greffé sur une surface d'or.
- *Figure 1.11.* Flexion et relaxation du micro porte-à-faux, la distance -∆Z est mesurée par laser.
- Figure 1.12. [3] rotaxane de Cu(I) comportant deux récepteurs porphyriniques.
- *Figure 1.13.* Modèle de fonctionnement de la presse moléculaire : à gauche le [3]rotaxane libre permet la coordination aux plaques d'une molécule invitée, à droite la métallation entraîne une distance imposée entre les plaques et la molécule invitée est compressée.
- *Figure 1.14.* [4]rotaxane comprenant deux plaques porphyriniques agissant comme des récepteurs vis-à-vis de molécules invitées du type py-Z-py.
- *Figure 1.15.* Représentation d'un assemblage supramoléculaire en « daisy chains » : exemple d'un oligomère linéaire.

- *Figure 1.16.* Représentation des assemblages en « daisy chains » cycliques et acycliques obtenus par le groupe de J.F. Stoddart par interactions donneur-accepteur.
- Figure 1.17. Formation d'un dimère de rotaxane par double réaction de Wittig.
- *Figure 1.18.* Formation a) d'un trimère cyclique et b) d'un dimère de « daisy chain » à base de cyclodextrines.
- Figure 1.19. Formation d'un dimère de « daisy chain » par métathèse des oléfines.
- *Figure 1.20.* Formation d'un dimère de « daisy chain » par chimie de coordination.
- *Figure 1.21.* Formation de différents oligomères de « daisy chain » par interactions donneur-accepteur.
- *Figure 1.22.* Modèle de fonctionnement du muscle moléculaire de l'équipe de F. Coutrot.
- *Figure 1.23.* Contraction du muscle artificiel par ajout de base (NaOH) et retour à la position étendue par ajout d'acide (HCI).
- Figure 1.24. Poly[c2]daisy chain dont le mouvement est contrôlé par le pH.
- *Figure 1.25.* Contraction et extension du dimère de « daisy chain » par photoisomérisation de la double liaison C=C du stilbène.

<u>CHAPITRE 2 :</u>

UN [2]CATÉNANE INCORPORÉ DANS DES CRISTAUX LIQUIDES

- Figure 2.1. Unité chélatante 1,10-phénanthroline substituée en positions 2 et 9.
- *Figure 2.2.* Schéma des réseaux de polymères ramifiés obtenus par le groupe de D.A. Leigh grâce à la formation de liens mécaniques.
- *Figure 2.3.* a) structure moléculaire et b) modélisation du macrocycle portant des fragments mésogènes, c) texture optique à 175 °C de la mésophase colonnaire hexagonale, des dérivés de *para*-cyclophane.
- *Figure 2.4.* Éther couronne dérivé de stéroïde conduisant à la formation d'une mésophase choléstérique.
- Figure 2.5. Exemple de [2]caténane géant présentant une mésophase nématique.
- *Figure 2.6.* [2]caténane constitué de deux anneaux à chélates 2,9-diphényl-1,10phénanthroline fonctionnalisés par des fonctions alcool benzylique.
- Figure 2.7. Fragment mésogène utilisé pour la réaction d'estérification.
- *Figure 2.8.* Deux stratégies (A et B) envisageables pour la formation d'un [2]caténane par effet de matrice d'un métal de transition ; f et g sont deux fonctions capables de réagir ensemble pour former une liaison f-g.

Figure 2.9. Synthèse du fil moléculaire chélatant 3.

- Figure 2.10. Préparation du m-31.
- Figure 2.11. Schéma de synthèse du [2]caténane à partir des précurseurs 2 et 4.
- *Figure 2.12.* Comparaison en RMN ¹H dans CD₂Cl₂ des déplacements chimiques des protons aromatiques entre a) le m-31, b) le [2]caténane de Cu(I) et c) le [2]caténane libre.
- *Figure 2.13.* Expérience ROESY dans CDCl₃ sur le complexe de Cu(I), en rouge : couplages dipolaires inter-anneaux, en vert : couplages dipolaires intraanneau, en noir : couplages scalaires.
- *Figure 2.14.* Spectre de masse du [2]caténane de Cu(I) a) spectre expérimental ; b) simulation.
- *Figure 2.15.* Expérience ROESY dans CDCl₃ sur le [2]caténane libre, en vert : couplages spatiaux, en noir : couplages scalaires.
- Figure 2.16. Schéma de synthèse du macrocycle-CL 9.
- *Figure 2.17.* Températures de transition de phases (en °C) déterminées par DSC (5°C.min⁻¹).
- Figure 2.18. a) texture (POM) à 107°C et b) diffractogramme (SAXS) à 107°C de la mésophase S_{Ad} du composé 9; c) texture (POM) à 88°C et d) diffractogramme (SAXS) à 65°C de la mésophase S_{A2} du composé 9.
- *Figure 2.19.* Schéma de la structure des mésophases S_{A2} et S_{Ad} formées par le composé **9**.
- Figure 2.20. Schéma de préparation des [2]caténanes-CL 10 et 11.PF₆.
- *Figure 2.21.* Températures de transition de phases (en °C) déterminées par DSC (5°C.min⁻¹) pour les composés **10** et **11.PF**₆.
- Figure 2.22. Textures observées au POM : a) alignement homéotrope de 10 après refroidissement lent ; b) texture en éventail de 11.PF₆ non-aligné après refroidissement rapide ; c) alignement homéotrope de 11.PF₆ après refroidissement lent ; diffractogrammes (SAXS) : d) de 10 e) de 11.PF₆.
- Figure 2.23. Thermogrammes DSC a) composé 10 ; b) composé 11.PF₆.
- *Figure 2.24.* Représentation schématique de l'arrangement en phase smectique pour les composés **10** et **11.PF**₆.
- *Figure 2.25.* Schéma de la mésophase smectique obtenue avec le [2]rotaxane-CL bistable.
- *Figure 2.26.* Modèle de formation de réseau 1D entre un dicarboxylate et un bisamidinium.

- *Figure 2.27.* Bisamidinium (à gauche) et [2]caténane de Cu(I) (à droite) utilisés pour former des réseaux 1D par liaisons H.
- Figure 2.28. Schéma de synthèse du macrocycle acide carboxylique.
- *Figure 2.29.* Structure cristallographique du macrocycle acide carboxylique **14**, l'image de droite montre l'arrangement.
- Figure 2.30. Schéma de préparation du [2]caténane de Cu(I) cible K2.17.PF6.
- Figure 2.31. Structure RX du composé K₂.17.PF₆.
- *Figure 2.32.* Structure RX du mélange de K₂.17.PF₆ et du bisamidinium.

CHAPITRE 3 :

DES [3], [4] et [5]PSEUDOROTAXANES EN ÉQUILIBRE

- *Figure 3.1.* Carrés et triangles en équilibre en utilisant a) du palladium (II) éthylènediamine et un ligand souple, X = CH=CH, $C \equiv C$, $p-C_6H_4$ b) du palladium (II) 2,2'-bipyridine et un ligand rigide.
- *Figure 3.2.* Auto-assemblage de carrés et triangles moléculaires en équilibre à partir d'un ligand isonicotinate et de Pd(II) *cis*-protégé.
- *Figure 3.3.* Formation d'un carré en équilibre avec un triangle par complexation du Zn(II) par un ligand diterpyridine.
- *Figure* 3.4. Design du ligand comportant deux chélates dont les axes de coordination sont orthogonaux, la sphère bleue représente un cation métallique pentacoordiné.
- *Figure 3.5.* Formation d'un dimère et d'un trimère de pseudo-rotaxanes en utilisant le Cu(II) comme template.
- Figure 3.6. Ligand synthétisé par Tomas Kraus.
- *Figure 3.7.* Études de RMN ¹H démontrant la dépendance à la concentration du rapport trimère/tétramère ; la sonde utilisée est le signal du méthyle du groupement anisyle.
- Figure 3.8. Précurseurs nécessaires à l'obtention du ligand.
- *Figure 3.9.* Schéma de synthèse de la phénanthroline portant la fonction benzaldéhyde protégée **21**.
- *Figure 3.10.* Préparation de la phénanthroline dissymétrique **24** à partir du composé **21**.
- Figure 3.11. Conditions utilisées pour la réaction de condensation.

- Figure 3.12. Formation quantitative de pseudo-rotaxanes cycliques, un trimère en équilibre avec un tétramère : i) Cu(CH₃CN)₄.PF₆, CD₃CN, T.A. ii) Ag(OTf), CD₃CN, T.A.
- Figure 3.13. Spectre de masse d'une solution à 10⁻³M des complexes de Cu(I) formés dans CH₃CN a) spectre expérimental ; b) simulation pour 26T⁴⁺ ;
 c) simulation pour 26t³⁺.
- *Figure 3.14.* DOSY dans CD₃CN a) spectre complet ; b) zoom sur les signaux des méthyles du groupement anisyle.
- Figure 3.15a. Expérience de ROESY (500 MHz, 346K, C=10⁻²M, CD₃CN, zoom entre 2 et 8ppm) du mélange 26t³⁺.3PF₆⁻ et 26T⁴⁺.4PF₆⁻, les attributions en noir correspondent aux superpositions des signaux des deux espèces.
- *Figure 3.15b.* Trois parties du spectre RMN ¹H (500 MHz, 346K, C = 10^{-2} M, CD₃CN) du mélange **26t**³⁺**.3PF**₆⁻ et **26T**⁴⁺**.4PF**₆⁻.
- Figure 3.16. Explication de la chiralité topologique des pseudo-rotaxanes formés a) l'anneau peut tourner librement par rapport à l'axe ; après formation du complexe de Cu(I), l'azote de l'oxazole peut être b) dirigé vers l'arrière ou c) dirigé vers l'avant.
- Figure 3.17. Schématisation des centres stéréogènes au sein du trimère.
- Figure 3.18. Schématisation des centres stéréogènes au sein du tétramère.
- *Figure 3.19.* Proportion trimère / tétramère dans l'acétonitrile deutéré à différentes concentrations et à température ambiante : cas des complexes de Cu(I)
- *Figure 3.20.* Proportion tétramère / trimère en fonction de la concentration des solutions : cas des complexes de Cu(I).
- *Figure 3.21.* Expérience de RMN ¹H à température variable (500 MHz, de 298K à 346K dans CD₃CN) : cas de complexes de Cu(I).
- *Figure 3.22.* Modèles Chem3D (minimisation d'énergie MM2) du [4]pseudo-rotaxane de Cu(I) (à gauche) et du [3]pseudo-rotaxane de Cu(I) (à droite).
- *Figure 3.23.* Evolution de la concentration en trimère.
- Figure 3.24. Spectre de masse des complexes d'Ag(I) formés a) spectre expérimental vers 1100 D; b) simulation pour 27t³⁺; c) simulation pour 27T⁴⁺; d) spectre expérimental vers 1520 D; e) simulation pour 27T⁴⁺.OTf⁻.
- *Figure 3.25.* DOSY dans CD₃CN a) spectre complet ; b) zoom sur les signaux du méthyle des groupements anisyles.
- *Figure 3.26.* Spectre RMN ¹H (500MHz, 346K, C=5.10⁻³M, CD₃CN) du mélange $27t^{3+}.30Tf$ et $27T^{4+}.40Tf$.

- *Figure 3.27.* Proportion trimère / tétramère dans l'acétonitrile deutéré à différentes concentrations et à température ambiante : cas des complexes d'Ag(I).
- *Figure 3.28.* Proportion tétramère / trimère en fonction de la concentration des solutions : cas des complexes d'Ag(I).
- *Figure 3.29.* Expérience de RMN ¹H à température variable (500 MHz, de 298K à 346K dans CD₃CN) : cas des complexes d'Ag(I).
- *Figure 3.30.* Résumé : compositions des solutions à température ambiante, paramètres thermodynamiques et coefficients de diffusion.
- *Figure 3.31.* Espèces tétramérique (à gauche, **29T⁸⁺.8OTf**), trimérique (à droite, **29t⁶⁺.6OTf**) et pentamérique (en bas, **29p¹⁰⁺.10OTf**).
- Figure 3.32. Spectre de masse des complexes de Zn(II) formés : a) trimère 29t⁶⁺.2OTf⁻; c) tétramère 29T⁸⁺.2OTf⁻; e) pentamère 29p¹⁰⁺.4OTf⁻; b),d),f) simulations respectives.
- *Figure 3.33.* DOSY dans $CD_3CN \ge C = 10^{-2} M = a$ spectre complet ; b) zoom sur les protons o_1 ; c) zoom sur les protons des méthyles des groupements anisyles ; t=trimère, T=tétramère, p=pentamère.
- *Figure 3.34.* Spectre RMN ¹H (500 MHz, C = 10⁻²M, CD₃CN) du mélange de trimère, tétramère et pentamère.
- *Figure 3.35.* Expérience de RMN ¹H à température variable (500MHz, de 298K à 346K dans CD₃CN) : cas des complexes de Zn(II).
- *Figure 3.36.* Evolution en fonction du temps de la composition de la solution de complexes de Zn(II) à C = 10^{-2} M dans CD₃CN et à 110°C.
- *Figure 3.37.* Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les études menées sur la formation des pseudo-rotaxanes de Cu(I), Ag(I) et Zn(II). La comparaison est effectuée entre les familles de complexes formées avec le même contre-anion.
- Figure 3.38. Structure des diastéréoisomères formés.

CHAPITRE 4 :

SYNTHÈSE D'UN TRIMÈRE ET D'UN TÉTRAMÈRE DE ROTAXANES

- *Figure 4.1.* [2]rotaxane dont les extrémités sont bloquées par formation de liaisons amide et sulfamide, groupe de F. Vögtle.
- Figure 4.2. [2]rotaxane bouchonné par liaison amide avec des porphyrines.
- *Figure 4.3.* Le muscle moléculaire bouchonné par réaction de Williamson.
- Figure 4.4. Mécanisme de la réaction proposé par le groupe de Sharpless.

- *Figure 4.5.* a) ligand utilisé pour former les pseudo-rotaxanes (cf. chapitre 3) ; b) ligand désiré pour pouvoir préparer les rotaxanes.
- Figure 4.6. Groupement encombrant propargylique.
- Figure 4.7. Rétrosynthèse de la formation des rotaxanes.
- Figure 4.8. Groupement protecteur terbutyl-diphényl-silyle (TBDPS).
- *Figure 4.9.* Préparation de la phénanthroline **32** portant un benzaldéhyde protégé en position 3 et un alcool benzylique protégé en position 8.
- Figure 4.10. Méthylation de la phénanthroline 32 en positions 2 et 9.
- Figure 4.11. Deux possibilités pour préparer la molécule 35.
- Figure 4.12. Réaction de formation de l'oxazole, obtention du composé 36.
- *Figure 4.13.* Deux façons de déprotéger l'alcool benzylique et d'accéder à la molécule **37**.
- *Figure 4.14.* Fonctionnalisation de l'alcool benzylique en azoture benzylique en 2 étapes pour aboutir au composé **39**.
- *Figure 4.15.* Schéma de la réaction d'enfilage, T = Tétramère et t = trimère.
- *Figure 4.16.* Numérotation utilisée pour l'attribution des signaux en RMN et zoom sur les signaux des protons sonde f pour les deux espèces en solution.
- *Figure 4.17.* Spectre COSY à 10⁻² M dans CD₃CN, les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère sont en rouge.
- Figure 4.18a. Zoom entre 2 ppm et 8 ppm du spectre ROESY à 10⁻²M dans CD₃CN du mélange de pseudo-rotaxanes 40T.4PF₆ et 40t.3PF₆: les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère en rouge et ceux appartenant aux deux espèces en noir.
- *Figure 4.18b.* Zoom entre 6 ppm et 9,5 ppm du spectre ROESY à 10⁻²M dans CD₃CN du mélange de pseudo-rotaxanes **40T.4PF**₆ et **40t.3PF**₆: les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère en rouge.
- *Figure 4.19.* a) spectre global après enfilage b) zoom : le profil isotopique correspond à $[t]^{3^+} + [T]^{4^+}$.
- Figure 4.20. Synthèse des rotaxanes 42T.4PF₆ et 42t.3PF₆ à partir du mélange de pseudo-rotaxanes 40T.4PF₆ et 40t.3PF₆: le rendement global en mélange des deux rotaxanes est de 81%.
- Figure 4.21. Comparaison des déplacements chimiques en RMN ¹H dans CDCl₃ des protons j et f entre a) le ligand azoture benzylique **39**, b) le mélange de pseudo-rotaxanes **40T.4PF**₆ et **40t.3PF**₆ après enfilage, c) le groupement encombrant propargylique **41**, d) le mélange de rotaxanes **42T.4PF**₆ et **42t.3PF**₆.

- *Figure 4.22.* Chromatographie sur couche mince du mélange trimère / tétramère de rotaxanes de Cu(I) **42T.4PF**₆ et **42t.3PF**₆ sur SiO₂, DCM / MeOH 95 / 5.
- Figure 4.23. Comparaison RMN ¹H dans CDCl₃ à 500 MHz entre a) le [3]rotaxane de Cu(I) 42t.3PF₆ et b) le [4]rotaxane de Cu(I) 42T.4PF₆ majoritaire avec le [3]rotaxane minoritaire (environ 10%).
- *Figure 4.24.* Démétallation du [3]rotaxane de Cu(I) pour donner le [3]rotaxane correspondant.
- *Figure 4.25.* Extension possible du projet vers une machine moléculaire bidimensionnelle basée sur un [4]rotaxane de Cu(I).

<u>ANNEXE A</u>

CRISTAUX LIQUIDES : DÉFINITIONS, MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

- *Figure A.1.* Perte progressive de l'ordre tridimensionnel de position et de l'ordre d'orientation cristallin vers le liquide isotrope en fonction de la température.
- Figure A.2. Exemples typiques de mésogènes calamitiques.
- Figure A.3. Exemples typiques de mésogènes discotiques.
- Figure A.4. Représentation d'une phase nématique et paramètre d'ordre S.
- *Figure A.5.* Représentation schématique de l'organisation des molécules calamitiques dans les mésophases smectiques A et C.
- *Figure A.6.* Représentation schématique de l'organisation moléculaire dans la phase S_c^* .
- *Figure A.7.* Représentation schématique de l'organisation des disques empilés en colonnes en réseaux bidimensionnels hexagonal, rectangulaire et oblique.
- Figure A.8. Schéma d'un microscope optique à polariseurs croisés.
- *Figure A.9.* Représentations schématiques a) d'un mésogène et de ses deux indices de réfractions ; b) de la perte de biréfringence en chauffant une phase nématique jusqu'au liquide isotrope.
- *Figure A.10.* Exemples de textures optiques a) d'une phase nématique ; b) d'une phase smectique A.
- Figure A.11. Schéma élémentaire de diffractions par des plans équidistants.
- *Figure A.12*. Thermogramme représentant des transitions de phases : de smectique vers nématique et de nématique vers le liquide isotrope.

ABRÉVIATIONS

CBPQT ⁴⁺	-	cyclobis(paraquat-p-phénylène)
ССМ	-	chromatographie sur couche mince
CD	-	cyclodextrine
CL	-	cristal liquide
COSY	-	correlation spectroscopy
δ	-	déplacement chimique
D	-	coefficient de diffusion
DCM	-	dichlorométhane
DMF	-	N,N-diméthylformamide
DNP	-	1,5-dioxynaphtalène
DOSY	-	diffusion-ordered spectroscopy
dpp	-	2,9-diphényl-1,10-phénanthroline
DSC	-	analyse calorimétrique différentielle
EDC	-	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
ES-MS	-	electrospray mass spectrometry
EtOH	-	éthanol
GP	-	groupement protecteur
HD	-	haute dilution
J	-	constante de couplage
λ	-	longueur d'onde (nm)
MeCN	-	acétonitrile
MeOH	-	méthanol
MLCT	-	transfert de charge du métal vers le ligand
Ms	-	mésyle-
m/z	-	rapport masse sur charge
phénanthroline	-	1,10-phénanthroline
POM	-	microscopie optique à polariseurs croisés
ppm	-	parties par million
Rf	-	facteur de rétention
RMN	-	résonance magnétique nucléaire
ROESY	-	rotating frame overhause effect spectroscopy
SAXS	-	diffraction des rayons X aux petits angles
T.A.	-	température ambiante

TBDPS	-	terbutyl-diphényl-silyle
terpyridine	-	2,2': 6',2"-terpyridine
THF	-	tétrahydrofurane
Ts	-	tosyle-
TTF	-	tétrathiafulvalène

CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.CATÉNANES ET ROTAXANES

I.1.Définitions

Un [2]caténane est une molécule constituée de deux anneaux entrelacés ^[1], comme deux anneaux consécutifs d'une chaîne (Figure 1.1.). C'est l'absence de lien chimique entre les deux anneaux qui le caractérise. Les anneaux ne peuvent pas être séparés l'un de l'autre, sauf en cassant l'un d'eux. Un caténane présente une topologie non triviale : il ne peut pas être dessiné dans un plan sans faire apparaître de croisements.



Figure 1.1. Représentation d'un [2]caténane.

Un [2]rotaxane est composé d'un anneau enfilé autour d'un axe dont les extrémités sont constituées de groupements plus grands que l'anneau ^[1] (Figure 1.2.). Ces gros groupements bloquants empêchent le « désenfilage » de l'anneau lorsqu'il n'y a pas de lien chimique. La topologie d'un rotaxane peut être considérée comme triviale si l'on admet que l'anneau puisse être déformé de façon à faire passer les bouchons. Mais il peut également être considéré comme un objet de topologie non triviale si l'on considère que l'on peut étirer l'axe à l'infini. Ainsi, la topologie d'un [2]rotaxane est comparable à celle d'un [2]caténane.



Figure 1.2. Représentation d'un [2]rotaxane.

Synthétiser des molécules à topologie non triviale a suscité l'intérêt des chercheurs depuis les années 1960. La préparation de [2]caténanes et de [2]rotaxanes représentait un réel défi pour les chimistes de synthèse et les rendements étaient très bas jusque dans les années 1980 ^{[2],[3]}. En 1983 a été élaborée, par C.O. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage, la première méthode de synthèse de [2]caténanes utilisant l'effet de matrice ^[4] (Figure 1.3.) : des ligands de type 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline sont pré-organisés autour d'un centre métallique tétraédrique (le cuivre (I)), afin d'obtenir un complexe dont les deux constituants acycliques formeront les anneaux du [2]caténane par une double réaction de cyclisation.



Figure 1.3. Caténane de Cu(I) préparé grâce à l'effet de matrice du Cu(I).

Depuis l'utilisation de l'effet de matrice du Cu(I) pour préparer un [2]caténane, différentes molécules entrelacées ont été obtenues : les méthodes de préorganisation des éléments constitutifs d'un [2]caténane ou d'un [2]rotaxane se sont développées et diversifiées. Ainsi, l'effet de matrice est, depuis les années 1980, basé sur différents types d'interactions :

- la coordination à des métaux [4],[5]
- les effets hydrophobes [5]-[7]
- la formation de liaisons hydrogène [8]-[10]

- les transferts de charge ^{[11],[12]}

- les liaisons covalentes réversibles ^{[12],[13]}.

I.2. Application des caténanes et rotaxanes aux machines moléculaires

Une machine moléculaire est un dispositif moléculaire capable de transformer une énergie reçue en mouvement d'une partie du système moléculaire par rapport à une autre. Toutefois, n'importe quelle molécule est mise en mouvement sous l'action de l'agitation thermique : il est donc nécessaire que les mouvements d'une machine moléculaire soient contrôlés et de large amplitude pour s'en distinguer. De plus, son fonctionnement doit être cyclique : tout mouvement doit être réversible.

Les [2]caténanes et [2]rotaxanes étaient des molécules qui représentaient initialement un défi synthétique avec de nouvelles méthodologies et de nouvelles propriétés à découvrir. Ces architectures ont par la suite trouvé des applications dans le domaine des machines moléculaires ^{[14]-[18]}. Dans de tels objets, les deux éléments constitutifs sont maintenus proches l'un de l'autre et peuvent accomplir un mouvement relatif, même si le lien chimique entre eux est rompu : les caténanes et rotaxanes « libres » ne contiennent plus ni de liaison covalente, ni d'interactions faibles, ni de liaison de coordination responsables du lien entre les constituants. Il est cependant nécessaire de briser une liaison à l'intérieur d'un des constituants pour dissocier l'objet. Les deux constituants de la molécule sont liés par ce que l'on nomme un « lien mécanique ». Dans les [2]caténanes et [2]rotaxanes libres, les réactions intramoléculaires, entre l'anneau et le reste de la molécule, sont les plus probables puisque les deux parties restent proches l'une de l'autre. Cette forte probabilité est due à une forte concentration locale ^[19]. De plus, il est possible de fonctionnaliser différemment et indépendamment chaque constituant de la molécule dans le but de déclencher et de contrôler des mouvements internes. C'est pour cela que les caténanes et rotaxanes sont des structures particulièrement utilisées dans la conception des machines moléculaires.

Nous allons développer quelques exemples de machines moléculaires choisis dans la littérature.

I.2.a. Machines moléculaires basées sur des interactions donneur-accepteur

Interactions par liaisons hydrogène

La chimie supramoléculaire a été développée grâce à la construction des éthers-couronne, des cryptands et des sphérands, et de leur capacité à se lier à des ions alcalins et ammonium ^[20]. Dans le cas particulier de l'ammonium, les interactions responsables de la complexation sont les liaisons hydrogène. La complémentarité entre les cations dialkylammonium et les éthers-couronne a conduit, logiquement, à la synthèse de rotaxanes ^[9]. Si une base est ajoutée à un tel assemblage, l'ammonium est déprotoné et l'amine secondaire résultant de cette déprotonation interagit faiblement avec l'éther-couronne. L'équipe de J.F. Stoddart a ainsi développé une navette moléculaire dépendante du pH sous forme de rotaxane ^[21] (Figure 1.4.).



Figure 1.4. Une navette moléculaire basée sur la formation de liaison hydrogène, contrôlée par le pH.

L'anneau du rotaxane est constitué du dibenzo-24-couronne-8 et l'axe est composé de deux positions (ou stations) différentes : un groupement dibenzylammonium qui interagit fortement avec l'anneau et une station bipyridinium (Bpym²⁺) qui interagit faiblement. L'addition d'une base conduit à la déprotonation de l'ion ammonium ce qui entraîne le déplacement de l'anneau vers la partie Bpym²⁺. L'ajout d'acide triflique reprotone l'amine secondaire et le mouvement inverse est observé : l'anneau retrouve sa position initiale.

Interactions par transfert de charge

Le groupe de J.F. Stoddart a également utilisé l'interaction de transfert de charge donneur-accepteur afin de réaliser un mouvement contrôlé de grande amplitude (3,7 nm) à l'échelle moléculaire ^{[22]-[24]} (Figure 1.5.).

L'interaction entre l'unité tétrathiafulvalène (TTF) et l'anneau cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) (CBPQT⁴⁺) est forte à cause de la richesse électronique du groupement TTF et la déficience en électrons de l'unité CBPQT⁴⁺. Une double oxydation du TTF en TTF²⁺ réduit fortement son affinité avec l'anneau chargé positivement. L'affinité de l'unité 1,5-dioxynaphtalène (DNP) avec l'anneau CBPQT⁴⁺ est plus faible que celle du TTF avec cet anneau, mais plus forte qu'avec le TTF²⁺. Il en résulte un mouvement quantitatif de l'anneau le long de l'axe du rotaxane qui a été démontré par spectroscopie de RMN. Le mouvement inverse est obtenu par réduction du TTF²⁺ en TTF.



Figure 1.5. Navette moléculaire dont le mouvement est contrôlé par un processus d'oxydo-réduction.

I.2.b. Machines moléculaires basées sur un réarrangement photoinduit

Le groupe de D. Leigh a développé une famille de machines moléculaires basée sur un changement géométrique *trans-cis* photoinduit et dont les positions de l'aneau sont définies par la formation de liaisons hydrogène ^{[25]-[27]} (Figure 1.6.).



Figure 1.6. Navette moléculaire basée sur le réarrangement d'une double liaison C=C ^[25]; i) h_V 254 nm, CH₂Cl₂, R=54% pour n=1 ; ii) C₂H₂Cl₄ 120°C, 7j, R=80% pour n=1.

Dans la configuration *trans*, la partie fumaramide (E) peut former 4 liaisons hydrogène avec l'anneau (donneur de liaisons H), alors que l'analogue *cis* maléamide (Z) peut former uniquement 1 liaison hydrogène. Par conséquent, l'interaction avec ce dernier est beaucoup plus faible, et lorsque la double liaison est isomérisée par absorption UV, l'anneau se déplace vers l'autre partie de l'axe (ester de succinamide) ^[25].

Cette approche (mise en mouvement par photoirradiation) a été généralisée par le groupe de D. Leigh pour la synthèse de [2]caténanes présentant un mouvement de rotation réversible ^[26] et de [3]caténanes présentant un mouvement de rotation unidirectionnel ^[27].

I.2.c. Machines moléculaires basées sur un mode de coordination preferential

Systèmes Cu(II) / Cu(I)

Les caténanes et rotaxanes construits par effet de matrice du cuivre (I) ^[4] ont généré des travaux pionniers sur les machines moléculaires.

La Figure 1.7. présente une machine moléculaire (préparée au laboratoire) basée sur un [2]caténane de cuivre ^[28].



Figure 1.7. Machine moléculaire basée sur un [2]caténane : mouvement de rotation non directionnel (appelé mouvement de pirouette) induit par un signal électrochimique d'un anneau par rapport à l'autre ^[28].

Le fonctionnement de ce type de machine moléculaire ([2]caténane comme sur la Figure 1.7. ou [2]rotaxane) est basé sur la différence de mode de coordination du Cu(I) et du Cu(II) : alors que l'une des parties de la molécule (anneau) contient un chélate bidentate, l'autre partie (anneau ou axe) est constituée de deux chélates différents, un bidentate et un tridentate. Ainsi, avec le ligand du premier anneau, le nombre de coordination de l'ion cuivre peut être soit de 4, soit de 5. Le mouvement provient du nombre de coordination préférentiel pour le Cu(I) et le Cu(II) : le Cu(I) préfère être tétracoordiné alors que le Cu(II) préfère être pentacoordiné. Par conséquent, un complexe de Cu(II) tétracoordiné va spontanément se réarranger pour atteindre un environnement pentacoordiné, et inversement pour le Cu(I). Différents caténanes et rotaxanes ont été synthétisés avec ce type de ligands : ils présentent un mouvement réversible (de rotation, de translation) en changeant le degré d'oxydation du cuivre. La transformation rédox peut être obtenue de manière électrochimique ou photochimique ^{[14], [29]}.

Ces systèmes ont été optimisés en terme de vitesse de mouvement et de distance séparant les stations ^{[30],[31]}: le [2]rotaxane de la Figure 1.8. présente le mouvement de translation le plus rapide obtenu au laboratoire pour ce type de systèmes.



Figure 1.8. Machine moléculaire basée sur un [2]rotaxane ^[31]: mouvement de translation induit par un signal électrochimique de l'anneau le long de l'axe ; la bipyridine sert de « station intermédiaire » pour accélérer le mouvement.

Le chélate de l'anneau est une biisoquinoline. Le remplacement des ligands habituellement utilisés au laboratoire (bipyridine ou phénanthroline) par une biisoquinoline permet de diminuer le temps nécessaire au réarrangement de l'anneau en diminuant l'encombrement stérique ^{[30],[32]-[33]}. L'axe est constitué d'une phénanthroline et d'une terpyridine séparées par une bipyridine.

Il a été observé par voltampérométrie cyclique que l'oxydation du Cu(I) (initialement situé au niveau de la « station » phénanthroline) en Cu(II) engendrait un déplacement de l'anneau le long de l'axe vers la « station » terpyridine. Le passage par la « station » bipyridine n'a pas pu être mis en évidence, mais son utilité n'est pas mise en doute : la valeur de la constante de vitesse pour le mouvement de translation du macrocycle est supérieure à celle de navettes plus courtes (23 Å et 0,40 s⁻¹ contre 10 Å et 0,25 s⁻¹).

Un muscle moléculaire artificiel : échange Cu(I) / Zn(II)

Un dimère de rotaxane a été synthétisé au laboratoire ^[34]. Il représente une machine moléculaire fonctionnant sur le mode de coordination préférentiel du Cu(I) et du Zn(II) : c'est une machine moléculaire dont le mouvement est contrôlé par un signal chimique (Figure 1.9.).



Figure 1.9. Un muscle moléculaire artificiel dont le mouvement est induit par une réaction de décoordination / recoordination.

L'axe moléculaire du monomère porte un chélate bidentate et l'une des deux extrémités est un macrocycle incorporant un autre chélate bidentate. Un dimère de cette molécule a été réalisé par coordination à deux cations Cu(I) des chélates phénanthrolines de l'axe et de l'anneau. La réaction avec une terpyridine « bouchon » de chaque côté de la molécule a conduit à la formation d'un dimère de rotaxane doublement entrelacé ^[34]. La démétallation totale du rotaxane de Cu(I) puis la coordination de cations Zn(II) a engendré une contraction de la molécule, le Zn(II) préférant un environnement pentacoordiné. L'ajout d'un excès de Cu(I) a permis l'expulsion du Zn(II) et la coordination au Cu(I) a conduit à la conformation étendue initiale. Ce système a été présenté comme un muscle moléculaire artificiel en raison de ce mouvement de contraction / extension.

Le muscle moléculaire présenté ici est également considéré comme une machine moléculaire constituée par un dimère de « daisy chain » (*cf.* partie II.).

I.2.d. Application des machines moléculaires

Nous avons choisi de développer ici deux exemples de machines moléculaires parmi ceux de la littérature : la plupart des machines moléculaires fournissant un travail agissant sur un élément autre que la molécule elle-même sont présentées dans la revue de E.R. Kay *et al.* ^[35].

Flexion d'un micro porte-à-faux

L'équipe de J.F. Stoddart a préparé un [3]rotaxane fonctionnant sur le même principe que celui détaillé précédemment (interactions par transfert de charge, § I.2.a.). Sur les anneaux de ce [3]rotaxane ont été greffés des précurseurs de thiols ^{[36],[37]} (Figure 1.10.).



Figure 1.10. Structure du [3]rotaxane pouvant être greffé sur une surface d'or.

Le [3]rotaxane a été déposé sélectivement sur un des côtés d'un micro porteà-faux, ce dernier étant recouvert d'un côté par une couche d'or. Ce rotaxane est une machine moléculaire contrôlée par un signal électrochimique (§ I.2.a). Ainsi, en alternant oxydation et réduction, le micro porte-à-faux alterne flexion / retour à l'état initial (Figure 1.11.).



Figure 1.11. Flexion et relaxation du micro porte-à-faux, la distance $-\Delta Z$ est mesurée par laser.

Le micro porte-à-faux subit une flexion unidirectionnelle par oxydation du [3]rotaxane (le tétrathiafulvalène TTF, en vert, est oxydé en TTF²⁺) : l'unité cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) CBPQT⁴⁺, c'est-à-dire l'anneau, se déplace au niveau du 1,5-dioxynaphthalène (en rouge). Il se « détend » par réduction du TTF²⁺ en TTF : l'unité CBPQT⁴⁺ retourne au niveau de la station TTF.

Une presse moléculaire

Au laboratoire a été préparé un prototype de presse moléculaire ^[38]. Le but de ce travail était de voir si un [3]rotaxane comportant deux anneaux à plaques porphyriniques (Figure 1.12.) pouvait se comporter en récepteur efficace envers des molécules du type py-Z-py (py : 4-pyridyl ; Z : espaceur).



Figure 1.12. [3]rotaxane de Cu(I) comportant deux récepteurs porphyriniques.

Ce [3]rotaxane permet de contrôler la distance entre les « plaques » porphyriniques grâce à la métallation ou non au Cu(I) : une molécule invitée pourrait être complexée entre les plaques du rotaxane non métallé et par métallation au Cu(I) celle-ci pourrait être compressée ou éjectée. Le modèle de fonctionnement de la presse moléculaire est représenté sur la Figure 1.13.



Figure 1.13. Modèle de fonctionnement de la presse moléculaire : à gauche le [3]rotaxane libre permet la coordination aux plaques d'une molécule invitée, à droite la métallation entraîne une distance imposée entre les plaques et la molécule invitée est compressée.

Il a été démontré par spectroscopie UV-visible que les molécules invitées du type py-Z-py se coordinent entre les plaques et que le [3]rotaxane s'adapte à des substrats de taille très variable (de 8 Å à 18 Å). La métallation au Cu(I) du [3]rotaxane n'a pas permis la compression ou l'éjection de la molécule invitée en raison de la déformation possible: même si le complexe de cuivre est formé, les porphyrines peuvent s'écarter l'une de l'autre et la distance entre elles n'est pas fixe. Néanmoins, une déstabilisation du complexe récepteur-substrat a été montrée.

Ce prototype a permis de montrer que ce système était un bon récepteur pour des molécules du type py-Z-py. Une molécule très complexe, le [4]pseudo-rotaxane cyclique correspondant contenant deux bis-macrocycles à « plaques » porphyriniques, a également été synthétisée ^[39]. Le blocage des extrémités du [4]pseudo-rotaxane a conduit à la formation du [4]rotaxane cyclique (Figure 1.14.). L'étude des propriétés de presse moléculaire vis-à-vis de molécules py-Z-py est en cours ^[40].



Figure 1.14. [4]rotaxane comprenant deux plaques porphyriniques agissant comme des récepteurs vis-à-vis de molécules invitées du type py-Z-py.

Il existe d'autres types de rotaxanes. Ces rotaxanes diffèrent de l'assemblage d'anneaux et d'axes moléculaires indépendants par enfilage d'un (ou plusieurs) axes à travers un (ou plusieurs) anneaux. Ils sont appelés « daisy chains » et font l'objet de la deuxième partie de cette introduction.

II. LES « DAISY CHAINS » OU GUIRLANDES DE PÂQUERETTES

II.1. Définition

Le concept des « daisy chains » a été initié par le groupe de J.F. Stoddart en 1998 ^[41]. Les « daisy chains » sont des rotaxanes ou pseudo-rotaxanes constitués de fragments identiques composés d'un anneau lié à un axe. Les fragments (ou monomères) sont assemblés par enfilage de l'axe de chaque fragment à l'intérieur de l'anneau d'un autre fragment pour former des oligomères. Ces oligomères peuvent être cycliques ou linéaires. Un exemple d'assemblage en « daisy chains » est représenté sur la Figure 1.15.



Figure 1.15. Représentation d'un assemblage supramoléculaire en « daisy chains » : exemple d'un oligomère linéaire.

II.2. Différentes manières de préparer des « daisy chains »

Quelques exemples de la littérature pour préparer des « daisy chains » sont illustrés dans cette partie. Les exemples choisis présentent la plupart des méthodes de synthèse de tels assemblages.

II.2.a. Synthèse de « daisy chains » par interactions donneur-accepteur

Le groupe de J.F. Stoddart a démontré la formation d'oligomères cycliques et acycliques comprenant de 2 à 5 constituants en utilisant des interactions donneuraccepteur ^{[41],[42]} (Figure 1.16.). Des structures cristallographiques des dimères ont été obtenues et des études RMN ont été menées : le caractère entrelacé de l'assemblage a ainsi été prouvé.



Figure 1.16. Représentation des assemblages en « daisy chains » cycliques et acycliques obtenus par le groupe de J.F. Stoddart par interactions donneur-accepteur.
Ce même groupe a également pu bloquer l'axe des « daisy chains » en réalisant une double réaction de Wittig ^{[43],[44]}, afin de pouvoir préparer et isoler les dimères formés (par interactions donneur-accepteur). Le principe appelé « formation de bouchons par réaction de Wittig » est illustré sur la Figure 1.17.



Figure 1.17. Formation d'un dimère de rotaxane par double réaction de Wittig.

II.2.b. Synthèse de « daisy chains » par interactions hydrophobes

Le groupe de A. Harada ^[45] est parvenu à obtenir la formation de « daisy chains » cycliques par interactions hydrophobes en utilisant des cyclodextrines (Figure 1.18a.). Le monomère est constitué d'une cyclodextrine (CD) contenant une unité cinnamoyle greffée en position 6 de la CD. En solution aqueuse, ce monomère forme une structure supramoléculaire de type « daisy-chain », dont le trimère cyclique est stabilisé par le blocage des extrémités par un groupement encombrant.

L'équipe de C.J. Easton a également préparé des « daisy chains » à base de cyclodextrines ^[46]. Ils ont pu former des dimères dont la formation est dirigée par des interactions entre l' α -CD du monomère et le groupement stilbène d'un autre monomère (Figure 1.18b.).



Figure 1.18. Formation a) d'un trimère cyclique ^[45] et b) d'un dimère de « daisy chain » à base de cyclodextrines ^[46].

II.2.c. Synthèse de « daisy chains » par interactions donneur-accepteur et formation de cycles par métathèse des olefins

Des dimères de « daisy chains » ont été préparés en utilisant la métathèse des oléfines, par le groupe de R.H. Grubbs ^[47]. L'assemblage supramoléculaire repose sur des interactions donneur-accepteur entre les chaînes polyéthylèneglycol terminées par des doubles liaisons C=C d'un monomère et le groupement ammonium d'un second monomère. Une fois l'assemblage effectué, une réaction de métathèse des oléfines conduit au dimère (Figure 1.19.).



Figure 1.19. Formation d'un dimère de « daisy chain » par métathèse des oléfines.

II.2.d. Synthèse de « daisy chains » par chimie de coordination

Au laboratoire, la formation d'un dimère de « daisy chain » a été décrite par M. Consuelo Jiménez et C. Dietrich-Buchecker par la synthèse du muscle moléculaire ^[34] décrit précédemment (§ I.2.c.). Plus récemment, B. Champin a réalisé la formation de dimères et de trimères (*cf.* chapitre 3) de « daisy chains » par formation de complexes avec des cations métalliques ^[48]. Le monomère est constitué d'un macrocycle incorporant une terpyridine et d'un axe contenant une 1,10phénanthroline. L'addition d'un sel de Zn(II) à une solution du monomère (MeOH / CH₂Cl₂) a abouti à la formation d'un dimère de « daisy chain » (Figure 1.20.).



Figure 1.20. Formation d'un dimère de « daisy chain » par chimie de coordination ^[48].

II.3. Formation des « daisy chains » : effets de la concentration et de la température

L'équipe de J.F. Stoddart a préparé un monomère constitué d'une unité éther couronne [24]-couronne-8 liée à un fragment cationique dibenzylammonium (Figure 1.21.)^[49].



Figure 1.21. Formation de différents oligomères de « daisy chain » par interactions donneuraccepteur.

Des études de spectroscopie de RMN ont permis de démontrer que le dimère est favorisé en solution diluée et à haute température, ce qui est en accord avec l'entropie. De plus, des oligomères plus larges que des trimères n'ont pas été observés pour les concentrations utilisées : pour ce système, il semble difficile de former un polymère supramoléculaire (limite de solubilité des produits, il faudrait beaucoup trop concentrer les solutions).

II.4. Application des « daisy chains » aux machines moléculaires

Les « daisy chains » sont des oligomères de rotaxanes, elles sont donc adaptées à la mise en œuvre de mouvements. Elles peuvent ainsi avoir la fonction de machines moléculaires.

II.4.a. Mise en mouvement de « daisy chains » contrôlée par le pH

Le dimère de « daisy chain » du groupe de R.H. Grubbs illustré au § II.2.c est une machine moléculaire contrôlée par le pH ^[47], mais le mouvement généré n'est pas perceptible.

L'équipe de F. Coutrot ^[50] a également mis au point une machine moléculaire contrôlée par le pH à base d'un dimère de « daisy chain ». Le principe de fonctionnement de cette machine moléculaire est présenté sur la Figure 1.22. : l'ajout de base provoque la contraction du muscle moléculaire artificiel, l'ajout d'acide induit le retour en position étendue.



Figure 1.22. Modèle de fonctionnement du muscle moléculaire de l'équipe de F. Coutrot.

Le muscle moléculaire a été assemblé par des interactions donneuraccepteur : l'unité ammonium de chaque monomère interagit avec le macrocycle de l'autre monomère par formation de liaisons hydrogène et interactions ion-dipôle (Figure 1.23.).



Figure 1.23. Contraction du muscle artificiel par ajout de base (NaOH) et retour à la position étendue par ajout d'acide (HCI).

Lorsqu'une base est ajoutée, les ammonium sont déprotonés. Les macrocycles glissent alors le long de l'axe afin de former la molécule la plus stable : le muscle artificiel effectue un mouvement de contraction par déplacement des macrocycles de la station ammonium vers la station triazolium. Par addition d'une solution acide, le mouvement inverse est obtenu quantitativement.

Plus récemment, le groupe de J.F. Stoddart en collaboration avec l'équipe de A.-M. Albrecht-Gary a démontré la formation de poly[*c2*]daisy chains (polymère constitué de dimères de « daisy chains ») ^[51]. La préparation et le fonctionnement de ce muscle moléculaire contrôlé par le pH sont présentés sur la Figure 1.24.



Figure 1.24 : poly[c2]daisy chain dont le mouvement est contrôlé par le pH.

Le dimère de « daisy chain » est formé par interactions donneur-accepteur entre l'ammonium de l'axe d'un des monomères et l'éther couronne de l'autre monomère. La synthèse du polymère est effectuée par formation de triazole : le muscle moléculaire est alors en position étendue. Par ajout de base, les ammonium sont déprotonés et les anneaux glissent vers la station bipyridinium : le polymère se contracte.

II.4.b. Machines moléculaires contrôlées par la lumière

L'exemple de l'équipe de C.J. Easton ^[46] présenté § II.2. est une machine moléculaire dont le mouvement est contrôlé par la lumière (Figure 1.25.).



Figure 1.25. Contraction et extension du dimère de « daisy chain » par photo-isomérisation de la double liaison C=C du stilbène.

L'unité *trans*-stilbène de l'axe du monomère est enfilée à travers l' α cyclodextrine d'un autre monomère, pour former un dimère de « daisy chain ». Les interactions hydrophobes entre la partie α -CD et la partie *trans*-stilbène sont possibles grâce à une compatibilité de taille. Par contre, cette compatibilité est perdue dans le cas du *cis*-stilbène. Ainsi, lorsque l'assemblage est irradié à une longueur d'onde de 350 nm, cela provoque une photo-isomérisation de la double liaison C=C de *trans*-stilbène en *cis*-stilbène : une déstabilisation est induite. Il en résulte un mouvement de glissement des unités α -CD vers les groupements aux extrémités des axes : une contraction est ainsi observée.

Par irradiation à une longueur d'onde de 254 nm, l'isomérisation inverse a lieu et les unités α -CD retrouvent leur position initiale : le dimère de « daisy chain » retrouve une conformation étendue.

CHAPITRE 2 :

UN [2]CATÉNANE

INCORPORÉ DANS DES CRISTAUX LIQUIDES

Le travail présenté dans cette partie a été effectué en collaboration avec Etienne Baranoff, post-doctorant au sein de l'équipe du Professeur Takashi Kato à l'Université de Tokyo au Japon.

I. PRÉSENTATION DU PROJET

L'intérêt de la préparation de machines moléculaires ayant été démontré dans l'introduction générale, il n'est pas nécessaire de justifier à quel point il est intéressant d'avoir la possibilité de contrôler la position relative des différents composants d'une molécule entrelacée par un stimulus extérieur. Il est néanmoins utile de chercher à savoir comment le contrôle par la topologie des composés macrocycliques entrelacés a lieu, en phase condensée. Un contrôle cinétique, et également un contrôle thermodynamique, ont été maintes fois démontrés en solution, par exemple :

- <u>lors d'un processus de démétallation</u>^[52] : il a été démontré, dans notre laboratoire, que la vitesse de démétallation de complexes de Cu(I) par des ions cyanure est différente selon que l'on souhaite effectuer la réaction sur un complexe simple (basé sur des dérivés de 1,10-phénanthroline comme chélates, Figure 2.1.) ou sur un [2]caténane (deux anneaux entrelacés portant chacun une 1,10-phénanthroline). En effet, le complexe de Cu(I) trivial montre une vitesse de dissociation élevée en présence d'ions cyanures (de l'ordre du 10^{ème} de seconde), alors que les complexes de Cu(I) de topologie non triviale induisent une diminution de la vitesse du processus de démétallation (de l'ordre de la seconde). Ainsi, il a été montré que la topologie avait une influence sur la réactivité.

- <u>lors de l'étude d'un [2]caténane de proton $^{[53]}$ </u>: notre laboratoire a également montré une augmentation de la basicité due à des facteurs topologiques. En effet, il a été calculé que le pK_a du ligand 2,9-dianisyle-1,10-phénanthroline (Figure 2.1.) est

d'environ 5,1, alors que le pK_a du [2]caténane contenant le même chélate est d'environ 8,5 : la formation d'un [2]caténane de proton est favorisée du point de vue électronique, par un transfert de charge intramoléculaire.

- <u>lors de l'utilisation de l'effet de matrice pour la formation de [2]-caténanes</u> : il a été démontré au laboratoire que l'utilisation de l'effet de matrice du Cu(I) dans le but de former des [2]caténanes (comportant deux unités chélatantes dérivés de la 1,10-phénanthroline, Figure 2.1.) conduisait à la formation de complexes de Cu(I) très stables ^[54]. Le groupe de J. F. Stoddart a montré que l'effet de matrice des interactions électrostatiques (non covalentes) conduisait également à des espèces entrelacées très stables en solution ^[55].

- lors d'études cinétiques de complexation de ligands macrocycliques par des cations
[^{56]}: le même type d'études que celles menées pour le 1^{er} exemple, au laboratoire, a démontré l'influence de l'effet macrocyclique pour la réaction de métallation par différents cations (le processus est plus lent dans le cas des espèces macrocycliques que dans celui des ligands « ouverts », mais les complexes formés sont bien plus stables).



Figure 2.1. Unité chélatante 1,10-phénanthroline substituée en positions 2 et 9.

- <u>ceci a également été démontré au sein de réseaux de polymères de caténanes</u> ^[57]: une nouvelle génération de polymères a pu être conçue. L'organisation de ces polymères est contrôlée, en solution, par la formation de liens topologiques (le squelette des polymères est basé sur des liens mécaniques, Figure 2.2.).



Figure 2.2. Schéma des réseaux de polymères ramifiés obtenus par le groupe de D.A. Leigh grâce à la formation de liens mécaniques.

En collaboration avec l'équipe du Pr. Kato, et tout particulièrement avec Etienne Baranoff, nous avons exploré la manière dont la structure d'un macrocycle, puis celle du [2]caténane correspondant, affectent les propriétés d'une phase mésomorphe. Notre projet consiste en la préparation d'un nouveau macrocycle cristal liquide, des cristaux liquides possédant une partie macrocyclique ayant déjà été développés par d'autres équipes. Par exemple :

- des dérivés de *para*-cyclophane présentant une mésophase colonnaire thermotrope ont été obtenus ^[58] (Figure 2.3.)



Figure 2.3. a) structure moléculaire et b) modélisation du macrocycle portant des fragments mésogènes, c) texture optique à 175 °C de la mésophase colonnaire hexagonale des dérivés de *para*-cyclophane.

- un changement du pas de l'hélice au sein d'une phase cholestérique lorsqu'un métal alcalin est coordiné au sein d'un éther-couronne a été observé ^[59] (Figure 2.4.).



Figure 2.4. Éther couronne dérivé de stéroïde conduisant à la formation d'une mésophase choléstérique.

Dans la littérature, il n'existe que peu d'exemples de [2]caténanes présentant une mésophase. Un exemple est celui décrit par A. Godt ^[60]: les 2 anneaux sont de grande taille et il n'y a pas de groupements pouvant interagir fortement les uns avec les autres (Figure 2.5.); les conformations possibles sont donc nombreuses. Ces [2]caténanes géants conduisent à la formation de mésophases nématiques et/ou smectiques, phases dans lesquelles l'arrangement des anneaux et l'organisation spatiale sont gouvernés par des interactions intermoléculaires. Ainsi, de l'ordre est généré.



Figure 2.5. Exemple de [2]caténane géant présentant une mésophase nématique.

Un [2]caténane cristal liquide présenterait une possibilité d'organisation avec ordre positionnel, ordre qui n'est pas observé dans le cas des polymères de rotaxanes ^[61], des polymères de caténanes ^[62] et des rotaxanes greffés sur surface ^[63]. Ainsi, la combinaison des propriétés des [2]caténanes à celles des cristaux liquides (CL), états à la fois condensés et mobiles, serait une approche prometteuse vers les machines moléculaires. En effet les [2]caténanes pourraient contrôler le comportement d'auto-assemblage des molécules mésogènes, alors que l'ordre moléculaire généré par les propriétés de cristal liquide de ces systèmes mobiles leur procurerait un environnement dynamique organisé.

En conséquence, si une mésophase est formée, comment la structure entrelacée du [2]caténane en affectera-t-elle les propriétés ? Et quel sera l'effet de la démétallation du [2]caténane ?

II. CHOIX DES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DU [2]CATÉNANE

II.1. Un [2]caténane de Cu(I) fonctionnalisé : le cœur de la molecule

Le [2]caténane fonctionnalisé par des fragments mésogènes pouvant présenter des propriétés de cristal liquide sera nommé, dans la suite de ce chapitre, [2]caténane-CL (CL pour cristal liquide). Nous avons choisi de baser ce [2]caténane-CL sur un complexe de cuivre (I) bisphénanthroline. La possibilité d'étudier facilement et séparément le comportement des mésophases du [2]caténane-CL de Cu(I), de son homologue démétallé ainsi que du macrocycle-CL nous donnerait une idée de l'influence du lien topologique existant au sein des composés entrelacés sur les caractéristiques d'une mésophase. Ainsi, pour ce type d'étude, un [2]caténane aux deux anneaux identiques est plus pratique à préparer. De plus, le complexe de cuivre (I) peut être démétallé pour donner le [2]caténane libre et l'influence de la liaison mécanique peut être étudiée.

Ainsi, le [2]caténane désiré, cœur de la structure, est constitué de deux anneaux identiques portant chacun une unité 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (la partie « diphényle » est importante pour stabiliser le complexe de Cu(I)). L'équipe du Pr. Kato souhaitant greffer les fragments mésogènes par réaction d'estérification, nous avons choisi de fonctionnaliser le [2]caténane par un alcool benzylique (Figure 2.6.).



Figure 2.6. [2]caténane constitué de 2 anneaux à chélates 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline fonctionnalisés par des fonctions alcool benzylique.

II.2. Des fragments mésogènes puissants

Au sein d'un [2]caténane de Cu(I), les deux macrocycles étant généralement dans un arrangement orthogonal, il semblerait difficile d'accéder à une phase smectique. Notre stratégie repose donc sur la modification du caténane par greffage de groupements ayant un fort caractère mésogène. La stratégie inverse a déjà été utilisée afin de pouvoir introduire des parties fortement non-mésogènes dans un état cristal-liquide ^[64]. Un couplage de formes moléculaires différentes a également démontré la formation spécifique d'un type de mésophase ^{[65], [66]}: par exemple, le groupe de H. Ringsdorf a montré que le couplage entre des mésogènes générant une mésophase discotique et des mésogènes générant des mésophases calamitiques (nématiques et smectiques) conduisait à la formation de phases smectiques, phases calamitiques ordonnées ^[65] (*cf.* annexe A).

Les fragments mésogènes choisis par l'équipe du Pr. Kato sont des fragments ramifiés à trois branches (« forklike », Figure 2.7.). Le cœur mésogène est une unité cyclohexylbiphényle dont l'un des phényles est fluoré. Il a déjà montré la formation de mésophases smectiques sur de grandes plages de températures et ayant des points de fusion plus bas que le noyau mésogène classique à trois cycles aromatiques ^{[67]-[69]}. Ces fragments sont fonctionnalisés par un acide carboxylique pour pouvoir effectuer la réaction d'estérification avec le [2]caténane.



Figure 2.7. Fragment mésogène utilisé pour la réaction d'estérification.

Le greffage de ces fragments mésogènes ramifiés au [2]caténane pourrait induire un auto-assemblage en mésophase smectique.

III. SYNTHÈSE DU [2]CATÉNANE FONCTIONNALISÉ

III.1. Stratégie de synthèse

Le [2]caténane de Cu(I) a été préparé en utilisant l'effet de matrice du cuivre (I) ^[4]. Rappelons que deux stratégies s'offrent à nous (Figure 2.8.):



Figure 2.8. Deux stratégies (A et B) envisageables pour la formation d'un [2]caténane par effet de matrice d'un métal de transition ; f et g sont deux fonctions capables de réagir ensemble pour former une liaison f-g.

- la stratégie A requiert la formation de quatre liaisons covalentes (double cyclisation) après préorganisation des deux fils moléculaires chélatants autour du Cu(I)

- la stratégie B requiert la préparation préalable d'un macrocycle chélatant à l'intérieur duquel est enfilé un fil moléculaire chélatant en utilisant le Cu(I) et l'étape finale ne nécessite la formation que de deux liaisons covalentes (monocyclisation).

Bien que la stratégie B réclame la synthèse préalable d'un macrocycle, elle conduit à de meilleurs rendements dans l'étape finale puisque moins de liaisons doivent être formées. De plus, la réaction de cyclisation étant sous contrôle cinétique, la vitesse de décomplexation due aux conditions basiques utilisées est plus faible grâce à l'effet du macrocycle. C'est donc cette voie moins risquée, et qui est d'ailleurs plus généralement mise en œuvre au laboratoire, qui a été appliquée.

Les précurseurs à préparer sont :

- un fil moléculaire comprenant l'unité chélatante 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline

- un anneau comportant le même chélate et fonctionnalisé par un alcool benzylique.

III.2.a. Le fil moléculaire chélatant

Le fil moléculaire chélatant a été préparé en suivant la procédure développée au laboratoire par D. Amabilino ^[70]. Le schéma de synthèse est détaillé sur la Figure 2.9.



Figure 2.9. Synthèse du fil moléculaire chélatant 3.

Le composé diol **1** a été obtenu avec un rendement de 66% par une double réaction de Williamson : la 2,9-bis(4-hydroxyphényl)-1,10-phénanthroline ^[4] a réagi avec le 2-(2-chloroéthoxy)éthanol en présence de K_2CO_3 dans le DMF. La conversion de ce diol en ditosylate **2** a été réalisée avec un rendement de 77% en utilisant des conditions standard de tosylation. Le traitement du ditosylate avec LiBr

dans l'acétone à reflux a conduit à la formation du composé dibromé **3** à 78%, dans le but de tester la réaction de macrocyclisation avec deux groupes partants différents.

III.2.b. L'anneau m-31

Le macrocycle désiré **4**, appelé m-31 ^[71], a été préparé à partir des précurseurs **2** ou **3** (Figure 2.10.) dans des conditions de haute dilution (HD) mises au point au laboratoire par C. Dietrich-Buchecker ^[4].



Figure 2.10. Préparation du m-31.

Le principe appliqué est l'ajout contrôlé d'une solution de **2** ou **3** et de l'alcool 3,5-dihydroxybenzylique dans le DMF afin d'obtenir à chaque goutte tombant dans la suspension de carbonate de césium dans le DMF (sous forte agitation) une concentration d'environ 10⁻⁵M. Ceci permet de favoriser la macrocyclisation (réaction intramoléculaire) par rapport à l'oligomérisation (réaction intermoléculaire). La réaction effectuée sur de grandes quantités (de l'ordre de 500 mg) a conduit à un meilleur rendement que sur de petites quantités (de l'ordre de 100 mg) : 38% contre 12%. Cela permet de se placer réellement dans des conditions de haute dilution avec l'utilisation d'un ballon à échancrures de Nicol et d'un agitateur mécanique. L'agitation générée est très efficace et par conséquent la proportion d'oligomères formée diminue.

Nous avons pu mettre en évidence le fait que, pour cette étape, l'utilisation du dérivé ditosylé **2** ou dibromé **3** n'a pas d'influence, les rendements étant similaires. Ceci permet donc de réduire le nombre d'étapes de synthèse.

III.3. Des précurseurs au [2]caténane

A partir des précurseurs, le fil moléculaire **2** et le macrocycle **4**, trois étapes sont nécessaires pour atteindre le [2]caténane (Figure 2.11.) : l'enfilage, la cyclisation et la démétallation.



Figure 2.11. Schéma de synthèse du [2]caténane à partir des précurseurs 2 et 4.

La première étape est la réaction d'enfilage du fil moléculaire 2 à travers l'anneau 4 qui a abouti à la formation du pré-caténane **5.PF**₆. Elle a été réalisée de manière classique : le m-31 a été solubilisé dans du DCM, puis une solution équimolaire de Cu(CH₃CN)₄.PF₆ dans l'acétonitrile a été ajoutée (le mélange devient orange, le Cu(I) et le m-31 forment un complexe), et enfin une solution équimolaire de fil moléculaire 2 dans le DCM a été introduite (le mélange devient rouge-brun foncé, le fil s'est enfilé à travers le macrocycle). Cette première étape a été réalisée à température ambiante, de manière quantitative.

La macrocyclisation a été effectuée selon deux méthodes :

<u>1^{ère} méthode</u>^[72]: nous avons tout d'abord procédé à une réaction de HD classique :
 une solution dans le DMF du composé **5.PF₆** et de l'alcool 3,5-dihydroxybenzylique
 54

est additionnée goutte à goutte à une suspension soumise à forte agitation de Cs_2CO_3 dans le DMF à 55°C. Un rendement de 23% pour la formation du [2]caténane de Cu(I) **6.PF**₆ a été obtenu, 20% de macrocycle a également été isolé. La récupération d'une telle quantité de m-31 signifie qu'un désenfilage important s'est produit (les complexes de Cu(I) ne sont pas très stables en milieu basique). Une autre méthode a donc été testée.

- 2^{eme} méthode ^[73] : afin de défavoriser la réaction de désenfilage de **5.PF**₆, le complexe Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (1 éq.), de l'ascorbate de sodium (0,7 éq.) et le diphénol (1,1 éq.) ont été ajoutés à une solution de concentration 10^{-3} M du composé **5.PF**₆ (1 éq.) dans le DMF. Une fois le mélange chaud (45°C), le carbonate de césium a été introduit. Des ajouts supplémentaires de Cu(I) (1 éq.), de diphénol (1 éq.) et de fil moléculaire **2** (1 éq.) ont été effectués lorsque cela semblait nécessaire (l'évolution de la réaction a été suivi par CCM). De cette manière, nous avons obtenu le [2]caténane de Cu(I) **6.PF**₆ avec un rendement de 31%.

Le [2]caténane de Cu(I) **6.PF**₆ a finalement été démétallé en utilisant une solution aqueuse de cyanure de potassium. La réaction a été réalisée à température ambiante et nous avons obtenu le [2]caténane **7** avec un rendement de 47%. Ce rendement faible pourrait être expliqué par une attaque nucléophile des anions cyanures au niveau d'un des carbones aliphatiques de l'éther en *méta* de la fonction alcool benzylique. Cette hypothèse est plausible puisque, d'une part, du macrocycle **4** a été isolé après chromatographie sur colonne du brut de la réaction de démétallation (cela signifie qu'une ouverture de cycle a eu lieu), et d'autre part, le phénolate formé est stabilisé par effet mésomère.

III.4. Caractérisation des caténanes

III.4.a. Le [2]caténane de Cu(I)

Le [2]caténane de Cu(I) a été caractérisé par spectroscopie de RMN et spectrométrie de masse, l'espèce démétallée correspondante a été caractérisée par spectroscopie de RMN et spectrométrie de masse.

En spectroscopie de RMN du ¹H, la coordination du chélate diphénylphénanthroline (dpp) au cuivre (I) induit des déplacements chimiques

caractéristiques. En effet, nous pouvons remarquer une différence significative lorsque le ligand dpp complexe ou non le cuivre (I) : les protons aromatiques résonnent à des fréquences particulières (Figure 2.12.).



Figure 2.12. Comparaison en RMN ¹H dans CD_2CI_2 des déplacements chimiques des protons aromatiques entre a) le m-31, b) le [2]caténane de Cu(I) et c) le [2]caténane libre.

Des différences de déplacement chimique notables ont été observées entre le macrocycle **4** et le [2]caténane de Cu(I) **6.PF**₆ (comparaison entre a) et b)). Ces observations ont été expliquées et décrites par notre laboratoire ^[74].

 les protons 4,7 et 5,6 sont déblindés : les différences de déplacement chimique sont respectivement de +0,24 ppm et +0,27 ppm. La coordination au cuivre diminue la densité électronique de la phénanthroline, les déplacements chimiques sont donc dûs à la présence du métal - les protons 3,8 sont blindés : la différence de déplacement chimique est de -0,33 ppm. Le blindage des protons 3,8 est dû aux changements conformationnels : en effet, la formation du complexe de Cu(I) entraîne une rotation du phényle par rapport à la phénanthroline (les déplacements chimiques dépendent de l'angle défini par les plans des cycles aromatiques, c'est l'effet d'anisotropie d'un noyau aromatique sur un proton voisin).

- les protons o et m sont fortement blindés : les différences de déplacement chimique sont respectivement de -1,1 ppm et -1 ppm. Dans le complexe, les phényles d'un groupement dpp se placent de part et d'autre de la phénanthroline de l'autre dpp, à cause de la géométrie pseudo-tétraédrique du cuivre : les protons o et m se situent dans le cône de blindage de la phénanthroline. Les protons o sont légèrement plus blindés que les protons m : ils subissent en plus un blindage dû aux changements conformationnels.

En démétallant le [2]caténane de Cu(I) (comparaison entre b) et c)), les protons retrouvent les déplacements chimiques du macrocycle.

La réalisation d'une expérience ROESY sur le complexe a permis de confirmer l'enfilage et la position des anneaux, et ainsi de confirmer l'explication précédente concernant les déplacements chimiques (Figure 2.13.).



Figure 2.13. Expérience ROESY dans $CDCI_3$ sur le complexe de Cu(I), en rouge : couplages dipolaires inter-anneaux, en vert : couplages dipolaires intra-anneau, en noir : couplages scalaires.

Nous pouvons voir des couplages dipolaires entre :

- les protons de la chaîne polyéthylèneglycol ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$) et les protons de la phénanthroline (4,7 et 5,6) : ce sont les tâches de corrélations en rouge (interanneaux) notées (4,7), β (5,6), β et (4,7), δ - les protons de la chaîne polyéthylèneglycol (α , β , γ , δ) et ceux de la partie diphénol (b,c) : ce sont des tâches de corrélations en vert (intra-anneau) notées b, γ c, γ b, δ et c, δ

- les protons 4,7 de la phénanthroline et le proton b de la partie diphénol : il s'agit d'un couplage dipolaire inter-anneau (en rouge) noté (4,7),b.

Ces tâches de corrélations sont des preuves de l'enfilage d'un anneau à travers l'autre et montrent que la phénanthroline d'un anneau et la chaîne de l'autre anneau sont proches dans l'espace.

Un spectre de masse (ES-MS) a également permis de confirmer la formation du [2]caténane de Cu(I), sous la forme **6**⁺ (Figure 2.14.).



Figure 2.14. Spectre de masse du [2]caténane de Cu(I) a) spectre expérimental ; b) simulation.

III.4.b. Le [2]caténane

La réalisation d'une expérience ROESY sur l'espèce démétallée a permis de confirmer le fait que les anneaux ne sont plus dans une conformation fixe imposée par le Cu(I), mais qu'au contraire, ils sont libres de tourner l'un par rapport à l'autre (Figure 2.15.) :

- un élargissement des signaux est observé : b et c ne sont plus des multiplets mais des singulets larges, les doublets des protons aromatiques sont moins fins

 - une forte diminution du nombre de tâches de corrélations est également remarqué : plus aucun couplage dipolaire inter-anneaux n'est présent, il en est de même pour les couplages dipolaires intra-anneau à longue distance. Ces observations confirment les différentes conformations que peut adopter un anneau par rapport à l'autre.



Figure 2.15. Expérience ROESY dans CDCl₃ sur le [2]caténane libre, en rouge : couplages spatiaux, en noir : couplages scalaires.

IV. PROPRIÉTÉS DE CRISTAL LIQUIDE (CL) ^{[75]-[76]}

Les études présentées dans cette partie ont été effectuées à Tokyo, par Etienne Baranoff, post-doctorant de l'équipe du Pr. Kato.

IV.1. Le macrocycle-CL

Le macrocycle-CL a été préparé par estérification du fragment mésogène fonctionnalisé par un acide carboxylique **8** par le macrocycle m-31 **4** dans les conditions d'activation décrites par R.K. Olsen ^[77], avec un rendement de 44% (Figure 2.16.).



Figure 2.16. Schéma de synthèse du macrocycle-CL 9.

La molécule **9** a été caractérisée par spectroscopie de RMN et spectrométrie de masse.

Les propriétés thermiques des composés **8** et **9** ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (*cf.* annexe A) et sont reportées sur la Figure 2.17. L'identification du type de phase mésomorphe a été effectuée par diffraction 61 des rayons X aux petits angles (SAXS, *cf.* annexe A) et par microscopie optique entre polariseurs croisés (POM, *cf.* annexe A).

Composé	Transition de phase							
8	G	2	S _{A2}	176	lso			
9	G	46	S_{A2}	97	S_{Ad}	109	lso	

Figure 2.17. Températures de transition de phases (en °C) déterminées par DSC (5°C.min⁻¹).

Comme attendu, le fragment mésogène **8** présente une mésophase smectique (S_{A2}, mésophase smectique A bicouche) sur une grande plage de températures.

Le macrocycle-CL **9** présente également des mésophases smectiques stables : la transition phase vitreuse \rightarrow phase smectique a lieu à 46°C et la transition vers le liquide isotrope est observée à 109°C. Deux phases smectiques sont formées : une A₂ (bicouche) et une A_d (monocouche, il y a interdigitation des molécules). Les textures et les diffractogrammes de ces deux mésophases sont réunies sur la Figure 2.18.



Figure 2.18. a) texture (POM) à 107°C et b) diffractogramme (SAXS) à 107°C de la mésophase S_{Ad} du composé **9** ; c) texture (POM) à 88°C et d) diffractogramme (SAXS) à 65°C de la mésophase S_{A2} du composé **9**.

Les phases smectiques formées (déduites grâce aux textures et aux diffractogrammes) par le composé **9** sont représentées schématiquement sur la Figure 2.19. : la phase S_{A2} est une double couche, quant à la phase S_{Ad} , c'est une simple couche due à l'interdigitation des macrocycles.



Figure 2.19. Schéma de la structure des mésophases S_{A2} et S_{Ad} formées par le composé 9.

IV.2. Les [2]caténanes

La préparation des [2]caténanes-CL est décrite sur la Figure 2.20. Le [2]caténane libre **10** a été obtenu par double estérification de **8** par le [2]caténane **7** dans les mêmes conditions que précédemment, avec un rendement de 75%.

Le composé ainsi préparé a été mis en présence d'une quantité stœchiométrique de $Cu(CH_3CN)_4PF_6$. Ceci a abouti à la métallation quantitative pour donner le [2]caténane-CL de Cu(I) **11.PF**₆.

Les produits ont été caractérisés par spectroscopie de RMN et spectrométrie de masse.



Figure 2.20. Schéma de préparation des [2]caténanes-CL 10 et 11.PF₆.

Les propriétés thermiques des composés **10** et **11.PF**₆ ont été déterminées par DSC et sont reportées sur la Figure 2.21. L'identification du type de phase mésomorphe a été effectuée par SAXS et POM.

Composé	Transition de phase							
10	G	69	Sx	83	SA	117	lso	
11.PF ₆	G	68	S _A	147	lso			

Figure 2.21. Températures de transition de phases (en °C) déterminées par DSC (5°C.min⁻¹) pour les composés **10** et **11.PF**₆.

Le [2]caténane non métallé **10** présente à peu près la même température de transition de phase vitreuse \rightarrow mésophase smectique que le complexe de Cu(I) correspondant **11.PF**₆. Par contre, la température de transition de phase smectique \rightarrow liquide isotrope de l'espèce métallée est plus élevée de 30°C : la formation du complexe de Cu(I) conduit à la stabilisation thermique de la mésophase. Ceci peut être expliqué par le fait que la complexation augmente la rigidité de la partie centrale de la molécule, et stabilise la structure par des interactions ioniques.

Les textures et les diffractogrammes correspondants aux différentes mésophases sont présentés sur la Figure 2.22.



Figure 2.22. Textures observées au POM : a) alignement homéotrope de **10** après refroidissement lent ; b) texture en éventail de **11.PF**₆ non-aligné après refroidissement rapide ; c) alignement homéotrope de **11.PF**₆ après refroidissement lent ; diffractogrammes (SAXS) : d) de **10** e) de **11.PF**₆.

Les thermogrammes sont présentés ci-dessous, Figure 2.23.



Figure 2.23. Thermogrammes DSC a) composé 10 ; b) composé 11.PF₆.

Ces différentes analyses nous conduisent aux déductions suivantes :

- le [2]caténane-CL non métallé **10** est dans une conformation étendue au sein de la mésophase S_A et la distance entre les couches est de 78,7 Å. Entre la phase vitreuse et la mésophase smectique A, une phase ordonnée smectique non identifiée est observée. Cette dernière est très visqueuse et résulte probablement des différentes conformations possibles de la partie caténane centrale (le diffractogramme n'est pas différent de celui de la phase smectique A).

- le [2]caténane-CL de Cu(I) **11.PF**₆ ne présente qu'un type de mésophase smectique (S_A) très bien définie et la distance entre les couches est également de 78,7 Å : grâce au cuivre, les macrocycles ne sont plus libres de bouger l'un par rapport à l'autre, la conformation est bloquée.

Nous avons vu précédemment qu'en solution le [2]caténane de Cu(I) **6.PF**₆ et le [2]caténane non métallé **7** ne présentaient pas la même conformation (cf. partie III.4. Caractérisation des caténanes) : alors que l'espèce métallée voit la conformation des anneaux bloquée par le métal de transition, le composé non métallé dispose d'une certaine liberté. Lorsque des fragments mésogènes sont greffés au [2]caténane libre ou complexé pour générer les molécules **10** et **11.PF**₆, des phases smectiques ayant la même épaisseur de couches (78,7 Å) sont observées : ceci semble indiquer que l'arrangement est contrôlé par les fragments mésogènes : une différence de conformation due à la présence ou non de Cu(I) n'a apparemment pas d'influence sur l'organisation de la structure en couches (Figure 2.24.).



Figure 2.24. Représentation schématique de l'arrangement en phase smectique pour les composés **10** et **11.PF**₆.

V. CONCLUSION

Nous sommes parvenus à organiser des composés de topologie non triviale à l'échelle du nanomètre en utilisant les propriétés d'arrangement des cristaux liquides.

Nous avons également synthétisé un macrocycle-CL, ce qui a permis de démontrer que la caténation peut être utilisée comme un nouvel outil afin d'induire un changement de comportement thermique : une mésophase smectique est obtenue dans le cas du macrocycle-CL comme dans le cas des [2]caténanes-CL, mésophase qui montre une plus grande stabilité thermique en ce qui concerne les [2]caténanes par rapport au macrocycle.

Pour la première fois, des effets topologiques, induits par une molécule entrelacée, ont été montrés pour une phase mésomorphe : entre le macrocycle et les [2]caténanes, il n'y a pas seulement une différence de stabilité thermique, mais aussi une différence dans la structure de la mésophase (S_{A2} / S_{Ad} ou S_A, avec des distances entre les couches qui sont différentes).

Ces résultats sont prometteurs en ce qui concerne la maîtrise de l'ordre positionnel des machines moléculaires, et aussi bien en ce qui concerne l'utilisation de machines moléculaires dans le but de contrôler le comportement d'une mésophase.

Parallèlement à la collaboration avec notre groupe, l'équipe du Pr. Kato a travaillé avec le groupe du Pr. Stoddart dans le but de préparer un [2]rotaxane-CL ^[78] (Figure 2.25.). Les fragments mésogènes utilisés sont les mêmes que pour notre système et le [2]rotaxane est bistable. Ce dernier est basé sur le cyclobis(paraquat*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) qui interagit plus fortement avec un tétrathiafulvalène (TTF) plutôt qu'avec une unité 1,5-dioxynaphtalène (DNP) moins riche en électrons π . Le [2]rotaxane-CL bistable présente une mésophase S_A stable entre 10°C et 150°C et la distance entre les couches montre que la molécule se place dans une conformation étendue. Lorsque le TTF est oxydé, l'unité CBPQT⁴⁺ vient se placer autour de la partie DNP : les propriétés de la mésophase ne sont pas modifiées. Ils ont ainsi réussi à préparer un [2]rotaxane-CL bistable.



Figure 2.25. Schéma de la mésophase smectique obtenue avec le [2]rotaxane-CL bistable.

VI. UN [2]CATÉNANE DE Cu(I) FONCTIONNALISÉ PAR DES CARBOXYLATES : ESSAI DE FORMATION D'UN RÉSEAU UNIDIMENSIONNEL

VI.1. Présentation du projet

Ce travail a été effectué en collaboration avec Pierre DeChambenoit, thésard au laboratoire du Pr. Hosseini, à Strasbourg. La formation de réseaux 1D par formation de liaisons H basés sur des dicarboxylates a été démontrée en utilisant notamment des dications bisamidinium ^{[79]-[80]} (Figure 2.26.).



Figure 2.26. Modèle de formation de réseau 1D entre un dicarboxylate et un bisamidinium.

Les dications bisamidinium sont intéressants pour former des réseaux 1D par liaisons H avec assistance de la charge : ce sont des tétra-donneurs de liaisons H. De plus, en modulant la distance entre les hydrogènes acides, la reconnaissance des dicarboxylates peut se faire de manière dihapto. Les molécules utilisées dans cette collaboration (représentées sur la Figure 2.27.) sont :

- un [2]caténane de Cu(I) portant 2 fonctions carboxylate

- un bisamidinium.



Figure 2.27. Bisamidinium (à gauche) et [2]caténane de Cu(I) (à droite) utilisés pour former des réseaux 1D par liaisons H.

Le [2]caténane métallé devrait former un réseau 1D avec le bisamidinium étant donné que les carboxylates sont théoriquement disposés de part et d'autre du complexe central. Si un tel réseau est observé, en mélangeant le [2]caténane démétallé et le donneur de liaisons H, nous pourrions peut-être observer une induction dans la conformation des anneaux du [2]caténane grâce à la formation du réseau 1D : il se pourrait que le composé démétallé présente alors la même conformation que l'espèce métallé, à l'intérieur du réseau.

VI.2. Synthèse du [2]caténane cible

Le [2]caténane cible est similaire à celui préparé précédemment, pour la collaboration franco-japonaise.

Le même fil moléculaire ditosylé **2** a été utilisé. Il nous a simplement fallu préparer un diphénol différent de celui utilisé pour former le macrocycle m-31 **4** : à la place d'un alcool benzylique, nous avons besoin d'un acide carboxylique protégé (Figure 2.28.).



Figure 2.28. Schéma de synthèse du macrocycle acide carboxylique.

La molécule **12** a été préparée quantitativement à partir de l'acide 3,5dihydroxybenzoïque commercial en solution dans le méthanol, en présence de SOCl₂. La macrocyclisation a été effectuée dans des conditions classiques de haute dilution et le macrocycle **13** a été obtenu avec un bon rendement de 63% ^[70]. C'est ce macrocycle qui sera utilisé pour l'enfilage, mais la fonction ester a quand même été hydrolysée en milieu basique pour conduire à la formation quantitative du macrocycle fonctionnalisé par un acide carboxylique **14** dont nous avons pu obtenir une structure cristallographique (Figure 2.29.).



Figure 2.29. Structure cristallographique du macrocycle acide carboxylique **14**, l'image de droite montre l'arrangement.

Les cristaux ont été obtenus par Pierre Dechambenoit, la structure a été résolue par Nathalie Kyritsakas-Gruber (membres de l'équipe du Pr. Hosseini, Strasbourg). La molécule correspond bien à un anneau à 31 atomes, il est en forme de cuvette. A l'intérieur de la maille, les macrocycles se disposent tête-bêche.

Les étapes suivantes, pour l'obtention du [2]caténane cible, sont l'enfilage au Cu(I), la macrocyclisation et enfin l'hydrolyse (Figure 2.30.).



Figure 2.30. Schéma de préparation du [2]caténane de Cu(I) cible K2.17.PF6.

Les deux premières étapes ont été réalisées de la même manière que pour la formation du [2]caténane de Cu(I) fonctionnalisé par des alcools benzyliques. L'enfilage du fil moléculaire chélatant 2 à travers l'anneau 13 en utilisant l'effet de matrice du cuivre (I) a permis d'obtenir le pré-caténane $15.PF_6$ de manière quantitative. La macrocyclisation a conduit à la formation du [2]caténane de Cu(I) $16.PF_6$ avec un rendement de 30%. La dernière étape consistait donc en l'hydrolyse de la fonction ester en carboxylate : le composé $K_2.17.PF_6$ a été préparé à partir de $16.PF_6$ avec 97% de rendement.

Le [2]caténane de Cu(I) fonctionnalisé par des carboxylates a été caractérisé par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse, mesure du point de fusion (269°C)

et diffraction des rayons X (Figure 2.31.). Les cristaux ont été obtenus par Pierre Dechambenoit, la structure a été résolue par Nathalie Kyritsakas-Gruber.



Figure 2.31. Structure RX du composé K₂.17.PF₆.

Chaque macrocycle présente toujours une forme de cuvette. Les phényles sont quasiment perpendiculaires à la phénanthroline adjacente et parallèles à celle de l'autre anneau. Ainsi, les deux phénanthrolines autour du Cu(I) se retrouvent perpendiculaires : le centre métallique présente une géométrie pseudo-tétraédrique. Nous pouvons voir que le Cu(I) est extrêmement bien protégé par les chélates 2,9-diphenyl-1,10-phénanthroline, ce qui explique la grande stabilité du complexe.

VI.3. Essai de formation de réseau 1D



Figure 2.32. Structure RX du mélange de K_2 .17.PF₆ et du bisamidinium.
Malheureusement, le [2]caténane de Cu(I) portant deux fonctions carboxylate **17** et le bisamidinium ont cristallisé en formant des entités discrètes (Figure 2.32.), le réseau 1D n'a pas été observé. Bien que les liaisons H soient directionnelles, dans notre cas des interactions ioniques, qui le sont beaucoup moins, entrent en jeu et prennent le dessus. Les molécules ne sont pas du tout disposées de manière à créer des liaisons H entre elles et sont trop éloignées les unes des autres (peut-être la conséquence de la charge positive du cation métallique qui induit un éloignement des bisamidinium eux aussi chargés positivement). Ceci peut être une explication de la non formation du réseau 1D espéré.

VI.4. Conclusion

Nous ne sommes pas parvenus à former de réseau unidimensionnel par des liaisons H entre le [2]caténane de Cu(I) $K_{2.}$ 17.PF₆ et le bisamidinium du laboratoire du Pr. Hosseini.

L'échec étant peut-être dû à un problème de charges (interactions ioniques répulsives entre le Cu(I) et le bisamidinium), la formation d'un réseau unidimensionnel par liaisons H serait peut-être envisageable en utilisant l'homologue démétallé du composé $K_2.17.PF_6$.

CHAPITRE 3 :

DES [3], [4] et [5]PSEUDO-ROTAXANES EN ÉQUILIBRE

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'équilibre existant entre un trimère et un tétramère de pseudo-rotaxanes lorsque le cation métallique utilisé est le Cu(I) ou l'Ag(I), et entre un trimère, un tétramère et un pentamère de pseudo-rotaxanes lorsque M = Zn(II). Ces études thermodynamiques ont été menées en faisant varier la concentration des solutions de complexes ainsi que la température, et en changeant de contre-anion (uniquement pour les complexes de Cu(I)).

I. LES ASSEMBLAGES BIDIMENSIONNELS TRIANGULAIRES ET CARRÉS EN ÉQUILIBRE

Il existe assez peu d'exemples d'assemblages bidimensionnels carrés et triangulaires en équilibre l'un avec l'autre ^[81]. Nous allons présenter, dans cette introduction, quelques exemples de la littérature puis nous présenterons le projet qui est la continuité du travail effectué au laboratoire par T. Kraus.

I.1. Un carré en équilibre avec un triangle : utilisation du Pd(II) comme sommet

I.1.a. Le système de M. Fujita^[82]

Le groupe de M. Fujita a démontré en 1996 que l'auto-assemblage de complexes de Pd(II) présentant un angle de 90° entre des ligands linéaires et relativement rigides conduisait à la formation de mélanges de carrés et de triangles en équilibre. Ils ont montré que, bien que l'auto-assemblage de [Pd(en)(ONO₂)₂] avec une 4,4'-bipyridine conduise à la formation exclusive du carré [{Pd(en)(μ -4,4'-bipy)}]₄](NO₃)₈, l'utilisation de ligands py-X-py plus longs et plus souples (py = 4-pyridyl, X = CH=CH, C \equiv C, *p*-C₆H₄) conduit à des mélanges de carrés et de triangles triangles en équilibre : conformément au principe de Le Châtelier, les métallacycles trinucléaires sont favorisés à concentration faible. Ils ont également établi qu'en

remplaçant le groupement éthylènediamine par une 2,2'-bipyridine, un mélange est également obtenu, même avec un ligand court comme la 4,4'-bipyridine (Figure 3.1.).



Figure 3.1. Carrés et triangles en équilibre en utilisant a) du palladium (II) éthylènediamine et un ligand souple, X = CH=CH, C $\equiv C$, *p*-C₆H₄ b) du palladium (II) 2,2'-bipyridine et un ligand rigide.

I.1.b. Le système de P. S. Mukherjee ^[83]

L'équipe de P. S. Mukherjee a effectué des réactions de coordination du palladium (II) avec un ligand non symétrique, l'isonicotinate. Ils ont utilisé deux sources différentes de Pd(II) carré plan avec une géométrie de coordination de 90°, notées *cis*-(LL)Pd(X)₂: LL = 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf) et X =

 $CF_3SO_3^-$ dans un cas, LL = N,N,N',N'-tetraméthyléthane-1,2-diamine (tmen) et X = NO_3^- dans l'autre cas (Figure 3.2.).



Figure 3.2. Auto-assemblage de carrés et triangles moléculaires en équilibre à partir d'un ligand isonicotinate et de Pd(II) *cis*-protégé.

Bien que l'utilisation d'un ligand non symétrique devrait conduire à beaucoup de possibilités de formation de triangles et carrés, seul un mélange de composés symétriques a été obtenu dans les deux cas. Ils ont pu démontrer par spectroscopie de RMN que l'équilibre était déplacé en faveur de l'espèce triangulaire (favorisée du point de vue de l'entropie) lors d'une augmentation de température. Ils ont également montré que l'équilibre se déplaçait vers la formation de l'espèce carrée lors d'une augmentation de la concentration des solutions et lors d'une diminution de la température, ce qui est en accord avec le principe de Le Châtelier. Ils ont réussi à déplacer totalement l'équilibre vers la formation de l'espèce carrée dans les deux cas, par cristallisation.

I.2. Un carré en équilibre avec un triangle : utilisation de Zn(II), génération d'espèces chirales ^[84]

L'équipe de A. von Zelewsky a démontré la formation d'un complexe carré chiral en équilibre avec un complexe triangulaire chiral. Pour que les espèces formées soient chirales, ils ont utilisé un ligand contenant deux sites chélatants terpyridine. Ces sites sont construits à partir d'un noyau pyrazine commun de sorte que les métaux soient coordinés de part et d'autre de la bis-terpyridine (ligand rigide dans le but de favoriser l'espèce carrée). Un cation métallique préférant une géométrie de coordination octaédrique est utilisé (Figure 3.3.).



Figure 3.3. Formation d'un carré en équilibre avec un triangle par complexation du Zn(II) par un ligand diterpyridine.

Par des études de spectroscopie de RMN et de spectrométrie de masse, ils ont pu établir que la proportion des deux espèces variait en fonction de la concentration (à concentration élevée, le carré est majoritaire et à concentration faible, le triangle est majoritaire) et de la température (pour une concentration donnée, la proportion en trimère augmente avec l'augmentation de la température).

I.3. Triangles et carrés dans notre laboratoire

I.3.a. Complexes de Cu(II) et de Zn(II) basés sur des ligands phénanthroline et terpyridine ^[48]

Au laboratoire, Benoît Champin est parvenu à préparer un pseudo-rotaxane de Cu(II) triangulaire ^[48]. L'objectif de départ était de former des complexes carrés. Pour cela, il a synthétisé un ligand comportant une terpyridine macrocyclique liée à un axe contenant une phénanthroline : le chélate de l'anneau a été placé à la jonction de l'axe et du macrocycle permettant ainsi des axes de coordination

orthogonaux. L'espaceur entre les deux chélates est un phényle dans le but d'obtenir une structure aussi rigide que possible. La formation d'un carré devait être favorisée par l'ajout d'un cation métallique (Figure 3.4.).



Figure 3.4. Design du ligand comportant deux chélates dont les axes de coordination sont orthogonaux, la sphère bleue représente un cation métallique pentacoordiné.

B. Champin a mis en réaction ce ligand avec un sel de cuivre (II) $(Cu(BF_4)_2)$ dans un mélange d'acétonitrile et de dichlorométhane : de manière surprenante, les deux espèces obtenues (Figure 3.5.) sont un dimère et un trimère de pseudo-rotaxanes (caractérisés par spectrométrie de masse). L'entropie semble être le facteur prépondérant pour cette réaction.



Figure 3.5. Formation d'un dimère et d'un trimère de pseudo-rotaxanes en utilisant le Cu(II) comme template.

Une réaction d'enfilage au zinc (II) a également été réalisée : un seul produit a été obtenu, l'espèce dimérique.

Le zinc (II) présente moins de contraintes stéréoélectroniques que le cuivre (II) puisque c'est un cation d¹⁰ : ceci pourrait expliquer en partie pourquoi l'espèce la plus déformée est obtenue dans le cas du Zn(II), en plus du facteur entropique.

Ainsi, un ligand qui permettrait d'obtenir une espèce tétramérique serait un ligand encore plus rigide.

I.3.b. Complexes de Cu(I) basés sur des ligands phénanthroline

Au laboratoire, Tomas Kraus ^[85] a préparé un ligand adapté à la formation d'espèces tétramériques (Figure 3.6.):

- le ligand comporte deux chélates bidentates (deux phénanthrolines) avec des axes de coordination perpendiculaires

- les positions 2 et 9 des 1,10-phénanthrolines sont substituées afin de former des complexes de cuivre (I) stables

- la jonction entre le macrocycle et l'axe est rigide.



Figure 3.6. Ligand synthétisé par Tomas Kraus.

L'addition de Cu(I) sur une suspension du ligand dans l'acétonitrile a conduit à la formation d'un mélange de complexes. Des expériences de spectroscopie de RMN et de spectrométrie de masse ont permis de déterminer la composition du mélange obtenu : un trimère et un tétramère de pseudo-rotaxanes ont été formés. Tomas

Kraus a remarqué que la proportion des deux espèces variait en fonction de la concentration des solutions : il a donc préparé des solutions de concentrations différentes dans l'acétonitrile et s'est basé sur l'intensité du signal en RMN ¹H du substituant -OMe pour déterminer la proportion des deux espèces (Figure 3.7.).



Figure 3.7. Études de RMN ¹H démontrant la dépendance à la concentration du rapport trimère/tétramère ; la sonde utilisée est le signal du méthyle du groupement anisyle.

A concentration élevée $(5x10^{-3} \text{ M})$, le tétramère est le produit majoritaire (ratio trimère/tétramère = 27:73) et en solution diluée, le trimère devient majoritaire (58:42). Les réarrangements sont très lents puisqu'il faut attendre plusieurs jours pour que le système atteigne l'équilibre.

Tomas Kraus a ainsi prouvé que l'espèce tétramérique est en équilibre avec l'espèce trimérique et que la dilution dans l'acétonitrile peut déplacer l'équilibre.

I.4. Le projet

Le travail décrit dans ce chapitre est la suite du projet de Tomas Kraus.

Il s'agit dans un premier temps d'étudier la thermodynamique et la cinétique de l'équilibre existant entre le [3]pseudo-rotaxane de Cu(I) et le [4]pseudo-rotaxane de Cu(I). Pour cela :

- le ligand doit être synthétisé à nouveau

 des études plus poussées en spectroscopie de RMN (expériences de température variable, DOSY) doivent être réalisées afin d'accéder aux paramètres thermodynamiques de l'équilibre.

Il s'agit dans un second temps d'étudier l'influence sur l'équilibre :

- du contre-anion pour les complexes de Cu(I)

- du cation métallique : Ag(I), Zn(II).

Nous verrons que le comportement de l'équilibre entre les deux espèces formées est similaire entre le Cu(I) et l'Ag(I), et qu'il est très différent dans le cas du Zn(II).

II. SYNTHÈSE DU LIGAND

La stratégie générale de la préparation du ligand (décrite sur la Figure 3.8.) consiste :

- en la synthèse d'une 1,10-phénanthroline dissymétrisée en positions 3 et 8 (la position 8 doit être fonctionnalisée par un aldéhyde) et substituée en positions 2 et 9 par des méthyles (stabilisation des complexes)

- en la condensation entre cette phénanthroline et un macrocycle contenant une phénanthroline portant une dicétone : le macrocycle (nommé m-30 dione) a été synthétisé au laboratoire par Julien Frey ^[86].



Figure 3.8. Précurseurs nécessaires à l'obtention du ligand.

II.1. Préparation de la phénanthroline dissymétrique

La phénanthroline dissymétrique a été préparée à l'aide de deux couplages de Suzuki successifs à partir de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline.

Le premier couplage de Suzuki a été effectué entre la 3,8-dibromo-1,10phénanthroline **20** et l'acide boronique du *para*-benzaldéhyde protégé **19** (Figure 3.9.).



Figure 3.9. Schéma de synthèse de la phénanthroline portant la fonction benzaldéhyde protégée 21.

Le dérivé **20** a été synthétisé selon les conditions classiques utilisées au laboratoire ^{[87],[88]}: à une solution de 1,10-phénanthroline dans le 1-chlorobutane sont ajoutés S_2Cl_2 et Br_2 , le mélange est chauffé à reflux toute la nuit. La purification du brut est assez délicate étant donné qu'il faut séparer quatre dérivés bromés correspondant à la bromation de la 1,10-phénanthroline de départ aux

positions 3,8 / 5,6 / 3,5 / 3,5,6 : l'utilisation d'un appareil de flash chromatographie a facilité la purification, mais plusieurs conditions d'élution successives ont tout de même été nécessaires. L'acide boronique **19** a été préparé à partir du dérivé bromé correspondant **18** (la fonction aldéhyde a été protégée au préalable par le néopentylglycol en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique catalytique ^[89]). A 15 min d'intervalle ont été ajoutés 1,3 équivalent de *n*BuLi et 2 équivalents de B(OMe)₃ à une solution dégazée de **18** dans le THF à -78°C. Après destruction du *n*BuLi restant par addition d'eau et hydrolyse acide, l'acide boronique **19** a été obtenu quantitativement.

Le couplage de Suzuki ^{[90],[91]} entre les composés **20** et **19** est un couplage statistique : les proportions de produits à la fin de la réaction devraient être de 50% de **21**, 25% de phénanthroline portant deux benzaldéhydes protégés (en positions 3 et 8) et 25% de phénanthroline de départ **20**. Comme le produit de dicouplage ne nous intéresse pas et que la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline est une molécule de départ délicate à obtenir (mauvais rendement, purification difficile), nous avons choisi d'utiliser un défaut d'acide boronique **19** (0,9 équivalent) afin de minimiser la formation de produit dicouplé et de récupérer plus de réactif **20** : nous avons ainsi pu former 46% de **21** et isoler 41% de **20**. Les 13% restant sont constitués du dérivé disubstitué.

Le deuxième couplage de Suzuki a été effectué entre la molécule **21** et l'acide boronique 4-méthoxyphényl commercial. Après une double méthylation des positions 2 et 9 de la phénanthroline du composé **22** et déprotection de l'aldéhyde benzylique, la phénanthroline dissymétrique désirée **24** a été obtenue (Figure 3.10.).

Lors de ce deuxième couplage de Suzuki, un léger excès d'acide boronique a pu être utilisé puisque théoriquement un seul composé est susceptible de se former : en appliquant des conditions classiques ($Pd(PPh_3)_4$ catalytique, Na_2CO_3 , toluène), le composé **22** a été obtenu avec un rendement de 82%.

La méthylation des positions 2 et 9 de la phénanthroline est une réaction délicate qui se fait en deux étapes ^[88]: deux monométhylations. Le composé **22** est dissout dans le toluène et 4 équivalents de méthyl-lithium sont ajoutés très lentement à froid (entre 0°C et 5°C, la solution se colore en rouge sang). Après quelques

heures, l'excès de MeLi est hydrolysé (la solution devient jaune citron) et le cycle pyridinique substitué de la phénanthroline est réaromatisé en utilisant du dioxyde de manganèse. Le mélange de produits monométhylés est ensuite soumis à une deuxième méthylation dans les mêmes conditions que précédemment : la molécule diméthylée **23** est obtenue avec un rendement de 64%. Finalement, l'aldéhyde benzylique est déprotégé en milieu acide aqueux dans le dioxane ce qui a conduit à la formation de la phénanthroline dissymétrique cible **24**.



Figure 3.10. Préparation de la phénanthroline dissymétrique 24 à partir du composé 21.

La phénanthroline dissymétrique tétrasubstituée **24** a été obtenue en 5 étapes à partir de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline **20** avec un rendement global de 19%.

II.2. La réaction de condensation

La réaction de condensation entre l'aldéhyde de la phénanthroline **24** et le m-30 dione préparé au laboratoire par Julien Frey (Figure 3.11.) est effectuée en présence d'un excès d'acétate d'ammonium (séché par sublimation), en suspension dans l'éthanol (préalablement distillé) à reflux. Dans ces conditions, la condensation se fait par formation d'un oxazole ^[92], le rendement obtenu est de 64%.



Figure 3.11. Conditions utilisées pour la réaction de condensation.

III. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PSEUDO-ROTAXANES DE Cu(I) ET D'Ag(I)

III.1. Conditions expérimentales pour former les pseudo-rotaxanes

Le travail de Tomas Kraus a démontré la formation de deux espèces lors de la réaction de complexation entre le ligand **25** et le $Cu(CH_3CN)_4PF_6$: une espèce trimérique en équilibre dans l'acétonitrile avec son homologue tétramérique. Il s'agit d'étudier les aspects cinétique et thermodynamique de cet équilibre. Nous allons

également mener ces études physico-chimiques pour les complexes formés par la mise en réaction du ligand **25** et d'un sel d'Ag(I) (Figure 3.12.).



Figure 3.12. Formation quantitative de pseudo-rotaxanes cycliques, un trimère en équilibre avec un tétramère : i) Cu(CH₃CN)₄.PF₆, CD₃CN, T.A. ii) Ag(OTf), CD₃CN, T.A.

Les pseudo-rotaxanes de Cu(I) et d'Ag(I) ont été préparés en utilisant les mêmes conditions expérimentales : l'addition d'une quantité équimolaire de sel métallique dans l'acétonitrile deutéré à une suspension de ligand **25** dans le même solvant (concentration totale en ligand = 10⁻² M) a conduit la formation rapide d'une solution limpide de couleur rouge pour les complexes de Cu(I) et de couleur jaune pour les complexes d'Ag(I). Des solutions de concentrations 10⁻² M à 10⁻⁴ M ont été préparées à partir de la solution-mère et étudiées en spectroscopie de RMN du ¹H, DOSY et spectrométrie de masse (ES-MS).

III.2. Les complexes de Cu(I)

III.2.a. Caractérisation des espèces formées

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (ES-MS) nous a permis de confirmer la formation de deux espèces (Figure 3.13.), un trimère de pseudo-rotaxane ($26t^{3+}$) et un tétramère de pseudo-rotaxane ($26T^{4+}$).



Figure 3.13. Spectre de masse d'une solution à 10^{-3} M des complexes de Cu(I) formés dans CH₃CN a) spectre expérimental ; b) simulation pour **26T⁴⁺** ; c) simulation pour **26t³⁺**.

Le spectre de masse de la solution de concentration 10⁻³ M dans l'acétonitrile montre clairement la superposition de deux profils isotopiques vers 1059 D :

 - un profil présentant un écart isotopique de 0,25 : l'espèce est tétrachargée, le profil correspond à l'espèce 26T⁴⁺

- un profil présentant un écart isotopique de 0,33 : l'espèce est trichargée, le profil correspond à l'espèce **26t³⁺**.

Spectroscopie de RMN : expérience de DOSY

Une expérience de DOSY (500 MHz, CD₃CN) nous a confirmé la présence des deux espèces. Celle-ci nous a également permis d'attribuer à l'une ou l'autre

espèce le signal correspondant au méthyle du groupement anisyle : le signal le plus déblindé appartient au trimère et le plus blindé appartient au tétramère (Figure 3.14.).



Figure 3.14. DOSY dans CD₃CN a) spectre complet; b) zoom sur les signaux des méthyles du groupement anisyle.

Le coefficient de diffusion du [3]pseudo-rotaxane de Cu(I) ($26t^{3+}.3PF_6^{-}$) vaut 380 μ m²/s dans les conditions de l'expérience. Il est logiquement plus élevé que celui du [4]pseudo-rotaxane de Cu(I) ($26T^{4+}.4PF_6^{-}$) qui est de 320 μ m²/s puisque plus le volume d'une espèce est petit, plus cette espèce diffuse vite (et inversement).

Les expériences de DOSY sont un outil efficace et fiable pour l'identification d'espèces en solution (cela a d'ailleurs été démontré par le groupe hongrois de G. Besenyei ^[93]) : l'attribution sans ambiguïté du signal du méthyle de l'anisyle est importante pour la caractérisation complète du trimère et du tétramère par spectroscopie de RMN.

Spectroscopie de RMN : attribution des signaux en RMN du ¹H

Des expériences de COSY et ROESY à haute température (pour améliorer la résolution) sur un spectromètre 500 MHz sur un échantillon à C = 10^{-2} M dans CD₃CN, ont permis d'attribuer sans ambiguïté les signaux obtenus en RMN du ¹H 1D (Figure 3.15a. et 3.15b.).



Figure 3.15a. Expérience de ROESY (500 MHz, 346K, C= 10^{-2} M, CD₃CN, zoom entre 2 et 8ppm) du mélange $26t^{3+}.3PF_6^-$ et $26T^{4+}.4PF_6^-$, les attributions en noir correspondent aux superpositions des signaux des deux espèces.



Figure 3.15b. Trois parties du spectre RMN ¹H (500 MHz, 346K, C= 10^{-2} M, CD₃CN) du mélange **26t**³⁺**.3PF**₆⁻ et **26T**⁴⁺**.4PF**₆⁻

III.2.b. Stéréochimie des complexes

Les études effectuées en RMN ¹H ont pointé un fait important : la complexité des signaux des protons proches du cation métallique, ce qui nous a amené à réfléchir sur la stéréochimie des complexes (réflexion amorcée par Tomas Kraus).

Le ligand est achiral car il y a libre rotation de l'anneau par rapport à l'axe (Figure 3.16.a). Mais lorsque la réaction de coordination au Cu(I) est effectuée, cette libre rotation est bloquée. La phénanthroline de l'anneau d'un ligand peut former un complexe de Cu(I) avec la phénanthroline de l'axe d'un autre ligand suivant deux positions non équivalentes : l'azote de l'oxazole vers l'arrière (Figure 3.16.b), ou l'azote de l'oxazole vers l'avant (Figure 3.16.c). La formation du complexe entrelacé conduit ainsi à une chiralité : c'est ce que l'on nomme une chiralité topologique ^[94].



Figure 3.16. Explication de la chiralité topologique des pseudo-rotaxanes formés a) l'anneau peut tourner librement par rapport à l'axe ; après formation du complexe de Cu(I), l'azote de l'oxazole peut être b) dirigé vers l'arrière ou c) dirigé vers l'avant.

Ainsi, dans les pseudo-rotaxanes de Cu(I), chaque ligand peut-être orienté dans deux sens différents. Par analogie à la nomenclature des carbones asymétriques, chaque Cu(I) étant entouré de 4 liaisons de coordination, nous avons convenu que chaque centre métallique pouvait être R ou S.

En RMN du proton, seuls les signaux des diastéréoisomères sont non équivalents et ainsi différenciables (à condition que les signaux ne se superposent pas). Nous allons donc, pour le trimère ainsi que pour le tétramère, effectuer un décompte des signaux différents en RMN.

LE TRIMÈRE

3 cuivres asymétriques sont présents au sein de l'espèce trimérique (Figure 3.17.). Chacun des cuivres peut être R ou S (il existe $2^3 = 8$ stéréoisomères possibles) et les stéréoisomères obtenus par permutation circulaire sont équivalents.



Figure 3.17. Schématisation des centres stéréogènes au sein du trimère.

Décomptons les stéréoisomères possibles en commençant aléatoirement à partir de l'un des trois sommets qui peut être soit R, soit S :



(1) et (8) sont énantiomères

(2), (3) et (5) sont equivalents

(4), (7) et (6) sont equivalents

(2) et (4) sont énantiomères et leurs équivalents respectifs sont également énantiomères.

Nous aboutissons ainsi à seulement 2 types de diastéréoisomères : les espèces homochirales de type R,R,R (énantiomères (1) et (8)) diatéréoisomères des espèces

hétérochirales de type R,R,S (énantiomères (2) et (4) et leurs équivalents). Nous devrions alors observer en RMN:

- les signaux correspondant aux espèces homochirales comptant pour 25%
- les signaux correspondant aux espèces hétérochirales comptant pour 75%.

LE TÉTRAMÈRE

4 cuivres asymétriques sont présents au sein de l'espèce tétramérique (Figure 3.18.). Chacun des cuivres peut être R ou S (il existe $2^4 = 16$ stéréoisomères possibles). Les isomères obtenus par permutation circulaire sont équivalents.



Figure 3.18. Schématisation des centres stéréogènes au sein du tétramère.

Décomptons les stéréoisomères possibles en commençant aléatoirement à partir de l'un des quatre sommets qui peut être soit R, soit S :



(1) et (16) sont énantiomères

- (2), (3), (5) et (9) sont equivalents
- (15), (14), (12) et (8) sont equivalents

(2) et (15) sont énantiomères et leurs équivalents respectifs sont également énantiomères

- (4), (7), (10) et (13) sont equivalents
- (6) et (11) sont équivalents.

Nous aboutissons ainsi à seulement 4 diastéréoisomères en RMN correspondant :

- aux <u>espèces homochirales</u> de type <u>R,R,R,R</u> (les 2 énantiomères (1) et (16))
 comptant pour <u>12,5%</u>
- aux <u>espèces hétérochirales</u> de type <u>R,R,S,S</u> (les 4 équivalents (4), (7), (10) et (13)) comptant pour <u>25%</u>
- aux espèces <u>hétérochirales « alternées »</u> de type <u>R,S,R,S</u> (les 2 équivalents (6) et (11)) comptant pour <u>12,5%</u>
- aux espèces <u>hétérochirales</u> de type <u>R,R,R,S</u> (les 2 énantiomères (2) et (15) et les 3 paires d'énantiomères équivalents) comptant pour <u>50%</u>.

Ces analyses stéréochimiques nous ont permis de comprendre pourquoi les signaux en RMN ¹H sont complexes. Malheureusement, nous ne pouvons pas voir autant de signaux que de diastéréoisomères (les déplacements chimiques sont trop proches et les signaux des différents diastéréoisomères prennent la forme de massifs), ce qui ne nous a pas permis d'attribuer les diastéréoisomères.

III.2.c. Thermodynamique de l'équilibre

Les études thermodynamiques ont toutes été réalisées grâce au signal du méthyle du groupement anisyle qui, rappelons-le, présente un déplacement chimique caractéristique pour chacune des deux espèces présentes en solution.

Calcul de la constante de l'équilibre à température ambiante

Nous avons effectué un spectre RMN du ¹H à température ambiante pour cinq solutions préparées à partir de la solution-mère de concentration $C = 10^{-2}$ M dans l'acétonitrile. La variation de la proportion entre le trimère et le tétramère en fonction de la concentration (cohérente avec le principe de Le Châtelier, déterminée par l'intégration du signal du méthyle, Figure 3.19.) nous a permis de déterminer la constante K de l'équilibre :



Figure 3.19. Proportion trimère / tétramère dans l'acétonitrile deutéré à différentes concentrations et à température ambiante : cas des complexes de Cu(I).

Si x est le pourcentage de ligand **25** dans le tétramère, 1-x le pourcentage de ligand **25** dans le trimère et C la concentration totale de ce ligand, alors la constante d'équilibre K s'exprime de la manière suivante (car il n'y a plus de ligand libre) :

$$K = \frac{[t]^4}{[T]^3} = \frac{\{(1-x)C\}^4/3^4}{(xC)^3/4^3} = \frac{64C(1-x)^4}{81x^3}$$
(i)

L'expression ci-dessus peut-être écrite de manière à représenter l'équation de la droite « proportion tétramère / trimère = f(C) »:

$$\frac{x^3}{(1-x)^4} = \frac{64}{81K}C$$
(ii)

C'est ainsi que la valeur de K a été déterminée (Figure 3.20.), log K = $-4,45 \pm 0,30$:

$$\log K = -4,45 + -0,30$$

3 (tétramère) 4 (trimère)

Elle est comme attendu en faveur de la formation du tétramère.



Figure 3.20. Proportion tétramère / trimère en fonction de la concentration des solutions, cas des complexes de Cu(I).

Effet de la température sur l'équilibre

Une expérience de RMN du ¹H à température variable (en chauffant), à C = 10^{-2} M dans CD₃CN, nous a permis de déterminer les autres paramètres thermodynamiques : une modification de l'équilibre en faveur du trimère a été observée en chauffant. Les variations d'entropie, d'enthalpie et d'enthalpie libre ont été calculées grâce à l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G^{0} = -RT \ln K$$

et $\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T\Delta S^{0}$
donc $-R \ln K = \Delta H^{0} \cdot \frac{1}{T} - \Delta S^{0}$ (iii)

A chaque température T correspond une valeur de K_T (déterminée par l'équation (i)). Ainsi, en traçant –RInK en fonction de 1/T, la droite obtenue (équation (iii)) nous permet d'accéder directement à la variation d'enthalpie et à la variation d'entropie du système, la variation d'enthalpie libre peut ensuite en être déduite (Figure 3.21.).



Figure 3.21. Expérience de RMN ¹H à température variable (500 MHz, de 298K à 346K dans CD_3CN) : cas des complexes de Cu(I).

Les valeurs des différents paramètres sont :

$$\Delta H^0 = 54,5 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 1,1), \Delta S^0 = 100,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} (\pm 2,0)$$

 $\Delta G^0_{298} = 24,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ soit } 5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}, \Delta G^0_{346} = 19,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ soit } 4,7 \text{ kcal.mol}^{-1}.$

La variation d'enthalpie positive confirme un environnement plus contraint du Cu(I) au sein de l'espèce trimérique (la géométrie autour du Cu(I) dans le tétramère est plus proche du tétrahèdre), et une plus grande déformation du ligand. La variation d'entropie est logiquement positive puisqu'en augmentant la proportion de trimère le nombre d'entités en solution est plus élevé. Ces résultats nous mènent à penser que le facteur entropique détermine l'équilibre.

Des modèles des deux pseudo-rotaxanes ont été effectués par T. Kraus avec le logiciel Chem3D (Figure 3.22.) : ils montrent un environnement idéal autour du cation métallique dans le tétramère et une plus forte distorsion des ligands dans le trimère :

- dans le cas du [4]pseudo-rotaxane de Cu(I), carré de 15Å de côté (distance entre les cations métalliques): l'angle moyen $\widehat{N-Cu-N}$ vaut environ 110° (la géométrie

autour du Cu(I) est proche du tétraèdre parfait), les axes de coordination des phénanthrolines sont orthogonaux, la distorsion moyenne du squelette des ligand est d'environ 15°

- dans le cas du [3]pseudo-rotaxane de Cu(I), triangle isocèle de 14 Å de côté : l'angle moyen \widetilde{N} -Cu-N vaut 90° ou 120°, les axes de coordination des phénanthrolines sont orthogonaux, la distorsion moyenne du squelette des ligand est d'environ 25°.



Figure 3.22. Modèles Chem3D (et minimisation d'énergie MM2) du [4]pseudo-rotaxane de Cu(I) (à gauche) et du [3]pseudo-rotaxane de Cu(I) (à droite).

III.2.d. Cinétique de l'équilibre

Immédiatement après avoir effectué la réaction d'enfilage, la proportion trimère / tétramère était de 65 : 35 pour toutes les concentrations. Des spectres RMN ¹H ont été pris à intervalles de temps réguliers afin de pouvoir estimer la rapidité d'évolution de cette proportion. Pour les 4 solutions de concentrations appropriées pour une étude de RMN ¹H (de 10⁻² M à 5.10⁻⁴ M), nous avons pu remarquer une diminution de la proportion en trimère et une augmentation de la proportion de l'autre espèce (Figure 3.23.).



Figure 3.23. Evolution de la concentration en trimère.

En considèrent l'équilibre dans le sens suivant :

4 trimère - 3 tétramère

nous pouvons alors écrire la loi de vitesse suivante :

$$v = k[trim ere] = -\frac{1}{4} \frac{d[trim ere]}{dt}$$

(l'ordre est supposé de pseudo premier ordre)

Au temps de demi-vie $t_{1/2} = \frac{[trimère]_0}{[trimère]_{1/2}}$. Ainsi, à $t_{1/2}$, $k = \frac{1}{4t_{1/2}} \ln 2$.

Cette étude qualitative a permis de remarquer que le temps de demi-réaction pour que le système se trouve à l'équilibre est de l'ordre de l'heure pour les solutions les plus concentrées, de l'ordre du jour pour les plus diluées (détermination graphique du $t_{1/2}$) : le processus est donc lent (et certainement multiétapes : décoordination et réarrangement). Le produit cinétique serait le trimère et le produit thermodynamique serait un mélange de trimère et de tétramère, avec ce dernier majoritaire.

III.3. Les complexes d'Ag(I)

III.3.a. Caractérisation des espèces formées

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (ES-MS) nous a permis de confirmer la formation de deux espèces (Figure 3.24.), un trimère de pseudo-rotaxane ($27t^{3+}$) et un tétramère de pseudo-rotaxane ($27T^{4+}$).



Figure 3.24. Spectre de masse des complexes d'Ag(I) formés a) spectre expérimental vers 1100 D ; b) simulation pour **27t³⁺**; c) simulation pour **27T⁴⁺**; d) spectre expérimental vers 1520 D ; e) simulation pour **27T⁴⁺.OTf**.

Le spectre de masse montre la superposition de deux profils isotopiques vers 1104 D, dont un est majoritaire :

- un profil majoritaire présentant un écart isotopique de 0,33 : l'espèce est trichargée,
 le profil correspond à l'espèce 27t³⁺

- un profil minoritaire présentant un écart isotopique de 0,25 : l'espèce est tétrachargée, le profil correspond à l'espèce **27T**⁴⁺.

Un zoom a été effectué vers 1520 D pour confirmer la présence de **27T**⁴⁺ : le profil présente un écart isotopique de 0,33 (l'espèce est trichargée) et la comparaison avec une simulation montre qu'il s'agit du composé **27T**⁴⁺.**OTf**⁻.

Spectroscopie de RMN : expérience de DOSY

Une expérience de DOSY (500 MHz, CD_3CN) nous a permis de confirmer la présence des deux espèces (Figure 3.25.).



Figure 3.25. DOSY dans CD₃CN a) spectre complet; b) zoom sur les signaux du méthyle des groupements anisyles.

Celle-ci nous a également permis de vérifier, au niveau du déplacement chimique du signal du méthyle du groupement anisyle, que le signal le plus déblindé appartient au trimère et que le plus blindé appartient au tétramère (l'ordre est le même que pour les complexes de Cu(I)).

Les valeurs des coefficients de diffusion sont à nouveau cohérentes avec la taille des espèces : le coefficient de diffusion du [3]pseudo-rotaxane d'Ag(I) ($27t^{3+}.3OTf^{-}$) vaut 390 μ m²/s et celui du [4]pseudo-rotaxane d'Ag(I) ($27T^{4+}.4OTf^{-}$) vaut 330 μ m²/s.

Spectroscopie de RMN : attribution des signaux en RMN du ¹H

Des expériences de COSY et ROESY (*cf.* partie expérimentale) à haute température (pour améliorer la résolution) sur un spectromètre 500 MHz à une concentration de 5.10^{-3} M dans CD₃CN ont permis d'attribuer sans ambiguïté les signaux obtenus en RMN du ¹H 1D (Figure 3.26.).



Figure 3.26. Spectre RMN ¹H (500MHz, 346K, C=5.10⁻³M, CD₃CN) du mélange $27t^{3+}.30Tf$ et $27T^{4+}.40Tf$.

Par rapport au spectre RMN ¹H du mélange de complexes de Cu(I), l'enchaînement des protons des complexes d'argent (I) au sein d'une même espèce est identique. Les déplacements chimiques sont différents uniquement dans quelques cas (notons δ (proton x)_{Ag} - δ (proton x)_{Cu} = $\Delta\delta$ (proton x)):

- Δδ(7) vaut environ +0,3 ppm dans le cas du trimère et +0,15 ppm pour le tétramère, le proton 4 montre un effet du cation seulement pour le tétramère (+0,15 ppm)
- $\Delta\delta(o')$ et $\Delta\delta(m')$ sont d'environ +0,2 ppm pour le trimère ainsi que pour le tétramère
- $\Delta\delta(g)$ et $\Delta\delta(h)$ valent environ +0,2 ppm pour les deux espèces.

Le changement de cation métallique a apparemment une influence uniquement sur les protons qui en sont très proches. Cette influence est due à plusieurs facteurs : des facteurs électroniques sont combinés à des facteurs liés à l'anisotropie (les distorsions générées par la différence de cation métallique entraîne des changements dans le positionnement des protons dans les cônes d'anisotropie).

III.3.b. Stéréochimie des complexes

L'Ag(I) étant, comme le Cu(I), tétracoordiné dans ces complexes et les ligands étant toujours orientés, le trimère et le tétramère sont également des espèces chirales.

Le nombre de signaux théoriquement visibles en RMN ¹H (diastéréoisomères) est le même que pour les complexes de Cu(I), à savoir :

- pour le [3]pseudo-rotaxane d'Ag(I) → 2 sortes de signaux : les <u>espèces</u> <u>homochirales</u> de type R,R,R comptant pour <u>25%</u> et les <u>espèces hétérochirales</u> de type R,R,S comptant pour <u>75%</u>.
- pour le [4]pseudo-rotaxane d'Ag(I) → 4 sortes de signaux : les <u>espèces</u> <u>homochirales</u> de type <u>R,R,R,R</u> comptant pour <u>12,5%</u>, les <u>espèces</u> <u>hétérochirales</u> de type <u>R,R,S,S</u> comptant pour <u>25%</u>, les espèces <u>hétérochirales « alternées »</u> de type <u>R,S,R,S</u> comptant pour <u>12,5%</u> et les espèces <u>hétérochirales</u> de type <u>R,R,R,S</u> comptant pour <u>50%</u>.

Ainsi, comme dans le cas des pseudo-rotaxanes de Cu(I), les analyses stéréochimiques nous ont permis de comprendre pourquoi les signaux en RMN ¹H sont complexes. Malheureusement, les différents diastéréoisomères ne sont pas identifiables.

III.3.c. Thermodynamique de l'équilibre

20

0

10-2M

5.10-3M

Les études thermodynamiques ont été effectuées de la même manière que pour les complexes de Cu(I) : en utilisant les données fournies par la RMN du ¹H (en se référant au signal du méthyle du groupement anisyle) et en appliquant les mêmes équations.

Calcul de la constante d'équilibre à température ambiante

Nous avons effectué un spectre RMN du ¹H à température ambiante pour chacune des quatre solutions préparées à partir de la solution-mère à C = 10^{-2} M dans l'acétonitrile. La variation de la proportion entre les deux espèces en fonction de la concentration (déterminée par l'intégration du signal du méthyle, Figure 3.27.) nous a permis de déterminer la constante K de l'équilibre :



Figure 3.27. Proportion trimère / tétramère dans l'acétonitrile deutéré à différentes concentrations et à température ambiante : cas des complexes d'Ag(I).

concentration en ligand 25

10-3M

10-4M

En appliquant les équations (i) et (ii) (§ II.2.c), nous avons pu tracer la droite « proportion tétramère / trimère = f(C) » et ainsi déterminer la valeur de K (Figure 3.28.), $\log K = -3.40 \pm 0.30$:

Trimère

Tétramère



Figure 3.28. Proportion tétramère / trimère en fonction de la concentration des solutions : cas des complexes d'Ag(I).

Effet de la température sur l'équilibre

Une expérience de RMN du ¹H à température variable (de 298K à 343K), à C = 5.10^{-3} M dans CD₃CN, reportée sur la Figure 3.29., nous a permis de déterminer les autres paramètres thermodynamiques, de la même manière que pour les complexes de Cu(I) (en utilisant l'équation (iii) du § II.2.c).

Les valeurs des différents paramètres sont :

 $\Delta H^0 = 42.2 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 1,1), \Delta S^0 = 76.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} (\pm 2,0)$ $\Delta G^0_{298} = 19.4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ soit } 4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}.$

Les explications plausibles pour ces valeurs sont les mêmes que pour les complexes de Cu(I). Le processus conduisant à l'équilibre semble ici aussi principalement d'origine entropique.


Figure 3.29. Expérience de RMN ¹H à température variable (500 MHz, de 298K à 346K dans CD_3CN) : cas des complexes d'Ag(I).

III.3.d. Cinétique de l'équilibre

Nous n'avons pas suivi de manière précise l'évolution des proportions des espèces en fonction du temps. Néanmoins, nous sommes en mesure de dire que le processus d'équilibration des deux complexes est lent et du même ordre que pour les complexes de Cu(I) : ce processus est à nouveau certainement multiétapes (décoordination et réarrangement). Nous avons également pu observer que le produit cinétique serait le trimère et le produit thermodynamique serait un mélange de trimère et de tétramère, avec ce dernier majoritaire.

III.4. Comparaison entre les familles de complexes

Ces études thermodynamiques ont été menées pour les complexes de Cu(I) avec le contre-anion PF_6^- et d'Ag(I) avec le contre-anion OTf⁻. Afin de pouvoir comparer les différentes valeurs obtenues, nous avons effectué un échange de contre-anion pour les complexes de Cu(I). PF_6^- : l'addition d'une quantité équimolaire de [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ dans l'acétonitrile à une suspension du ligand **25** dans le même solvant a conduit à la formation rapide d'une solution limpide de couleur rouge 109

constituée des 2 complexes de Cu(I) (trimère et tétramère) avec le contre-anion PF₆⁻. Une solution aqueuse saturée de LiOTf a été ajoutée. Après évaporation à sec, reprise du solide avec du CH₂Cl₂, lavage à l'eau et ré-évaporation, des échantillons de concentrations 5.10⁻³M à 10⁻⁴M dans CD₃CN ont été préparés. La formation de 2 espèces a été observée, une espèce trimérique (**28t³⁺.3OTf**) et une espèce tétramérique (**28T⁴⁺.4OTf**), caractérisées par spectroscopie de RMN et spectrométrie de masse (ES-MS). Les mêmes expériences que précédemment ont été menées : nous ne les détaillerons pas. Les résultats des différents complexes obtenus sont résumés dans le tableau de la Figure 3.30.

	Cu ^I / PF ₆ ⁻	Cu ^l / OTf	<mark>Ag^l / OTf</mark> ⁻
	composition	à T.A.	dans CD₃CN
trimère	78% à C=10⁻⁴M	75% à C=10⁻⁴M	63% à C=10 ⁻⁴ M
tétramère	77% à C=10⁻²M	78% à C=10⁻²M	68% à C=10 ⁻² M
	paramètres	thermodynamiques	dans CD₃CN
log K (M)	-4.45 ± 0.30	-4.45 ± 0.30	-3.40 ± 0.30
∆H [°] (kJ/mol)	54.5	52.9	42.2
∆S [°] (J/mol/K)	100.8	85.5	76.6
∆G [°] (kcal/mol)	5.9	6.5	4.6
	coefficients de	diffusion	(µm² / s)
trimère	380	430	390
tétramère	320	340	330

Figure 3.30. Résumé : compositions des solutions à température ambiante, paramètres thermodynamiques et coefficients de diffusion.

L'influence du contre-anion n'a pas pu être démontrée : les différents paramètres thermodynamiques des familles **26** et **28** sont très proches.

En revanche, l'influence du cation métallique, a été observée : la constante d'équilibre est plus grande, et les variations d'enthalpie, d'entropie ainsi que d'enthalpie libre sont plus faibles pour les complexes d'Ag(I) que pour les complexes de Cu(I). Elles restent cependant du même ordre. L'Ag(I) étant un cation plus volumineux, il est certainement moins sensible à la distorsion de sa sphère de

coordination au sein de l'espèce trimérique, mais la distorsion du ligand reste un facteur important.

Dans tous les cas, le principe de Le Châtelier est respecté : les trimères sont majoritaires dans les solutions diluées et les tétramères le sont en milieu concentré. De plus, les résultats nous mènent à penser que le processus (lent) conduisant à l'équilibre est principalement d'origine entropique, avec une faible contribution du terme enthalpique.

Tous les complexes ont été caractérisés par DOSY. A contre-anion comparable, nous pouvons remarquer que les complexes de Cu(I) sont plus petits (donc diffusent plus vite) que les complexes d'Ag(I), ce qui est cohérent avec les distances des liaisons azote-métal : N-Cu < N-Ag.

IV. LES PSEUDO-ROTAXANES DE Zn(II)

IV.1. Conditions expérimentales pour former les pseudo-rotaxanes

Pour préparer les complexes, des quantités équimolaires de ligand **25** et de $Zn(OTf)_2$ ont été mises en suspension dans l'acétonitrile deutéré. La réaction d'enfilage est terminée lorsque la solution devient limpide et jaune-orangée, lorsqu'il n'y a plus de ligand libre (vérification par CCM). Des échantillons de concentration 10^{-2} M à 10^{-4} M ont été préparés à partir de cette solution. La formation de 3 espèces est observée (Figure 3.31.) : aux complexes trimérique et tétramérique s'ajoute un nouveau pseudo-rotaxane, un pentamère.



Figure 3.31. Espèces tétramérique (à gauche, **29T⁸⁺.80Tf**), trimérique (à droite, **29t⁶⁺.60Tf**) et pentamérique (en bas, **29p¹⁰⁺.100Tf**).

IV.2. Caractérisation des espèces

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (ES-MS) nous a permis de constater la formation de 3 espèces, famille de pseudo-rotaxanes de Zn(II) avec le contre-anion OTf numérotée **29** (Figure 3.32.).



Figure 3.32. Spectre de masse des complexes de Zn(II) formés : a) trimère **29t⁶⁺.2OTf**⁻; c) tétramère **29T⁸⁺.2OTf**⁻; e) pentamère **29p¹⁰⁺.4OTf**⁻; b),d),f) simulations respectives.

Les profils isotopiques présentés dans la figure correspondent :

- vers 870 D, à une espèce tétrachargée correspondant au trimère **29t⁶⁺.20Tf**
- vers 757 D, à une espèce hexachargée correspondant au tétramère
 29T⁸⁺.2OTf⁻
- vers 984 D, à une espèce hexachargée correspondant au pentamère
 29p¹⁰⁺.4OTf⁻.

Spectroscopie de RMN : expérience de DOSY

Une expérience de DOSY (500 MHz, CD_3CN) nous a permis de confirmer la présence des 3 complexes de Zn(II) (Figure 3.33.), non seulement au niveau du signal du méthyle du groupement anisyle, mais aussi au niveau de celui des protons O_1 .



Figure 3.33. DOSY dans $CD_3CN \ge C = 10^{-2} M = 10^{-2} M$ a) spectre complet ; b) zoom sur les protons o₁ ; c) zoom sur les protons des méthyles des groupements anisyles ; t=trimère, T=tétramère, p=pentamère.

Celle-ci nous a également permis de vérifier, au niveau du déplacement chimique du méthyle, que le signal le plus déblindé appartient au trimère, que le signal intermédiaire appartient au tétramère, et que le plus blindé correspond au pentamère.

Les valeurs des coefficients de diffusion sont cohérentes avec la taille des espèces : le coefficient de diffusion du [3]pseudo-rotaxane de Zn(II) ($29t^{6+}.6OTf^{-}$) vaut 425 μ m²/s, celui du [4]pseudo-rotaxane de Zn(II) ($29T^{8+}.8OTf^{-}$) vaut 380 μ m²/s et celui du [5]pseudo-rotaxane de Zn(II) ($29p^{10+}.10OTf^{-}$) vaut 325 μ m²/s.

Spectroscopie de RMN : attribution des signaux en RMN du ¹H

Des expériences de COSY et ROESY (*cf.* partie expérimentale) à haute température (pour améliorer la résolution) sur un spectromètre 500 MHz à une concentration de 10^{-2} M dans CD₃CN ont permis d'attribuer sans ambiguïté les signaux obtenus en RMN du ¹H 1D (Figure 3.34.).

Globalement, le spectre RMN ¹H des complexes de Zn(II) est similaire à celui des complexes de Cu(I) et à celui des complexes d'Ag(I). Quelques différences de déplacements chimiques peuvent être remarquées en ce qui concerne les protons proches du centre métallique : à nouveau, l'influence du cation métallique sur ces protons est certainement due aux facteurs électroniques combinés à des facteurs liés à l'anisotropie.



Figure 3.34. Spectre RMN ¹H (500 MHz, C = 10^{-2} M, CD₃CN) du mélange de trimère, tétramère et pentamère.

IV.3. Stéréochimie des complexes

Le Zn(II) étant, comme le Cu(I), tétracoordiné dans les pseudo-rotaxanes et les ligands étant toujours orientés, le trimère, le tétramère et le pentamère sont des espèces chirales.

Le nombre de signaux théoriquement visibles en RMN ¹H (diastéréoisomères) est le même que pour les complexes de Cu(I), à savoir :

- pour le [3]pseudo-rotaxane de Zn(II) → 2 sortes de signaux : les <u>espèces</u> <u>homochirales</u> de type R,R,R comptant pour <u>25%</u> et les <u>espèces hétérochirales</u> de type R,R,S comptant pour <u>75%</u>.
- pour le [4]pseudo-rotaxane de Zn(II) → 4 sortes de signaux : les <u>espèces</u> <u>homochirales</u> de type <u>R,R,R,R</u> comptant pour <u>12,5%</u>, les <u>espèces</u> <u>hétérochirales</u> de type <u>R,R,S,S</u> comptant pour <u>25%</u>, les espèces <u>hétérochirales « alternées »</u> de type <u>R,S,R,S</u> comptant pour <u>12,5%</u> et les espèces <u>hétérochirales</u> de type <u>R,R,R,S</u> comptant pour <u>50%</u>.
- Pour le [5]pseudo-rotaxane de Zn(II), c'est encore plus compliqué, nous ne décompterons pas le nombre de signaux possibles.

Ainsi, comme dans le cas des pseudo-rotaxanes de Cu(I) et d'Ag(I), les analyses stéréochimiques nous ont permis de comprendre pourquoi les signaux en RMN ¹H sont complexes. Malheureusement, les différents diastéréoisomères ne sont à nouveau pas identifiables.

IV.4. Thermodynamique de l'équilibre

IV.4.a. Expériences de spectroscopie de RMN à température ambiante

Les solutions de concentrations différentes dans l'acétonitrile deutéré ont été étudiées en RMN du ¹H : aucune évolution de la distribution des trois produits n'est observée en fonction de la concentration, à température ambiante. Le mélange est constitué d'environ 55% de trimère, 30% de tétramère et 15% de pentamère. L'espèce trimérique est majoritaire et l'espèce tétramérique est moins abondante. Le pentamère observé est bien moins favorisé entropiquement que les deux autres espèces. Enthalpiquement, ce complexe pourrait être plausible, la tension subie par les ligands devrait être moindre que pour le trimère. Mais la sphère de coordination autour du Zn(II) serait déformée. Cette déformation pourrait permettre la coordination d'un triflate, permettant ainsi au Zn(II) d'être pentacoordiné. Le complexe

pentamérique serait alors stabilisé (beaucoup moins envisageable dans le cas du Cu(I), raison probable de l'absence de pentamère).

IV.4.b. Expériences de spectroscopie de RMN à température variable

La solution de concentration C = 10^{-2} M dans CD₃CN a été soumise à une expérience de RMN du ¹H à température variable, de 298K à 346K (Figure 3.35.).



Figure 3.35. Expérience de RMN ¹H à température variable (500MHz, de 298K à 346K dans CD_3CN) : cas des complexes de Zn(II).

Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les complexes de Cu(I) et d'Ag(I), nous n'avons pu observer aucune modification de la proportion des 3 espèces.

Nous avons effectué un suivi, par spectroscopie de RMN ¹H, de l'évolution de la composition de la solution lors d'un chauffage à 110°C dans l'acétonitrile deutéré. Cette expérience, menée en tube scellé, est présentée sur la Figure 3.36.



Figure 3.36. Evolution en fonction du temps de la composition de la solution de complexes de Zn(II) à $C = 10^{-2}$ M dans CD₃CN et à 110°C.

Au moment de la formation des complexes de Zn(II), le trimère est majoritaire, le tétramère est intermédiaire et le pentamère est minoritaire. Après quelques heures de chauffage à 110°C (16h), nous pouvons observer la disparition du pic correspondant à l'espèce pentamérique, puis la diminution de celui correspondant à l'espèce trimérique. Ces modifications se font au profit du tétramère : sous l'effet de la température, les complexes se réarrangent pour former le composé le plus stable thermodynamiquement. Après 52h de chauffage à 110°C, le système n'évolue plus, la composition finale de la solution est de 45% de trimère et 55% de tétramère.

Au cours de ce suivi par spectroscopie de RMN, nous avons remarqué que cette évolution n'était pas réversible : après un retour à température ambiante, les proportions finales restent les mêmes qu'à 110°C. Ainsi, le chauffage à 110°C à permis d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

V. CONCLUSION

V.I. Résumé des résultats obtenus avec les différentes familles de complexes

Des « daisy chains » à 3,4 et 5 constituants ont été obtenues par complexation entre le ligand **25** et les cations métalliques Cu(I), Ag(I) et Zn(II). Les résultats sont résumés dans le tableau de la Figure 3.37.

	Cu ^l / OTf	Ag ^l / OTf	Zn ^{II} / OTf
	composition	à T.A.	dans CD₃CN
trimère	75% à C=10⁻⁴M	63% à C=10 ⁻⁴ M	55%
tétramère	78% à C=10⁻²M	68% à C=10 ⁻² M	30%
pentamère	Х	Х	15%
	composition	à chaud*	dans CD₃CN
trimère	41%	51%	45%
tétramère	59%	49%	55%
pentamère	Х	Х	Х
	paramètres	thermodynamiques	dans CD₃CN
log K (M)	paramètres -4.45 ± 0.30	thermodynamiques -3.40 ± 0.30	dans CD₃CN X
log K (M) ΔH [°] (kJ/mol)	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2	dans CD₃CN X X
log K (M) ΔH [°] (kJ/mol) ΔS [°] (J/mol/K)	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9 85.5	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2 76.6	dans CD ₃ CN X X X
log K (M) ΔH [°] (kJ/mol) ΔS [°] (J/mol/K) ΔG [°] (kcal/mol)	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9 85.5 6.5	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2 76.6 4.6	dans CD ₃ CN X X X X X
log K (M) ΔH [°] (kJ/mol) ΔS [°] (J/mol/K) ΔG [°] (kcal/mol)	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9 85.5 6.5 coefficients de	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2 76.6 4.6 diffusion	dans CD ₃ CN X X X X (μm ² / s)
$\frac{\log K (M)}{\Delta H^{\circ} (kJ/mol)}$ $\Delta S^{\circ} (J/mol/K)$ $\Delta G^{\circ} (kcal/mol)$ trimère	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9 85.5 6.5 coefficients de 430	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2 76.6 4.6 diffusion 390	dans CD ₃ CN X X X (μm² / s) 425
log K (M) ΔH [°] (kJ/mol) ΔS [°] (J/mol/K) ΔG [°] (kcal/mol) trimère tétramère	paramètres -4.45 ± 0.30 52.9 85.5 6.5 coefficients de 430 340	thermodynamiques -3.40 ± 0.30 42.2 76.6 4.6 diffusion 390 330	dans CD ₃ CN X X X X 425 380

Figure 3.37. Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les études menées sur la formation des pseudo-rotaxanes de Cu(I), Ag(I) et Zn(II). La comparaison est effectuée entre les familles de complexes formées avec le même contre-anion.

* Composition à T=346K pour les complexes de Cu(I) et d'Ag(I), composition après un chauffage à T=383K pendant 52h pour les complexes de Zn(II).

Le comportement en solution dans l'acétonitrile des complexes de Cu(I) et d'Ag(I) est similaire. Nous avons obtenu un [3]pseudo-rotaxane en équilibre avec le [4]pseudo-rotaxane correspondant : la proportion des deux espèces peut être contrôlée :

- par la concentration : à concentration élevée l'équilibre est déplacé vers le tétramère et en diluant, l'équilibre est déplacé vers la formation du trimère

- par la température : en chauffant, l'équilibre est déplacé vers la formation du trimère.

Les effets de la concentration et de la température nous ont permis de déterminer les différents paramètres thermodynamiques des équilibres. Ils sont du même ordre pour les deux familles de complexes et les résultats nous mènent à penser que les processus (lents) conduisant aux l'équilibres sont principalement d'origine entropique.

Les complexes de Zn(II) présentent un comportement particulier et inattendu. Lors de la complexation entre le ligand **25** et le cation Zn(II), 3 espèces ont été formées : un [3]-, un [4]- et un [5]pseudo-rotaxanes. La concentration des solutions de complexes dans l'acétonitrile n'a pas d'influence sur la proportion des 3 espèces. Il a fallu chauffer à 110°C dans l'acétonitrile, en tube scellé, pendant plusieurs jours afin de voir évoluer le système : le pentamère et le trimère se réarrangent en faveur de la formation du tétramère (le pentamère se convertit totalement). Le retour à température ambiante ne modifie pas les proportions obtenues après chauffage. Ainsi, le produit cinétique est le trimère, le produit thermodynamique est le tétramère.

Tous les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse, spectroscopie de RMN et DOSY. Les différences de déplacements chimiques des protons proches des cations métalliques entre les différentes familles de complexes montrent des effets induits par le changement de métal et ainsi le prouvent. Les coefficients de diffusion sont en accord avec la taille des complexes.

V.2. Perspectives

Les spectres RMN ¹H des différentes familles de complexes synthétisées présentent une certaine complexité. Les molécules formées (trimère, tétramère et pentamère) sont chirales : le centre métallique agit comme un centre stéréogène à cause de l'orientation de l'anneau (oxazole).

Il serait intéressant de pouvoir induire une stéréosélectivité dans la formation des complexes et / ou de différencier les énantiomères en formant des diastéréoisomères par utilisation d'un contre-anion chiral.

L'équipe de J. Lacour a préparé un contre-anion chiral, le tris(tétrachlorocatécholato)phosphate (V) appelé TRISPHAT ^[95]. Cet anion présente une charge négative délocalisée permettant la formation de complexes fortement associés dans des solvants peu polaires. Une forte association peut permettre une meilleure discrimination chirale. L'influence de ce contre-anion a été démontrée notamment dans la différenciation par spectroscopie de RMN des diastéréoisomères d'un pseudo-rotaxane constitué d'un anneau orienté et d'un groupement encombrant chiral ^[96] (Figure 3.38).



Figure 3.38. Structure des diastéréoisomères formés.

Ce même contre-anion a également permis de différencier des énantiomères par formation de diastéréoisomères ^[97]. La séparation par chromatographie de diastéréoisomères formés par association entre des complexes dinucléaires d'iridium (III) et le même contre-anion a pu être réalisée ^[98].

Nous avons effectué un essai d'échange de contre-anion PF₆⁻ par le TRISPHAT pour les complexes de Cu(I) : le résultat n'a pas été concluant.

Néanmoins, nous avons pu observer une démultiplication des signaux en spectroscopie de RMN ¹H. Il serait intéressant de poursuivre ces investigations.

Nous avons mis en évidence l'influence de la concentration des solutions et de la température sur l'équilibre entre les [3]- et [4]pseudo-rotaxanes de Cu(I) et d'Ag(I). Serait-il possible de déplacer l'équilibre vers la formation quantitative de l'une des deux espèces par introduction d'une molécule invitée dans leur cavité ? Par exemple, l'équipe de N. Mizuno ^[99] a démontré que cela était possible : l'équilibre entre un triangle et un carré (dont les coins sont constitués par des complexes de palladium) est totalement déplacé vers le carré par introduction d'un polyoxométallate de tungstène à l'intérieur de la cavité du carré. Il serait intéressant d'essayer un déplacement d'équilibre vers le [3]pseudo-rotaxane grâce à un anion « triangulaire » ou vers le [4]pseudo-rotaxane grâce à un anion « carré ».

CHAPITRE 4 :

SYNTHÈSE D'UN TRIMÈRE ET D'UN TÉTRAMÈRE

DE ROTAXANES

Les [3]- et [4]pseudo-rotaxanes obtenus dans le chapitre précédent ne peuvent pas être séparés (à cause de l'équilibre existant entre les espèces). Une manière de parvenir à isoler le trimère et le tétramère est de bloquer l'extrémité de chaque axe des pseudo-rotaxanes grâce à des groupements encombrants (réaction de « bouchonnage »). Afin de pouvoir effectuer la réaction de blocage des extrémités des pseudo-rotaxanes, il est nécessaire de choisir une méthode dans le but de fonctionnaliser le ligand correctement.

I. DIFFÉRENTES MANIÈRES DE BLOQUER L'AXE D'UN ROTAXANE PAR FORMATION DE LIAISONS COVALENTES

Il existe de nombreuses méthodes pour bloquer l'axe d'un rotaxane. Nous allons ici présenter uniquement les principales façons de « bouchonner » un rotaxane par formation de liaisons covalentes.

I.1. La formation de liaison amide

Nous allons décrire deux exemples de formation de liaison amide pour bouchonner un rotaxane.

Le premier exemple concerne un [2]rotaxane dont le macrocycle est un tétralactame (Figure 4.1.). Il a été effectué par le groupe de F. Vögtle ^[100].

Le but du travail était d'étudier le taux de désenfilage en fonction de la taille du groupement encombrant et de la taille du macrocycle, l'axe étant bloqué par formation d'une liaison amide et d'une liaison sulfamide. Le rendement de formation d'un [2]rotaxane pour lequel le désenfilage n'est pas possible une fois la réaction effectuée est de 22%.



Figure 4.1. [2]rotaxane dont les extrémités sont bloquées par formation de liaisons amide et sulfamide, groupe de F. Vögtle.

Le deuxième exemple présente la formation d'un [2]-rotaxane multiporphyrinique (Figure 4.2.) effectuée au sein de notre équipe ^[101]. Le macrocycle porte une phénanthroline et une porphyrine d'Au(III), l'axe est constitué d'une phénanthroline disubstituée par des acides carboxyliques. Le [2]-pseudorotaxane de Cu(I) a été bouchonné par des porphyrines de Zn(II) fonctionnalisée chacune par une aniline, dans des conditions douces (EDC, HOBt). Le double bouchonnage a été effectué avec un rendement de 40%.



Figure 4.2. [2] rotaxane bouchonné par liaison amide avec des porphyrines.

Ces deux exemples ne nous satisfont pas :

- dans le premier cas, le rendement est faible.

- dans le deuxième cas, nous ne connaissons pas l'influence des agents de couplage sur la stabilité du complexe de Cu(I). Le rendement bas de l'exemple de la Figure 2 peut s'expliquer ici par une interaction ionique susceptible de provoquer un désenfilage de l'anneau (présence d'une charge positive sur le macrocycle à cause de la porphyrine d'Au(III)).

I.2. La réaction de Williamson

La réaction de Williamson nécessite un excès de base. Cette procédure a été utilisée dans notre groupe dans le cas de complexes de Cu(I) très stables ^{[102]-[104],[34]} (Cu(I) entouré de phénanthrolines substituées en positions 2 et 9 par des phényles et / ou des méthyles), la base risquant de provoquer le désenfilage du pseudo-rotaxane. Les rendements sont compris entre 30% et 60% dans des cas de double blocage des extrémités de pseudo-rotaxanes de cuivre (I) avec des phénanthrolines stabilisantes. Le meilleur résultat (rendement de 60%) a été obtenu lors de la préparation d'un muscle moléculaire ^{[102],[34]} (Figure 4.3.).



Figure 4.3. Le muscle moléculaire bouchonné par réaction de Williamson.

Le groupe de S. Saito a préparé des [2]rotaxanes basés sur un anneau de taille variable contenant le chélate 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline et un axe comportant le même chélate ^[105]. Le Cu(I) a été utilisé comme template pour former les pseudo-rotaxanes. La réaction de greffage de groupements encombrants a ensuite été effectuée par une réaction de Williamson, puis une démétallation par des ions cyanures a permis d'obtenir les [2]rotaxanes. Les rendements obtenus pour la double réaction de Williamson, dans le cas où les macrocycles ne permettaient pas de désenfilage de l'anneau, sont de 34% et 62%.

Dans notre cas, nous avons besoin d'effectuer un triple et un quadruple blocage des axes des pseudo-rotaxanes. Même si les phénanthrolines sont stabilisantes (2,9-diméthyles et 2,9-diphényles), la réaction de Williamson ne semble pas être la bonne solution (les rendements sont faibles).

I.3. La formation catalysée de triazoles

Il existe des alternatives à ces réactions de greffage de groupements encombrants. Les réactions de Huisgen appelées de « click chemistry » ^[106] sont attractives car les conditions sont douces et sont compatibles avec de nombreux groupes fonctionnels.

La formation de triazoles catalysée par le Cu(I) ^{[107],[108]}, repose sur une cycloaddition 1,3-dipolaire d'azotures avec des alcynes terminaux. Elle a été popularisée par Meldal, Sharpless, Stoddart ^{[106]-[110]}.

Une grande variété de solvants peut être utilisée pour cette réaction (eau avec des alcools, THF, DMF, MeCN) qui n'est pas sensible au pH (au moins entre 4 et 12) et pour laquelle une large gamme de températures est possible (de 0°C à 160°C). De plus, elle est régiosélective (mécanisme représenté Figure 4.4.) ^[111]. Récemment, il a été démontré que le processus catalytique pouvait être accéléré en formant un complexe entre des ligands azotés tripodes et du Cu(I) : ce complexe est compatible avec des groupements amines libres ^{[112],[113]}.



Figure 4.4. Mécanisme de la réaction proposé par le groupe de Sharpless [111].

Cette formation catalysée et régiosélective de triazoles a permis d'accéder à des réactions de bouchonnage de pseudo-rotaxanes avec des rendements 128

supérieurs à 90%. Il est même possible d'utiliser le Cu(I) catalyseur comme template ^[114]. Par ailleurs, il a été démontré que la formation de rotaxanes par la formation de triazole catalysée au Cu(I) était compatible avec divers templates : π -stacking, liaisons H, interactions hydrophobes, métaux de transition ^{[115],[116],[77]}.

Récemment, au sein de notre équipe, des réactions de double blocage des extrémités sur des pseudo-rotaxanes de Cu(I) ont été réalisées avec de bons rendements en utilisant un azoture benzylique ^[116], et cela même lorsque le Cu(I) n'était pas entouré par deux phénanthrolines stabilisantes ^[117]. Une réaction de quadruple formation de triazole a même été effectuée avec un rendement de 95 % ^[40].

I.4. D'autres manières d'effectuer une réaction de bouchonnage par formation de liaisons covalentes

Il existe d'autres façons de bloquer l'axe d'un rotaxane par formation de liaisons covalentes. Par exemple :

- la formation de carbamate est une méthode relativement efficace comme l'ont démontré les équipes de T. Takata ^[118] (rendement de 80% pour la préparation d'un [2]rotaxane et 70% dans le cas d'un [3]rotaxane) et de J.-F. Morin ^[119] (rendement de 53% pour une double formation de liaison carbamate dans la préparation d'un [3]rotaxane)

-une réaction d'estérification s'avère être également une façon intéressante de synthétiser un rotaxane. L'équipe de D.I. Schuster ^[120] a obtenu un rendement de 45% pour la formation de deux liaisons ester sur un pseudo-rotaxane de Cu(I), celle de K. Hirose ^[121] a obtenu des rendements entre 46% et 50% également pour une double formation d'ester.

La manière la plus sûre et la plus efficace de bouchonner notre système trimère / tétramère de pseudo-rotaxanes semble être la formation catalysée de triazoles.

II. DESIGN ET STRATÉGIE GÉNÉRALE

II.1. Le ligand

Afin de pouvoir bouchonner notre système trimère / tétramère de pseudorotaxanes de Cu(I) par formation catalysée de triazoles, le ligand envisagé pour l'enfilage doit être fonctionnalisé par une fonction azoture benzylique (Figure 4.5.).



Figure 4.5. a) ligand utilisé pour former les pseudo-rotaxanes (cf. chapitre 3); b) ligand désiré pour pouvoir préparer les rotaxanes.

Le groupement anisyle du ligand présenté dans le chapitre 3 doit être remplacé par une fonction azoture benzylique : la synthèse du ligand doit être repensée dans son ensemble.

II.2. Le groupement encombrant

Le groupement encombrant utilisé pour notre système est un bouchon propargylique, dont la synthèse a déjà été décrite ^{[114],[116]} (Figure 4.6.).



Figure 4.6. Groupement encombrant propargylique.



Figure 4.7. Rétrosynthèse de la formation des rotaxanes.

La rétrosynthèse de la formation des trimère et tétramère de rotaxanes est décrite Figure 4.7.

Le [3]rotaxane et le [4]rotaxane désirés seront obtenus par blocage des extrémités, par des groupements encombrants, du mélange de pseudo-rotaxanes portant des azotures benzyliques correspondant, séparation puis démétallation.

Le ligand fonctionnalisé par un azoture benzylique sera préparé à partir du ligand protégé correspondant après déprotection et fonctionnalisation de l'alcool benzylique.

Le ligand portant un alcool benzylique protégé sera obtenu par condensation entre une phénanthroline dissymétrique (un côté aldéhyde pour la condensation, un côté alcool benzylique protégé pour la fonctionnalisation) et le m-30 dione préparé au préalable au laboratoire par Julien Frey ^[86].

Finalement, la phénanthroline dissymétrique pourra être synthétisée par couplage de Suzuki entre la phénanthroline portant en position 3 ou 8 un aldéhyde benzylique protégé préparée lors de la synthèse précédente (*cf.* chapitre 3, molécule **21**) et un acide boronique portant en *para* du bore un alcool benzylique protégé.

III. SYNTHESE DU LIGAND

III.1. La phénanthroline dissymétrique

La phénanthroline de l'axe du ligand doit être dissymétrisée en positions 3 et 8 : elle doit comporter un aldéhyde pour la réaction de condensation avec le m-30 dione et l'alcool benzylique protégé nécessaire à la fonctionnalisation en azoture. Nous avons déjà préparé un précurseur de cette phénanthroline lors de la synthèse du ligand portant un groupement anisyle, synthèse décrite dans le chapitre précédent.

Il est nécessaire d'utiliser un groupement protecteur pour l'alcool benzylique qui soit résistant aux milieux basiques, acides, nucléophiles et oxydants et qui soit assez résistant aux conditions de déprotection de l'aldéhyde : nous avons opté pour un groupement *ter*butyl-diphényl-silyle ^{[122],[123]} (Figure 4.8.).



Figure 4.8. Groupement protecteur terbutyl-diphényl-silyle (TBDPS).

La préparation de la phénanthroline dissymétrique **32** est décrite ci-dessous (Figure 4.9.).



Figure 4.9. Préparation de la phénanthroline dissymétrique **32** portant un benzaldéhyde protégé en position 3 et un alcool benzylique protégé en position 8.

L'alcool 4-bromobenzylique commercial a été protégé de manière quantitative en milieu basique dans le DMF avec un groupement TBDPS à partir de chlorure de *ter*butyl-diphényl-silyle ^[124]. Le dérivé bromé **30** ainsi obtenu a été converti en acide boronique en utilisant du *n*BuLi et du triméthylborate dans le THF à -78°C suivi d'une hydrolyse acide. Le produit **31** a ainsi été obtenu quantitativement. Un couplage de Suzuki a finalement été réalisé dans des conditions classiques (Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃ aq., toluène et éthanol) entre la phénanthroline **21** préalablement synthétisée (*cf.* chapitre 3) et l'acide boronique portant l'alcool benzylique protégé **31**. La phénanthroline dissymétrique désirée **32** a été obtenue avec un rendement de 86%.

Pour que le complexe de Cu(I) du pseudo-rotaxane soit stable et pour que le ligand final soit un homologue de celui préparé dans le chapitre précédent, il est nécessaire de substituer la phénanthroline en positions 2 et 9 (Figure 4.10.).



Figure 4.10. Méthylation de la phénanthroline 32 en positions 2 et 9.

La méthylation des positions 2 et 9 de la phénanthroline est une réaction délicate qui se fait en deux étapes ^[88]. Nous avons appliqué la procédure décrite dans le chapitre 3. Le composé **32** est dissout dans le toluène et 4 équivalents de méthyl-lithium sont ajoutés très lentement à froid (entre 0°C et 5°C, la solution se colore en rouge sang). Après quelques heures, l'excès de MeLi est hydrolysé (la 134

solution devient jaune citron) et le cycle pyridinique substitué est réaromatisé en utilisant du dioxyde de manganèse. Le mélange de produits monométhylés est ensuite soumis à une deuxième méthylation dans les mêmes conditions de réaction. La source de MnO₂ utilisée est très importante : après de nombreux échecs pour cette réaction (rendements allant de 20% à 50%), l'utilisation du MnO₂ Merck (référence : 8.05958.0100) nous a permis d'obtenir le composé **33** avec un très bon rendement de 94%.



L'étape suivante est la déprotection de l'aldéhyde (Figure 4.11.).

Figure 4.11. Deux possibilités pour préparer la molécule 35.

Il est plus facile de déprotéger sélectivement l'alcool que l'aldéhyde (en utilisant des anions fluorures), car les conditions classiques de déprotection de l'aldéhyde (milieu acide aqueux) déprotègent également l'alcool. Nous avons essayé une déprotection sélective en milieu anhydre décrite par L. Paquette ^[124] (utilisation

d'une quantité catalytique d'acide *para*toluènesulfonique, dans l'acétone, à température ambiante). Nous avons dû modifier la procédure :

- la phénanthroline étant une base, l'utilisation d'une quantité catalytique d'acide n'a pas fonctionné, nous avons donc dû introduire 1.2 équivalent de *p*TsOH

- la phénanthroline protonée n'étant pas soluble dans l'acétone, du dichlorométhane a été ajouté

- la réaction a nécessité un chauffage à reflux.

De cette manière, nous avons pu déprotéger l'aldéhyde avec un faible rendement de 36%.

Ce rendement n'étant pas satisfaisant, nous avons essayé d'obtenir la molécule **35** en deux étapes : une double déprotection avec HCI aqueux dans le dioxane qui nous a permis d'accéder la molécule **34** et une reprotection sélective de l'alcool benzylique avec le TBDPSCI. La phénanthroline dissymétrique **35** portant un aldéhyde a ainsi été préparée avec un rendement de 63% sur les deux étapes.

III.2. Condensation, déprotection, fonctionnalisation en azoture benzylique

La réaction de condensation entre l'aldéhyde de la phénanthroline **35** et le m-30 dione a été effectuée de la même manière que lors de la préparation du ligand anisyle du chapitre précédent : la molécule **35**, le macrocycle et l'acétate d'ammonium fraîchement séché par sublimation ont été mis en suspension dans l'éthanol (préalablement distillé sur CaH₂). Le reflux de l'éthanol a solubilisé tous les réactifs et après une nuit de réaction, l'oxazole a été formé avec un bon rendement de 63% (Figure 4.12.).



Figure 4.12. Réaction de formation de l'oxazole, obtention du composé 36.

La déprotection de l'alcool benzylique a été effectuée de deux manières (Figure 4.13.).



Figure 4.13. Deux façons de déprotéger l'alcool benzylique et d'accéder à la molécule 37.

La déprotection en milieu acide aqueux a conduit à la formation de la molécule **37** avec un rendement non satisfaisant de 67%.

La déprotection par des ions fluorures a permis l'obtention de l'alcool benzylique avec un rendement très satisfaisant de 92%.

La fonctionnalisation en azoture a été réalisée en deux étapes (Figure 4.14.).



Figure 4.14. Fonctionnalisation de l'alcool benzylique en azoture benzylique en 2 étapes pour aboutir au composé **39**.

La première étape consiste en la formation du mésylate, avec du chlorure de mésyle en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane, à 0°C ^[125]. Cette réaction a abouti au mélange **38** de produits mésylé et chloré avec un rendement de 95%, le produit chloré ayant été formé majoritairement (85%). La substitution nucléophile par les anions N_3^- devrait être réalisée sur le mésylate ^{[125],[126]}. Elle a été effectuée sur le mélange de dérivés mésylé et chloré, il a donc fallu utiliser des conditions moins douces : du dichlorométhane a été ajouté au diméthylsulfoxyde, les composés **38** n'étant pas solubles dans le DMSO seul, l'azoture de sodium a été introduit en excès (4 équivalents) et la solution a été chauffée à 60°C.

Le ligand fonctionnalisé par un azoture **39** a été obtenu avec un bon rendement de 88%.

Le ligand **39** a ainsi été préparé en <u>9 étapes</u> à partir de la phénanthroline **21** et du m-30 dione, avec un très bon <u>rendement global de 24%</u>. Nous avons pu synthétiser environ 200 mg du ligand fonctionnalisé par un azoture benzylique **39**.

IV. ENFILAGE ET CARACTÉRISATION DES PSEUDO-ROTAXANES

IV.1. La réaction d'enfilage au Cu(l)

Nous nous sommes basés sur les études physico-chimiques réalisées dans le chapitre précédent pour effectuer la réaction d'enfilage : elle doit être faite à une concentration d'environ 10^{-3} M si l'on veut obtenir un mélange d'environ 50 / 50 des deux espèces (tétramère et trimère).

Des conditions classiques d'enfilage au Cu(I) ont été appliquées (Figure 4.15.): le ligand azoture **39** a été solubilisé dans du dichlorométhane puis une solution équimolaire de Cu(CH₃CN)₄.PF₆ dans l'acétonitrile a été ajoutée (sous argon).



Figure 4.15. Schéma de la réaction d'enfilage, T = tétramère et t = trimère.

La concentration de la solution étant de 10⁻³ M, nous avons vérifié la composition du mélange au cours de la réaction en en prélevant une petite quantité : un spectre RMN ¹H nous a confirmé la proportion 50 / 50 entre les 2 deux espèces et a montré qu'il ne restait plus de ligand libre.

IV.2. Caractérisation du mélange de pseudo-rotaxanes

Le mélange des deux espèces a été tout d'abord caractérisé par RMN ¹H (1D et 2D).

Les protons benzyliques f nous ont servi de sonde pour déterminer la composition du mélange (leur signal est un singulet avec un déplacement chimique dépendant de l'espèce) : nous avons bien une proportion 50 / 50 trimère / tétramère (Figure 4.16., le solvant utilisé est CD_2Cl_2 afin de ne pas modifier la composition du mélange).



Figure 4.16. Numérotation utilisée pour l'attribution des signaux en RMN et zoom sur les signaux des protons sonde f pour les deux espèces en solution.

Les expériences de COSY et ROESY nous ont permis d'attribuer tous les signaux, elles ont été réalisées dans CD_3CN à concentration élevée (10^{-2} M), ce qui explique la modification des proportions (*cf.* chapitre précédent).

La partie aromatique de l'expérience de COSY est reportée sur la figure 4.17. Les protons m' du macrocycle se trouvent dans le cône de blindage de la phénanthroline de la partie linéaire du ligand, c'est pour cela que leur déplacement chimique se situe aux alentours de 6 ppm : c'est une preuve que les ligands sont bien enfilés les uns à travers les autres. De plus, les signaux des protons o', m', 3',8' et 4',7' sont démultipliés puisque le Cu(I) agit comme un centre stéréogène (*cf.* chapitre précédent): ceci est une autre preuve de l'enfilage.



Figure 4.17. Spectre COSY à 10^{-2} M dans CD₃CN, les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère sont en rouge.

La figure 4.18a. représente un zoom entre 2 et 8 ppm du spectre ROESY: les tâches de corrélations correspondant aux couplages à travers l'espace entre les protons g, h et o_1,o_2 respectivement permettent d'attribuer sans ambiguïté les signaux correspondant aux méthyles en position 2,9 de la phénanthroline de la partie linéaire. De plus, cette expérience nous fournit une preuve supplémentaire de l'enfilage par la tâche de corrélation représentant le couplage dipolaire entre les protons 5,6 du tétramère et les protons de la chaîne polyéthylèneglycol.



Figure 4.18a. Zoom entre 2 ppm et 8 ppm du spectre ROESY à 10^{-2} M dans CD₃CN du mélange de pseudo-rotaxanes **40T.4PF**₆ et **40t.3PF**₆: les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère en rouge et ceux appartenant aux deux espèces en noir.

La Figure 4.18b. présente un zoom de la zone des protons aromatiques du spectre ROESY. Cette figure permet de justifier l'attribution des signaux aux différents protons du [3]pseudo-rotaxane et du [4]pseudo-rotaxane.



Figure 4.18b. Zoom entre 6 ppm et 9,5 ppm du spectre ROESY à 10^{-2} M dans CD₃CN du mélange de pseudo-rotaxanes **40T.4PF**₆ et **40t.3PF**₆: les protons du trimère sont en bleu, ceux du tétramère en rouge.

Finalement, un spectre de masse a été réalisé (Figure 4.19.) : il démontre sans ambiguïté la formation du [3]pseudorotaxane de Cu(I) et du [4]pseudorotaxane de Cu(I). Un seul pic est observé sur le spectrogramme, pic à 1084.31 D correspondant au mélange des deux espèces nues (sans contre-anion):

- $[t]^{3+}$ a un rapport *m*/*z* de 1084.31 D et correspond à l'espèce trimérique triplement chargée (sans PF_6^-)

- $[T]^{4+}$ a également un rapport *m/z* de 1084.31 D et correspond à l'espèce tétramérique quadruplement chargée (sans PF₆⁻).
Le profil isotopique du mélange concorde avec la superposition des profils isotopiques théoriques des deux espèces prises séparément.



Figure 4.19. a) spectre global après enfilage b) zoom : le profil isotopique correspond à $[t]^{3+} + [T]^{4+}$.

V. BLOCAGE DES EXTRÉMITÉS, SÉPARATION ET DÉMÉTALLATION

V.1. Le blocage des extrémités par des groupements encombrants

La réaction de greffage de groupements encombrants a été réalisée par « click chemistry » : le ligand azoture benzylique et un groupement volumineux alcyne ont été « clickés » (Figure 4.20.).

Le bouchon alcyne a été préparé selon la méthode décrite par le groupe de D. Leigh ^[114].

La réaction de bouchonnage a été effectuée directement après l'enfilage (sans traitement ni purification) à partir de la solution des deux pseudo-rotaxanes en équilibre **40t.3PF**₆ et **40T.4PF**₆: dans le mélange 50 / 50 ont été ajoutés sous flux d'argon du Cu(I) en quantité catalytique (Cu(CH₃CN)₄.PF₆), du carbonate de sodium et le bouchon **41** (1,5 équivalent par fonction azoture). Le milieu réactionnel a ainsi été laissé pendant 3 jours à température ambiante et sous argon ^{[116],[117]}. Le mélange de [3]rotaxane de Cu(I) et de [4]rotaxane de Cu(I) est obtenu dans des proportions 50 / 50 (les mêmes que celles de départ) avec un très bon rendement de 81%.



Figure 4.20. Synthèse des rotaxanes $42T.4PF_6$ et $42t.3PF_6$ à partir du mélange de pseudo-rotaxanes $40T.4PF_6$ et $40t.3PF_6$: le rendement global en mélange des deux rotaxanes est de 81%.

La réaction d'enfilage et la formation du triazole sont fortement ressenties par les protons f (CH₂ du côté du ligand) et les protons j (CH₂ du côté du bouchon) et ces deux réactions peuvent être facilement suivies par RMN ¹H (Figure 4.21.).



Figure 4.21. Comparaison des déplacements chimiques en RMN ¹H dans $CDCI_3$ des protons j et f entre a) le ligand azoture benzylique **39**, b) le mélange de pseudo-rotaxanes **40T.4PF**₆ et **40t.3PF**₆ après enfilage, c) le groupement encombrant propargylique **41**, d) le mélange de rotaxanes **42T.4PF**₆ et **42t.3PF**₆.

Lors de la réaction d'enfilage, les protons f ne sont que très légèrement déblindés mais deux signaux sont obtenus (protons sonde pour l'identification des pseudo-rotaxanes, *cf.* § *IV.2.*) : a) \rightarrow b), un signal par espèce en solution.

Lorsque que le mélange de pseudo-rotaxanes est bouchonné, ces mêmes protons f ne sont plus liés à un azoture mais à un triazole, ce qui a pour effet de très fortement déblinder leurs signaux : b) \rightarrow d), la différence de déplacement chimique est d'un peu plus d'1 ppm. Les protons j sont également affectés car ils ne sont plus liés à la triple liaison, eux aussi sont liés à un triazole : c) \rightarrow d), le déblindage est d'environ 0,5 ppm.

V.2. Séparation des rotaxanes

La séparation des rotaxanes de Cu(I) a été un challenge, comme le montre la plaque CCM de la Figure 4.22. Les deux produits ont quasiment la même rétention frontale dans les conditions optimales suivantes (les seules qui permettent de distinguer les deux produits) : plaque de SiO₂, élution CH₂Cl₂ / MeOH 95 / 5.



Figure 4.22. Chromatographie sur couche mince du mélange trimère / tétramère de rotaxanes de Cu(I) **42T.4PF**₆ et **42t.3PF**₆ sur SiO₂, DCM / MeOH 95 / 5.

Une séparation sur colonne de chromatographie par exclusion de taille a tout d'abord été essayée (Bio-BEADS, THF), mais aucune séparation n'a été observée.

Nous nous sommes alors tournés vers la flash chromatographie, permettant de faire un maximum d'essais en un minimum de temps : les meilleures conditions pour séparer les 2 composés ont été un mélange CH_2Cl_2 / MeOH (de 0% MeOH à 3% MeOH) sur SiO₂ avec un débit de 15 mL.min⁻¹. Les problèmes majeurs de la séparation des deux espèces ont été :

- l'inversion sur colonne par rapport à la CCM : le tétramère a une rétention frontale supérieure à celle du trimère, mais sur colonne « l'ordre » est le même au départ puis s'inverse au fur et à mesure de l'élution

- la difficulté de distinguer sur CCM la présence d'un ou deux produits dans les différentes fractions (il n'y a jamais eu de séparation visible directement sur la colonne, nous devions nous reposer sur la distinction sur CCM, aussi faible fut-elle).

Après 10 flash chromatographies, nous sommes parvenus à isoler, à partir de 105 mg de mélange, 30 mg de [3]rotaxane de Cu(I) **42t.3PF**₆ (ce qui correspond à 33% du mélange de départ) et 8 mg de [4]rotaxane de Cu(I) **42T.4PF**₆ (ce qui correspond à 7% du mélange de départ) contenant tout de même encore un peu de trimère (environ 10%). La distinction des deux produits a été plus aisée en RMN ¹H, comme le montre la Figure 4.23.



Figure 4.23. Comparaison RMN ¹H dans $CDCI_3$ à 500 MHz entre a) le [3]rotaxane de Cu(I) **421.3PF**₆ et b) le [4]rotaxane de Cu(I) **42T.4PF**₆ majoritaire avec le [3]rotaxane minoritaire (environ 10%).

Les protons sonde f ont été un élément indéniable pour confirmer la séparation (δ = 5,63 ppm pour le trimère et 5,59 ppm pour le tétramère), mais nous avons également pu nous baser sur la différence de déplacement chimique des protons 7 (δ (t) = 8,59 ppm et δ (T) = 8,44 ppm), m₁ (δ (t) = 8,50 ppm et δ (T) = 8,57 ppm), 5 (δ (t) = 7,98 ppm et δ (T) = 7,63 ppm) et 6 (δ (t) = 8,28 ppm et (δ (T) = 8,17 ppm).

V.3. Démétallation

La réaction de démétallation a été effectuée uniquement sur le [3]rotaxane de Cu(I) **42t.3PF**₆ (Figure 4.24.), le [4]rotaxane de Cu(I) n'étant pas propre.



Figure 4.24. Démétallation du [3]rotaxane de Cu(I) pour donner le [3]rotaxane correspondant.

Le complexe de Cu(I) **42t.3PF**₆ a été solubilisé dans un mélange 2 : 1 CH₂Cl₂ / CH₃CN. 45 équivalents de KCN (15 équivalents par cation métallique) solubilisés dans H₂O ont été ajoutés. Après 4h à température ambiante, le [3]rotaxane **43t** a été obtenu quantitativement.

Des spectres RMN (¹H, COSY, ROESY) ont été effectués à température ambiante et à haute température : malheureusement, nous nous sommes trouvés dans l'incapacité d'attribuer tous les signaux observés, à cause des changements conformationnels du [3]rotaxane **43t**. Néanmoins, nous avons été en mesure de remarquer l'important déblindage du signal des protons m' (protons des phényles en positions 2 et 9 de la phénanthroline de la partie anneau de la molécule) : alors que dans le complexe de Cu(I) ces protons subissent un fort blindage (δ = 6,02 ppm) de la phénanthroline de la partie enfilée, ils retrouvent un déplacement chimique compatible avec une espèce non métallé (δ = 6,85 ppm).

Un spectre de masse (ES-MS) nous a permis de confirmer que nous avions bien démétallé le composé $42t.3PF_6$.

VI. CONCLUSION

Nous avons été en mesure de préparer un nouveau ligand (le composé **39**). Celui-ci est analogue au ligand utilisé dans le chapitre 3 : nous l'avons fonctionnalisé par un azoture benzylique avec un bon rendement global de 24%. Ce nouveau ligand nous a permis de préparer un mélange de [3]- et [4]pseudo-rotaxanes de Cu(I) dont la proportion a été contrôlée grâce aux études physico-chimiques menées dans le chapitre 3. Le mélange de pseudo-rotaxanes a ensuite été bouchonné par formation de triazoles catalysée au Cu(I), avec un rendement de 81% : cette réaction a permis d'isoler le [3]rotaxane de Cu(I), sa démétallation par des ions cyanures nous a mené à l'obtention du [3]rotaxane **43t** quantitativement.

Les suites possibles de ce projet sont prometteuses. En effet, il serait intéressant :

- d'utiliser à la place du bouchon **41**, un fragment mésogène tel que celui greffé sur le [2]caténane du chapitre 2. Nous pourrions former une liaison ester à partir d'un fragment mésogène acide carboxylique et du mélange de pseudo-rotaxanes que nous obtiendrions par enfilage au Cu(I) du composé **37**. Il serait également possible d'utiliser le mélange de complexes **40t.3PF**₆ et **40T.4PF**₆ et de bouchonner ces pseudo-rotaxanes par formation de triazoles avec un groupement mésogène alcyne terminal tel que celui qui a été utilisé lors de la collaboration entre les équipes de T. Kato (Japon) et de J.F. Stoddart (Etats-Unis)^[77]. Une mésophase serait ainsi induite.

- de modifier la fonctionnalisation du ligand **39** : la préparation de l'analogue alcyne terminal permettrait d'agrandir le système. En effet, une réaction de greffage de

groupements encombrants par formation de triazoles avec une terpyridine portant un groupement encombrant et un azoture doterait le système d'un site tridentate : une machine moléculaire à mouvement bidimensionnel serait alors formée (Figure 4.25.). Nous pourrions nous inspirer du travail effectué au laboratoire par Y. Trolez sur la préparation d'un ligand bis-bidentate fonctionnalisé par des alcynes ^[127]; la terpyridine a été préparée au laboratoire par S. Durot ^[128].



Figure 4.25. Extension possible du projet vers une machine moléculaire bidimensionnelle basée sur un [4]rotaxane de Cu(I),

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le domaine de la chimie topologique. Il regroupe deux projets :

- un premier projet était de préparer un [2]caténane auquel ont été greffés des fragments mésogènes dans le but d'induire la formation d'une mésophase. Ce projet a été effectué en collaboration avec l'équipe du Prof. T. Kato à l'université de Tokyo, au Japon

- un deuxième projet, que l'on peut diviser en deux parties, consistait en la synthèse de complexes entrelacés bidimensionnels cycliques en équilibre - des pseudorotaxanes - (« daisy chains » cycliques, poursuite du travail de T. Kraus) et d'en étudier la physico-chimie, puis de préparer des complexes entrelacés isolables - des rotaxanes - en se basant sur les études précédentes.

Le premier projet a permis d'organiser des composés à topologie non triviale à l'échelle du nanomètre, en utilisant les propriétés d'arrangement des cristaux liquides. Pour cela, un [2]caténane contenant deux chélates 1,10-phénanthroline fonctionnalisés en positions 2 et 9 a été synthétisé en utilisant l'effet de matrice du Cu(I). Chaque anneau a été fonctionnalisé par des fonctions alcool benzylique. Une réaction d'estérification entre ce [2]caténane et des fragments mésogènes a été effectuée. La métallation au Cu(I) du [2]caténane-CL ainsi préparé a conduit au [2]caténane-CL de Cu(I). Les propriétés de cristal liquide de ces deux espèces ont été étudiées par E. Baranoff (équipe du Prof. T. Kato) : la formation de mésophases smectiques stables sur une grande plage de températures a été observée et caractérisée par microscopie optique à polariseurs croisés, diffraction des rayons X aux petits angles et analyse calorimétrique différentielle. Il a été montré que les fragments mésogènes contrôlaient l'arrangement. La conformation globale des anneaux du cœur [2]caténane est la même, que la molécule soit métallée ou non. L'influence du lien topologique pour la formation de mésophases a également été étudiée : le macrocycle fonctionnalisé par un alcool benzylique, constituant du [2]caténane, a été substitué par les mêmes fragments mésogènes. Une phase

smectique a été obtenue, mais sa stabilité thermique est moindre que dans le cas des [2]caténanes-CL. Ainsi, il a été démontré que la caténation pouvait être un nouvel outil afin de stabiliser thermiquement des mésophases.

Dans la première partie du second projet, des « daisy chains » cycliques à 3, 4 ou 5 constituants (trimère, tétramère et pentamère de pseudo-rotaxanes) ont été obtenues. Elles ont été préparées par complexation entre un ligand, dont l'anneau portant un chélate 1,10-phénanthroline endocyclique est directement lié à un axe comportant également un chélate 1,10-phénanthroline, et les cations métalliques Cu(I), Ag(I) et Zn(II). Tous les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse, spectroscopie de RMN et DOSY.

Dans le cas des complexes de Cu(I) et d'Ag(I), un [3]pseudo-rotaxane en équilibre avec le [4]pseudo-rotaxane correspondant ont été obtenus. La proportion des deux espèces a pu être contrôlée par la concentration et la température : à concentration élevée et à température ambiante le tétramère est majoritaire, à concentration faible et à température élevée le trimère est majoritaire. Les études physico-chimiques menées sur ces complexes nous ont permis de supposer que le processus (lent) conduisant à l'équilibre était principalement d'origine entropique.

Dans le cas des complexes de Zn(II), un comportement particulier a pu être mis en évidence car trois espèces ont été formées : un [3]-, un [4]- et un [5]pseudo-rotaxanes. La dilution des solutions de complexes dans l'acétonitrile n'a pas conduit à un changement de proportion entre les espèces et il a fallu chauffer à 110°C pendant plusieurs jours pour pouvoir observer la disparition du pentamère et une nouvelle proportion de trimère et de tétramère. Nous avons pu mettre en évidence le fait que le produit cinétique est le trimère et qu'un mélange de trimère et de tétramère (avec le tétramère majoritaire) est obtenu à l'équilibre thermodynamique.

La deuxième partie du second projet utilise les résultats obtenus dans l'étude physico-chimique des pseudo-rotaxanes dans le but des les isoler. Ainsi, un nouveau ligand a été synthétisé : il a été fonctionnalisé par une fonction azoture benzylique dans le but de bloquer l'axe des pseudo-rotaxanes de Cu(I) par formation catalysée de triazoles. Le [3]rotaxane de Cu(I) a été isolé et caractérisé, puis démétallé. Le [4]rotaxane de Cu(I) n'a pas pu être isolé.

Les perspectives de ce travail de thèse sont prometteuses. En effet, il serait intéressant de bloquer les axes des [3]- et [4]pseudo-rotaxanes par des fragments mésogènes dans le but de générer une mésophase topologiquement fascinante. Il serait également possible de bloquer les axes des pseudo-rotaxanes par des fragments contenant un site tridentate (une terpyridine) : une machine moléculaire bidimensionnelle serait alors préparée. Il serait également très intéressant de bloquer leurs axes par des terpyridines-mésogènes : une machine moléculaire formant une mésophase serait obtenue. L'ordre positionnel de cette machine moléculaire serait maîtrisé et la mise en mouvement de la machine pourrait contrôler le comportement de la mésophase formée.

ANNEXE A

CRISTAUX LIQUIDES : DÉFINITIONS, MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ^{[129]-[132]}

I. DÉFINITIONS

I.1. Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?

L'expression « cristal liquide » est une dénomination antinomique. Cette dénomination montre le caractère ambigu de ce type de composés : ils sont déterminés par un état de la matière présentant une agrégation particulière, entre le solide cristallin parfaitement organisé et le liquide isotrope fluide et amorphe.

L'état cristal liquide est également appelé état mésomorphe ou mésophase : c'est le quatrième état de la matière. Un état mésomorphe présente des propriétés d'anisotropie et combine la fluidité du liquide et l'ordre de l'état cristallin : une mésophase apparaît lorsque l'ordre positionnel du cristal est progressivement perdu tout en conservant l'ordre en orientation (Figure A.1.).



Figure A.1. Perte progressive de l'ordre tridimensionnel de position et de l'ordre d'orientation cristallin vers le liquide isotrope en fonction de la température.

I.2. Quelles sont les différentes familles ?

Les cristaux liquides sont classés selon deux grandes familles : les lyotropes et les thermotropes.

Les cristaux liquides lyotropes

Les molécules susceptibles de s'organiser en mésophases lyotropes, dont les paramètres d'état sont la température et la concentration, possèdent en général un caractère amphiphile, cependant tous les amphiphiles ne donnent pas nécessairement lieu à des mésophases mais simplement à des agrégations en micelles ou vésicules. Ces dernières donnent lieu à des mésophases lyotropes lorsque la concentration micellaire critique (10⁻⁵-10⁻³ mol.L⁻¹) est dépassée : les micelles s'auto-organisent alors en réseaux ordonnés d'agrégats (mésophases).

Les cristaux liquides thermotropes

Les molécules susceptibles de s'organiser en mésophases thermotropes, dont le paramètre d'état est la température, sont appelées mésogènes et ont toutes comme caractéristiques communes une anisotropie structurale et une forte amphipathie (c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'au moins deux blocs distincts aux propriétés physico-chimiques différentes). La formation d'une mésophase et sa nature sont liées à l'architecture moléculaire du mésogène. Les molécules donnant lieu à des mésophases thermotropes sont regroupées en deux catégories :

- *les mésogènes calamitiques* : ont une forme de bâtonnet, sont constitués d'une partie rigide centrale composée de plusieurs noyaux aromatiques ou hétéroaromatiques reliés entre eux de telle manière qu'une anisométrie moyenne soit maintenue, et d'une chaîne aliphatique grasse à au moins l'une des extrémités pour apporter de la fluidité (Figure A.2.).



Figure A.2. Exemples typiques de mésogènes calamitiques.

 - les mésogènes discotiques : les mésogènes de ce type ont en général une partie centrale (rigide ou flexible) en forme de disque, voire carrée, et les mêmes critères structuraux que précédemment sont appliqués (Figure A.3.).



Figure A.3. Exemples typiques de mésogènes discotiques.

Il existe d'autres sortes de mésogènes qui ne peuvent être classés ni dans les mésogènes calamitiques, ni dans les discotiques. Ce sont les polycaténaires (basés sur le motif calamitiques avec un cœur central plutôt allongé), les mésogènes « bananes » ou coniques (cœur rigide en forme de coude), les molécules sanidiques (intermédiaires entre un bâton et un disque, forme rectangulaire avec 2 ou 4 chaînes terminales), les métallomésogènes, les polyphiles (blocs composés de 3 parties chimiquement très différentes les unes des autres), les polymères (blocs composés de plusieurs chaînes polymères différentes) et les dendrimères (greffage de mésogènes sur les branches périphériques).

I.3. Quels sont les différents types de mésophases ?

Les mésogènes calamitiques forment plusieurs sortes de mésophases :

- *la phase nématique* : notée N, elle est la plus simple, la plus fluide et la plus désordonnée des mésophases. Elle constitue la dernière mésophase observée avant le liquide isotrope, lorsqu'elle se présente. Les molécules ont tendance à s'aligner en

moyenne parallèlement les unes aux autres selon un directeur \hat{n} . La phase nématique est donc caractérisée par un ordre orientationnel unidimensionnel. Son degré d'ordre peut être quantifié et il est donné par le paramètre d'ordre *S* (Figure A.4.). Cette mésophase est la base de tous les systèmes d'affichage.



Figure A.4. Représentation d'une phase nématique et paramètre d'ordre S.

- *la phase nématique chirale* : notée N^{*}, elle est observée lorsqu'une phase nématique est constituée d'un énantiomère pur, à partir d'un mélange d'énantiomères en proportion non équimolaire, ou dans un racémique ou composé non chiral dopé par un matériau chiral. Du fait des contraintes imposées par la chiralité, les molécules ne peuvent s'aligner côte à côte aussi facilement et l'axe moléculaire va se décaler légèrement par rapport à ses voisins : le directeur se déplace en décrivant une hélice dépendant de la chiralité moléculaire ; deux énantiomères vont décrire une hélice de sens opposé. Le pas de l'hélice est de l'ordre de la longueur d'onde du visible.

- *les phases smectiques* (Figure A.5.) : notées S, elles ont un ordre supérieur à la phase nématique. En plus de l'ordre orientationnel, les axes moléculaires étant orientés parallèlement les uns aux autres dans des couches parallèles et équidistantes, les mésogènes sont également soumis à un ordre positionnel. Il existe plusieurs variétés de phases smectiques dépendantes de l'organisation des mésogènes au sein des couches : S_A (mésogènes orientés en moyenne parallèlement à la normale aux couches), S_B (appelée également hexatique B, mésogènes orientés en moyenne parallèlement à la normale suivant un arrangement hexagonal), S_C (dérivée de la S_A , les mésogènes sont inclinés d'un angle moyen θ par rapport à la normale aux couches), S_F (dérivée de S_B , mésogènes inclinés dans les couches selon une

face de l'hexagone à l'intérieur des couches) et S_I (dérivée de S_B , mésogènes inclinés dans les couches selon une arête de l'hexagone à l'intérieur des couches).



Figure A.5. Représentation schématique de l'organisation des molécules calamitiques dans les mésophases smectiques A et C.

les phases smectiques chirales : les phases S_C, S_I et S_F peuvent exister en tant que modifications chirales de la même manière que la phase N^{*}. Elles sont alors notées S_C^{*}, S_I^{*} et S_F^{*}. Leur structure montre une disposition des molécules en couche avec une torsion continue, le directeur des molécules se déplace d'une couche à l'autre en décrivant une hélice (Figure A.6.).



Figure A.6. Représentation schématique de l'organisation moléculaire dans la phase S_C^{*}.

Les mésogènes discotiques forment également plusieurs sortes de mésophases :

-les phases nématiques discotiques et colonnaires 1D : la plus simple des mésophases discotiques qui se forme est la phase nématique notée N_D , elle a la même structure que la phase N mais est plus rarement observée. La phase chirale N_D^* existe également. Il existe aussi une mésophase constituée d'un arrangement nématique de colonnes, notée N_{Col} . Ces mésophases possèdent uniquement un ordre orientationnel.

-les phases colonnaire 2D (Figure A.7.): ces mésophases résultent de l'empilement de molécules discoïdes pour former des colonnes parallèles qui s'organisent périodiquement suivant un réseau bidimensionnel. Ces réseaux peuvent adopter des symétries hexagonale (mésophase Col_H), rectangulaire ou carrée (mésophases Col_R ou Col_{sq}) et oblique (mésophase Col_{obl}). Des phases colonnaires chirales (ou ferro-électriques) existent également et sont obtenues à partir de mésogènes discotiques chiraux, bananes ou coniques. Les contraintes stériques dues à la chiralité génèrent une torsion le long de l'axe colonnaire, et ces colonnes chirales ainsi obtenues peuvent ensuite s'organiser dans des réseaux bidimensionnels.



Figure A.7. Représentation schématique de l'organisation des disques empilés en colonnes en réseaux bidimensionnels hexagonal, rectangulaire et oblique.

Les mésophases des autres mésogènes :

Les mésophases décrites précédemment sont les plus connues et les plus répandues. Il existe cependant une grande diversité d'autres phases mésomorphes :

- *les phases bananes* : il existe deux possibilités d'arrangement, soit une mésophase colonnaire de symétrie rectangulaire est formée (les mésogènes bananes et coniques alignent leur moment dipolaire le long de la colonne), soit des rubans sont formés (type smectique, les molécules bananes s'arrangent dans le plan dans un

mode antiparallèle). Dans le second cas, il peut y avoir formation de phases antiferroélectriques notées S_{PA} (la polarisation entre deux couches adjacentes s'annule) ou de phases ferroélectriques notées S_{CPA} avec chiralité inhérente (les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches) qui peut donner lieu à une structure supramoléculaire chirale (structures suprahélicoïdales).

- *les phases laminées* : notées Lam, elles sont adoptées par certains composés ayant une structure sanidique et par des molécules polyphiliques. Ce type de mésophases résulte de la disposition parallèle de plans infinis dans lesquels les cœurs aromatiques sont allongés dans ces plans. Ces feuillets sont séparés les uns des autres par des sous-couches de chaînes alkyles. Il en existe plusieurs modifications selon l'orientation des molécules dans ces feuillets, et la corrélation des feuillets dans la troisième direction de l'espace. Des phases nématiques (Lam_N) et smectiques (lam_{SA}) sont donc observées.

- *les phases lamello-colonnaires et smectiques biaxes* : notées Col_L et S_{Ab} , elles sont obtenues avec des mésogènes de forme rectangulaire (sanidiques) et l'ordre positionnel entre les colonnes formées peut disparaître (si le nombre de chaînes est réduit) donnant naissance à des mésophases Col_L , ou alors il peut y avoir perte supplémentaire de l'ordre positionnel à longue distance des molécules au sein des couches pour donner la phase S_{Ab} .

- *les phases cubiques* : ce sont les plus singulières et les plus complexes car en raison de leur symétrie cubique, ces phases sont isotropes et ne présentent donc aucune biréfringence. Elles sont obtenues avec certains mésogènes calamitiques, les polycaténaires, les polyphiles et les dendrimères.

- les phases des dendrimères et de polymères : dans le cas des dendrimères, les phases smectiques résultent de l'assemblage de nano-objets dendritiques de forme cylindrique, les structures colonnaires résultent de l'auto-assemblage de disques moléculaires en colonne et les phases nématiques sont observées pour des dendrimères substitués par des groupes périphériques en haltère. Dans le cas des polymères, les mêmes mésophases sont observées pour des squelettes sur le modèle précédent (exception des polymères tri-bloc ABC en étoile pour lesquels de nouvelles morphologies de symétries tétragonale, hexagonale et lamellaire sont obtenues).

II. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Une phase mésomorphe peut être caractérisée par différentes techniques : la microscopie optique entre polariseurs croisés, la diffraction des rayons X aux petits angles et l'analyse calorimétrique différentielle.

II.1. La microscopie optique entre polariseurs croisés (Polarized Optical Microscopy POM)

Un microscope optique à polariseurs croisés est constitué d'une source lumineuse, de deux polariseurs croisés et d'un microscope optique classique (Figure A.8.).



Figure A.8. Schéma d'un microscope optique à polariseurs croisés.

La lumière arrive par le premier polariseur, passe à travers l'échantillon et à travers le deuxième polariseur qui est perpendiculaire au premier. Les cristaux liquides sont des matériaux anisotropes, ils sont donc sujets au phénomène de biréfringence (Figure A.9., quand un rayon à incidence normale traverse un matériau biréfringent, il se divise en deux rayons réfractés, un rayon ordinaire $n_{//}$ (ou n_o) qui prolonge le rayon incident et un rayon extraordinaire n_{\perp} (ou n_e) qui est dévié en traversant l'objet).



Figure A.9. Représentations schématiques a) d'un mésogène et de ses deux indices de réfractions ; b) de la perte de biréfringence en chauffant une phase nématique jusqu'au liquide isotrope.

Le filtre analyseur placé après l'échantillon sélectionne les rayons lumineux selon leur polarisation. Ainsi, selon la quantité dont a tourné la polarisation (donc selon la nature des cristaux), ceux-ci apparaissent plus ou moins lumineux, de couleurs différentes, avec des défauts optiques particuliers. Le résultat de l'observation s'appelle une texture optique qui permet d'identifier le type de mésophase de l'échantillon. Par exemple, une phase nématique présente une texture optique très différente d'une phase smectique (Figure A.10.).





II.2. La diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering SAXS)

La diffraction des rayons X aux petits angles est utilisée sur des échantillons présentant des inhomogénéités à l'échelle du nanomètre. C'est une diffraction basée sur la différence de trajectoire entre le faisceau diffracté et la prolongation linéaire du faisceau incident après son interaction avec des structures plus grandes que la 165

longueur d'onde du faisceau incident. L'angle de diffraction est faible (0,1-10°), c'est pour cela qu'on lui donne le nom de diffraction aux petits angles. La diffraction des rayons X aux petits angles donne des informations sur la taille et la forme des macromolécules, et sur les distances caractéristiques des matériaux partiellement ordonnés (comme les cristaux liquides). Cette technique donne ainsi des informations sur la structure. L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X : le faisceau est dévié en suivant un angle, angle équivalent à l'angle incident θ . Il représente une caractéristique de la distance interplanaire d qui peut être calculée par la loi de Bragg (Figure A.11.).



Figure A.11. Schéma élémentaire de diffractions par des plans équidistants.

II.3. L'analyse calorimétrique différentielle ou à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC)

Le comportement thermique d'échantillons peut être analysé par la DSC : on mesure la quantité de chaleur absorbée par les cristaux liquides, à chaque transition de phase correspond un pic d'enthalpie. Cette méthode permet d'obtenir des paramètres thermodynamiques tels que les températures de transition de phase et les variations d'entropie corrélées à ces transitions : si une transition de phase a lieu, alors une variation d'entropie a lieu et elle peut être mesurée par l'appareil ; ainsi, la variation d'entropie à l'équilibre liée à la transition de phase peut être déduite en utilisant l'équation $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$. Comme le système est à l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $\Delta S = \Delta H/T$. La variation d'entropie est directement liée à la perte d'ordre positionnel et d'ordre orientationnel dans l'organisation des molécules au sein de la mésophase. Les thermogrammes permettent de visualiser les transitions de phase (Figure A.12.).



Figure A.12. Thermogramme représentant des transitions de phases : de smectique vers nématique et de nématique vers le liquide isotrope.

ANNEXE B

LISTE DES MOLÉCULES













Famille de complexes 26: M=Cu X=PF₆⁻

Famille de complexes 27: M=Ag X=OTf⁻

Famille de complexes 28: M=Cu X=OTf-









EXPERIMENTAL SECTION

INSTRUMENTATION

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were acquired on either a Bruker AVANCE 300 (300 MHz) or a Bruker AVANCE 400 (400 MHz) or a Bruker AVANCE 500 (500 MHz) spectrometer. The spectra were referenced to residual proton-solvent references (CD_3CN : 1.94 ppm, acetone- d_6 : 2.05 ppm, methanol- d_4 : 3.31 ppm, D_2O : 4.79 ppm, CD_2CI_2 : 5.32 ppm, $CDCI_3$: 7.26 ppm). In the assignments, the chemical shift (in ppm) is given first, followed, in brackets, by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, w: wide signal), the value of the coupling constants in Hertz if applicable, the number of protons implied and their assignments.

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

UV-visible spectra were recorded with a Kontron Instruments UVIKON 860 spectrometer at 25 °C with 1 cm path cell. All measurements were made in dichloromethane solutions.

CHROMATOGRAPHIC SUPPORTS

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

SOLVENTS AND CHEMICALS

Some solvents were dried in the laboratory by distillation under argon, over the appropriate drying agent: tetrahydrofuran and toluene over sodium/benzophenone, dichloromethane, acetone and ethanol over CaH₂, triethylamine over KOH. All other anhydrous solvents used are commercially available ("analytical grade").

All commercial chemicals were of the best commercially available grade, and were used without further purification, except *n*-BuLi, titrated using the double titration method described by H. Gilman *et al* ^[133].

In the description of the following procedures, "degassed" means three vacuumargon cycles. Compound 1 ^[70] : 2,9-bis(4-{2-[2-hydroxyethoxy(ethoxy)]}phenyl)-1,10phenanthroline



2,9-bis(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline ^[4] (4 g, 11.4 mmol, 1 eq.) was added to a suspension of K₂CO₃ (15.7 g, 114 mmol, 10 eq.) in *N*,*N*-dimethylformamide (DMF). After 30 min at 60°C, 2-(2-chloroethoxy)ethanol (8.5 mL, 80.5 mmol, 7 eq.) was introduced and the temperature was raised to 100°C and maintained for 48h. The mixture was filtered while it was still hot and the solid was washed with 50 mL of DMF and 50 mL of ethyl acetate. The solvents were removed in vacuo and the residue taken up in CH₂Cl₂ / H₂O (100 mL / 100 mL). The organic layer was washed twice with 100 mL of H₂O, the aqueous layer was extracted 3 times with 50 mL of CH₂Cl₂. The combined organic layers were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica-gel (eluent CH₂Cl₂ containing 1 to 3 % MeOH) giving **1** as a yellow oil (4.045 g, 7.49 mmol, 66 % yield).

 $\frac{1}{\text{H-NMR}} (\text{CDCI}_3, 300 \text{ MHz}): 8.43 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_0\text{)}; 8.27 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{4,7}\text{)}; 8.09 \text{ (d, } J = 8.6 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{3,8}\text{)}; 7.75 \text{ (s, } 2\text{H, } \text{H}_{5,6}\text{)}; 7.14 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_m\text{)}; 4.27 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_{\alpha}\text{)}; 3.94 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_{\beta}\text{)}; 3.81 \text{ (m, } 4\text{H, } \text{H}_{\delta}\text{)}; 3.73 \text{ (t, } 4\text{H, } J = 4.8 \text{ Hz, } \text{H}_{\gamma}\text{)}; 2.20 \text{ (t, } J = 6.0 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{OH}\text{)}.$

Compound 2 ^[70] : 2,9-bis(4-{2-[2-(4-toluenesulfonyl)ethoxy(ethoxy)]}-phenyl)-1,10-phenanthroline



Compound **1** (3.56 g, 6.59 mmol, 1 eq.) was dissolved in distilled CH_2Cl_2 (500 mL), degassed with 3 argon-vacuum cycles and placed under argon. When the temperature reached 0°C, distilled triethylamine (7.3 mL, 52.7 mmol, 8 eq.) was added using a syringe. Then a solution of TsCl (5 g in 30 mL of CH_2Cl_2 , 26.4 mmol, 4 eq.) was introduced dropwise, followed by DMAP (32 mg, 0.26 mmol, 0.04 eq.). The solution was maintained at 0°C during 3h then 20h at room temperature. Since a control by TLC showed remaining starting material, the mixture was cooled down again to 0°C and 2.74 mL of NEt₃ (19.8 mmol, 3 eq.) and 3.8 g of TsCl in 20 mL of CH_2Cl_2 (19.8 mmol, 3 eq.) were added. After stirring 20h a room temperatue, 100 mL of H_2O were added: the aqueous layer was extracted 3 times with 50 mL of CH_2Cl_2 . The organic layer was washed 3 times with 100 mL of water. The combined organic layers were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica-gel (eluent CH_2Cl_2 containing 1 to 2 % MeOH) giving **2** as a yellow solid (4.297 g, 5.06 mmol, 77 % yield).

¹<u>H-NMR (CDCl₃, 300 MHz)</u>: 8.43 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{o1}); 8.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.09 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{3,8}); 7.82 (d, J = 8.1 Hz, 4H, H_{o2}); 7.75 (s, 2H, H_{5,6}); 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 4H, H_{m2}); 7.09 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{m1}); 4.23 (t, J = 4.8 Hz, 4H, H_α); 4,18 (t, J = 4.8 Hz, 4H, H_β); 3,82 (m, 8H, H_{γ,δ}); 2,40 (s, 6H, H_a).

Compound 3 phenanthroline



A solution of **2** (500 mg, 0.59 mmol, 1 eq.) in acetone (170 mL) was refluxed for 50h with portion-wise addition of LiBr (1.02 g, 11.8 mmol, 3x20 eq.). The solvent was removed and the residue taken up in CH_2Cl_2 / H_2O (100 mL / 100 mL). The aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of CH_2Cl_2 , the organic layer was washed 3 times with 50 mL of H_2O . The organic layers were combined and evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica-gel (eluent CH_2Cl_2) giving **3** as a yellow oil (309 mg, 0.46 mmol, 78 % yield).

<u>¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz)</u>: 8.43 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_o); 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{3,8}); 7.75 (s, 2H, H_{5,6}); 7.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_m); 4.28 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H, H_α); 3.95 (m, 8H, H_{β,γ}); 3.54 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H, H_δ).

Compound 4^[71]: macrocycle m-31



A degassed solution of compound **2** (500 mg, 0.59 mmol, 1.1 eq.) and 3,5dihydroxybenzyl alcohol (75 mg, 0.54 mmol, 1 eq.) in 60 mL of DMF was added dropwise using a pressure equalising dropping funnel (4 mL per hour) to a vigourously stirred (mechanical stirrer) and degassed suspension of Cs_2CO_3 (dried in the oven, 790 mg, 2.43 mmol, 4.5 eq.) in 165 mL of DMF at 55°C. After the addition, the mixture was maintained at this temperature for 24h. The solvent was removed in 180
vacuo and the residue taken up in CH_2CI_2 / H_2O (100 mL / 100 mL). The aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of CH_2CI_2 , the organic layer was washed twice with 50mL of H_2O and the combined organic layers were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica-gel (eluent CH_2CI_2 containing 0 to 0.6 % MeOH) giving **4** as a white solid (131 mg, 0.2 mmol, 38 % yield).

The same reaction conditions were applied to prepare **4** starting from **3**: an equivalent yield was obtained.

 $\frac{^{1}\text{H-NMR} (\text{CDCl}_{3}, 300 \text{ MHz})}{(\text{CDCl}_{3}, 300 \text{ MHz})}: 8.36 (d, J = 9\text{Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{o}); 8.28 (d, J = 8.4\text{Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{4,7}); 8.08 (d, J = 8.4\text{Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{3,8}); 7.76 (s, 2\text{H}, \text{H}_{5,6}); 7.12 (d, J = 9\text{Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{m}); 6.42 (t, J = 2.2\text{Hz}, 1\text{H}, \text{H}_{b}); 6.33 (d, J = 2.2\text{Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{c}); 4.33 (t, J = 4.8 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{\alpha}); 4.17 (s, 2\text{H}, \text{H}_{d}); 4.13 (t, J = 4.8 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{\beta}); 3,96 (m, 8\text{H}, \text{H}_{\gamma,\delta}).$

<u>ES-MS</u>: found m/z 645.26 [M+H]⁺, calculated for C₃₉H₃₆N₂O₇H⁺ m/z: 644.26.

Compound 5.PF₆:



A degassed solution of $Cu(CH_3CN)_4$.PF₆ (76.3 mg, 0.20 mmol, 1.01 eq.) in 25 mL of CH₃CN was transfered via canula to a degassed solution of **4** (127 mg, 0.197 mmol, 1 eq.) in 50 mL of distilled CH₂Cl₂. The resulting solution turned orange upon stirring 15 min. A degassed solution of **2** (167 mg, 0.197 mmol, 1 eq.) in 20 mL of distilled CH₂Cl₂ was introduced via canula into the previous solution which turned red. The progress of the reaction was controlled by TLC (CH₂Cl₂ / MeOH 94:6). After 2h, the

solvents were evaporated to dryness and the crude was taken up with 50 mL of CH_2CI_2 and 50 mL of H_2O . The aqueous layer was extracted with CH_2CI_2 (3 x 25 mL), and the organic layer was washed with H_2O (3 x 25 mL). The combined organic layers were evaporated to dryness to afford quantitatively compound **5.PF**₆. (333 mg, brown-red solid).

¹<u>H-NMR (acetone-D₆, 300 MHz)</u>: 8.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{4',7'}); 8.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.19 (s, 2H, H_{5',6'}); 8.15 (s, 2H, H_{5,6}); 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{3',8'}); 7.97 (d, *J* = 8.4Hz, 2H, H_{3,8}); 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H_{o1}); 7,57 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_o); 7.44 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, H_{o2}); 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_{m2}); 6.79 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H, H_b); 6.73 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H, H_c); 6.18 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{m1}); 6.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_m); 4.63 (s, 2H, H_d); 4.34 (m, 4H, H_α); 4.27 (m, 4H, H_α'); 3.95 (m, 4H, H_β); 3.76 (m, 20H, H_β', $H_{β',\gamma,\gamma',\delta,\delta'}$); 2.40 (s, 6H, H_a).

<u>ES-MS</u>: found m/z 1555.43 [M]⁺, calculated for C₈₅H₈₀N₄O₁₇S₂Cu⁺ m/z: 1555.43.

Compound 6.PF₆:



Compound **5.PF**₆ (400 mg, 0.235 mmol, 1 eq.), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (36 mg, 0.259 mmol, 1.1 eq.), Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (87 mg, 0.235 mmol, 1 eq.) and sodium ascorbate (29 mg, 0.165 mmol, 0.7 eq.) were dissolved in DMF (230 mL) under argon. The mixture was degassed and the temperature rose to 45°C. Then 383 mg of Cs₂CO₃ (dried in the oven) were added. The progress of the reaction was followed by TLC and when decomplexation of **5.PF**₆ was observed, 1 eq. of Cu(I), 3,5-dihydroxybenzyl alcohol and compound **2** were added. After 120 h, the solvent was removed in vacuo and the residue taken up in CH₂Cl₂ (100 mL). A saturated aqueous solution of KPF₆ (20 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 1h30. The

aqueous layer was extracted 6 times with 50 mL of CH_2CI_2 and the organic layer was washed twice with 100 mL of H_2O . The combined organic layers were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on SiO₂ (eluent CH_2CI_2 containing 0.5 to 2 % MeOH) giving **6.PF**₆ as a brown-red solid (108 mg, 31 % yield).

 $\frac{1}{\text{H-NMR}} (\text{CD}_2\text{Cl}_2, 300 \text{ MHz}): 8.52 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{4,7}); 8.03 \text{ (s, } 4\text{H}, \text{H}_{5,6}); 7.75 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{3,8}); 7.26 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{0}); 6.69 \text{ (t, } J = 2.4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{b}); 6.65 \text{ (d, } J = 2.4 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{c}); 6.04 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{m}); 4.66 \text{ (s, } 4\text{H}, \text{H}_{d}); 4.26 \text{ (m, } 8\text{H}, \text{H}_{\delta}); 3.94 \text{ (m, } 8\text{H}, \text{H}_{\delta}); 3.76 \text{ (m, } 16\text{H}, \text{H}_{\alpha,\beta}).$

<u>ES-MS</u> : found *m*/z 1351.44 [M]⁺, calculated for $C_{78}H_{72}N_4O_{14}Cu^+$ *m*/z: 1351.4336. <u>T_{fus}</u>: 128°C.

Compound 7:



A solution of KCN (52 mg, 0.8 mmol, 8 eq.) in H₂O (3 mL) was added to a solution of compound **6.PF**₆ (150 mg, 1.10^{-4} mol, 1 eq.) in a mixture of CH₃CN / CH₂Cl₂ (15 mL / 8 mL). After 5 h, the same amount of KCN was added again. After 24h, the solvents were removed in vacuo, 100 mL of H₂O and 100 mL of CH₂Cl₂ were added. The aqueous layer was extracted 3 times with 50 mL of CH₂Cl₂, the organic layer was washed twice with 100 mL of water. The organic layers were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on SiO₂ (eluent CH₂Cl₂ containing 0.5 to 6 % MeOH) giving catenane **7** as a yellow solid (60 mg, 47 % yield). Macrocycle **4** was also isolated (30 mg) showing that during the course of the demetallation reaction, opening reactions of a macrocycle also occur.

 $\frac{^{1}\text{H-NMR} (\text{CDCI}_{3}, 300 \text{ MHz})}{(\text{s}, 4\text{H}, \text{H}_{5,6})}; 7.03 \text{ (d}, J = 8.5 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{\text{m}}); 6.82 \text{ (s}, 2\text{H}, \text{H}_{\text{b}}); 6.51 \text{ (s}, 4\text{H}, \text{H}_{\text{c}}); 4.18 \text{ (m}, 20\text{H}, \text{H}_{d,\alpha,\delta}); 3.86 \text{ (m}, 16\text{H}, \text{H}_{\beta,\gamma}).$

<u>ES-MS</u>: found m/z 1289.53 [M+H]⁺, calculated for C₇₈H₇₂N₄O₁₄H⁺ m/z: 1289.51.

Compound 8:



The mesogenic fragment was prepared in the group of T. Kato, in Tokyo.

 $\frac{1}{\text{H-NMR}} (\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}): 7.39 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz, } 6\text{H, } \text{H}_{o2}); 7.34 \text{ (s, } 2\text{H, } \text{H}_{e}); 7.24 \text{ (d, } J = 8.3 \text{ Hz, } 6\text{H, } \text{H}_{m2}); 7.07-7.02 \text{ (m, } 1\text{H, } \text{H}_{F2}); 6.80-6.74 \text{ (m, } 1\text{H, } \text{H}_{F1}); 4.25 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{\epsilon7}); 4.22-4.17 \text{ (m, } 10\text{H, } \text{H}_{\epsilon1,\epsilon6}); 3.89-3.84 \text{ (m, } 10\text{H, } \text{H}_{\epsilon2, \ \epsilon5}); 3.82 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{\epsilon8}); 3.75 \text{ (s, } 8\text{H, } \text{H}_{\epsilon3, \ \epsilon4}); 3.74 \text{ (s, } 4\text{H, } \text{H}_{\epsilon9, \ \epsilon10}); 2.51-2.47 \text{ (m, } 3\text{H, } \text{H}_{c1}); 1.93-1.85 \text{ (m, } 12\text{H, } \text{H}_{c2eq, \ c3eq}); 1.48-1.41 \text{ (m, } 6\text{H, } \text{H}_{c2ax}); 1.35-1.20 \text{ (m, } 27\text{H, } \text{H}_{c4, \ c5, \ c6, \ c7, \ c8}); 1.10-1.02 \text{ (m, } 6\text{H, } \text{H}_{c3ax}); 0.89 \text{ (t, } J = 6.6 \text{ Hz, } 9\text{H, } \text{H}_{c9}).$

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 170.5, 152.3, 150.0 (m), 147.4, 147.2 (m), 143.0, 142.5, 132.2, 128.6, 127.1 (d), 123.9, 123.5, 123.3 (m), 109.9, 108.9, 72.4, 71.0, 70.8, 70.6, 70.5, 69.6, 69.5, 69.4, 68.8, 37.4, 37.3, 34.2, 33.5, 32.2, 26.6, 22.7, 14.1

<u>MS (MALDI)</u> : found m/z 1609.85 [M+Na]⁺, calculated m/z: 1609.85; found m/z 1625.82 [M+K]⁺, calculated m/z: 1625.82.



The liquid-crystalline macrocycle was synthetised in the group of T. Kato in Tokyo.

 $\frac{1}{\text{H-NMR}} (\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}): 8.40 \text{ (d, } J = 8.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_o\text{)}; 8.24 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{4,7}\text{)}; 8.05 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_{3,8}\text{)}; 7.73 \text{ (s, } 2\text{H, } \text{H}_{5,6}\text{)}; 7.38 \text{ (d, } J = 8.0 \text{ Hz, } 6\text{H, } \text{H}_{o2}\text{)}; 7.27-7.23 \text{ (m, } 8\text{H, } \text{H}_{m2,e}\text{)}; 7.13 \text{ (d, } J = 8.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_m\text{)}; 7.06-7.00 \text{ (m, } 3\text{H, } \text{H}_{F2}\text{)}; 6.78-6.70 \text{ (m, } 3\text{H, } \text{H}_{F1}\text{)}; 6.60 \text{ (d, } J = 1.6 \text{ Hz, } 1\text{H, } \text{H}_b\text{)}; 6.57 \text{ (d, } J = 1.6 \text{ Hz, } 2\text{H, } \text{H}_c\text{)}; 5.18 \text{ (s, } 2\text{H, } \text{H}_d\text{)}; 4.32 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } \text{H}_\alpha\text{)}; 4.23-4.10 \text{ (m, } 18\text{H)}, 3.95-3.89 \text{ (m, } 6\text{H)}, 3.87-3.79 \text{ (m, } 12\text{H)}, 3.71 \text{ (s, } 12\text{H}), 2.52-2.44 \text{ (m, } 3\text{H, } \text{H}_{c1}\text{)}, 1.93-1.85 \text{ (m, } 12\text{H, } \text{H}_{c2eq,c3eq}\text{)}; 1.51-1.41 \text{ (m, } 6\text{H, } \text{H}_{c2ax}\text{)}; 1.34-1.17 \text{ (m, } 27\text{H, } \text{H}_{c4,c5,c6,c7,c8}\text{)}; 1.10-0.99 \text{ (m, } 6\text{H, } \text{H}_{c3ax}\text{)}; 0.90 \text{ (t, } J = 6.8 \text{ Hz, } 9\text{H, } \text{H}_c\text{)}.$

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 165.7, 160.1, 160.0, 156.2, 152.2, 150.1 (m), 147.4, 147.3 (m), 146.0, 143.1, 142.6, 140.6, 138.3, 136.6, 132.6, 132.2, 129.0, 128.6 (d), 127.4, 127.0, 125.5, 124.8, 123.5, 123.3 (m), 119.1, 115.5, 109.9, 109.3, 106.5, 102.0, 72.4, 71.0, 70.9, 70.8, 70.6, 70.5, 69.9, 69.6, 69.5(5), 69.5(2), 69.4, 68.9, 67.8, 67.5, 66.6, 44.3, 37.4, 37.3, 34.3, 33.6, 32.2, 26.6, 22.7, 14.1.

<u>MS (MALDI)</u>: found *m/z* 2214.51 [M+H]⁺, calculated *m/z*: 2214.11; found *m/z* 2236.48 [M+Na]⁺, calculated *m/z*: 2236.09.

Compound 10:

The liquid-crystalline free catenane **10** was prepared in the group of T. Kato in Tokyo.



 $\frac{1}{\text{H-NMR}} (\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}): 8.32 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, } 8\text{H, } H_0\text{)}; 8.18 \text{ (d, } J = 8.8 \text{ Hz, } 4\text{H, } H_{4,7}\text{)}; 7.98 \text{ (d, } J = 8.0 \text{ Hz, } 4\text{H, } H_{3,8}\text{)}; 7.70 \text{ (s, } 4\text{H, } H_{5,6}\text{)}; 7.37 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz, } 12\text{H, } H_{02}\text{)}; 7.23 \text{ (d, } J = 8.3 \text{ Hz, } 12\text{H, } H_{m2}\text{)}; 7.17 \text{ (s, } 4\text{H, } H_e\text{)}; 7.06 \text{ (d, } J = 8.8 \text{ Hz, } 8\text{H, } H_m\text{)}; 7.03-6.98 \text{ (m, } 6\text{H, } H_{F2}\text{)}, 6.77-6.70 \text{ (m, } 8\text{H, } H_{F1, b}\text{)}, 6.56 \text{ (d, } J = 1.6 \text{ Hz, } 4\text{H, } H_c\text{)}; 5.12 \text{ (s, } 4\text{H, } H_d\text{)}; 4.22-4.11 \text{ (m, } 16\text{H, } H_{\epsilon6,\epsilon7}\text{)}; 4.08 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 8\text{H, } H_\delta\text{)}; 4.05 \text{ (t, } J = 4.8 \text{ Hz, } 8\text{H, } H_{\epsilon1}\text{)}; 3.86-3.64 \text{ (m, } 72\text{H, } H_{\epsilon2,\epsilon3,\epsilon4,\epsilon5,\epsilon8,\epsilon9,\epsilon10,\alpha,\beta,\gamma}\text{)}; 2.51-2.44 \text{ (m, } 6\text{H, } H_{c1}\text{)}; 1.92-1.84 \text{ (m, } 24\text{H, } H_{c2eq,c3eq}\text{)}; 1.50-1.40 \text{ (m, } 12\text{H, } H_{c2ax}\text{)}; 1.35-1.19 \text{ (m, } 54\text{H, } H_{c4,c5,c6,c7,c8}\text{)}; 1.09-0.99 \text{ (m, } 12\text{H, } H_{c3ax}\text{)}; 0.90 \text{ (t, } J = 6.6 \text{ Hz, } 18\text{H, } H_{c9}\text{)}.$

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 165.8, 160.0, 159.9, 156.6, 152.2, 150.0 (m), 147.4, 147.3 (m), 146.1, 143.0, 142.5, 138.1, 136.5, 132.9, 132.2, 129.2, 128.5 (d), 127.4, 127.0, 125.5, 124.8, 123.5, 123.3 (m), 119.5, 115.3, 109.9, 108.9, 106.6, 102.6, 72.4, 71.0, 70.9, 70.8, 70.6, 70.5, 69.8, 69.6, 69.5, 69.4, 69.1, 68.8, 67.4, 67.3, 44.3, 37.4, 37.3, 34.3, 33.6, 32.2, 26.7, 22.7, 14.1.

<u>MS (MALDI)</u>: found *m*/*z* 4428.37 [M+H]⁺, calculated *m*/*z*: 4427.; found *m*/*z* 4450.25 [M+Na]⁺, calculated *m*/*z*: 4449.19.

Compound 11.PF₆:

Metallation of compound **10** was done in the group of T. Kato in Tokyo.



 $\frac{^{1}\text{H-NMR} (\text{CDCl}_{3}, 400 \text{ MHz}):}{^{1}\text{H-NMR} (\text{CDCl}_{3}, 400 \text{ MHz}):} 8.51 (d, J = 8.4 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{4,7}); 8.02 (s, 4\text{H}, \text{H}_{5,6}); 7.74 (d, 4\text{H}, J = 8.4 \text{ Hz}, \text{H}_{3,8}); 7.38 (d, J = 8.4 \text{ Hz}, 12\text{H}, \text{H}_{o2}); 7.33 (s, 4\text{H}, \text{H}_{e}); 7.29-7.23 (m, H_{o, m2} \text{ with solvent}); 7.05-7.02 (m, 6\text{H}, \text{H}_{F2}); 6.79-6.75 (m, 6\text{H}, \text{H}_{F1}); 6.73 (s, 2\text{H}, \text{H}_{b}); 6.68 (s, 4\text{H}, \text{H}_{c}); 6.04 (d, J = 8.8\text{Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{m}); 5.29 (s, 4\text{H}, \text{H}_{d}); 4.25-3.70 (m, protons from the oligo-ethoxy chains); 2.51-2.44 (m, 6\text{H}, \text{H}_{c1}); 1.92-1.84 (m, 24\text{H}, \text{H}_{c2eq, c3eq}); 1.50-1.40 (m, 12\text{H}, \text{H}_{c2ax}); 1.35-1.19 (m, 54\text{H}, \text{H}_{c4,c5,c6,c7,c8}); 1.09-0.99 (m, 12\text{H}, \text{H}_{c3ax}); 0.90 (t, J = 6.6 \text{ Hz}, 18\text{H}, \text{H}_{c9}).$

<u>MS (MALDI)</u>: found *m/z* 4491.23 [M]⁺, calculated *m/z*: 4491.14; found *m/z* 4515.94 [M+Na]⁺, calculated *m/z*: 4515.13; found *m/z* 4532.05 [M+K]⁺, calculated *m/z*: 4531.10.

Compound 12: methyl 3,5-dihydroxybenzoate



10 g of commercially available 3,5-dihydroxybenzoïc acid (64.9 mmol, 1 eq.) were dissolved in 75 mL of MeOH and the obtauined solution was degassed. Temperature of the solution was lowered to 0°C and 5.2 mL of SOCl₂ (71.4 mmol, 1.1 eq.) were added dropwise. The mixture was then refluxed during 7 h. Solvent was evaporated to dryness and the residue was dried under vacuum. Compound **12** was obtained quantitatively.

 $\frac{^{1}\text{H-NMR} (\text{acetone-d6, 300 MHz})}{(t, J = 2.2 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}_{\text{b}})}; 3.83 (s, 3\text{H}, \text{H}_{\text{OMe}}).$

Compound 13 ^[70]:



Compound **2** (3 g, 3.54 mmol, 1.1 eq.) and compound **12** (541 mg, 3.22 mmol, 1 eq.) were dissolved in 350 mL of DMF, under argon atmosphere. This mixture was added dropwise using a pressure equalising dropping funnel (1 drop per 45 s) to a vigourously stirred (mechanical stirrer) and degassed suspension of Cs_2CO_3 (5.25 g, 16.1 mmol, 5 eq.) in 1 L of DMF at 55°C. After the addition, the mixture was allowed to react for 24 h. DMF was evaporated and the residue was taken up in DCM / H₂O (200 mL / 200 mL): neutralisation with an aqueous solution of HCl 1 M was performed, the aqueous layer was extracted 6 times with 100 mL of DCM, the organic phases were gathered, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on SiO₂ using DCM / MeOH from 100 / 0 to 99.8 / 0.2 and 1.364 g (63 %) of pure compound **13** were obtained.

¹<u>H-NMR (CDCl₃, 300 MHz)</u>: 8.42 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H_o); 8.26 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.07 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{3,8}); 7.74 (s, 2H, H_{5,6}); 7.23 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H_c); 7.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H_m); 6.85 (t, J = 2.3 Hz, 1H, H_b); 4.34 (m, 4H, H_δ); 4.21 (m, 4H, H_α); 3.95 (m, 8H, H_{β,γ}); 3.83 (s, 3H, H_{OMe}).

Compound 14:



40 mg of compound **13** (5.95×10^{-5} mol, 1 eq.) were dissolved in the minimum of THF (5 mL), water was added until the solution got cloudy and one more pipet of THF (1.5 mL) was added to get a solution. The temperature was raised to 60° C and 1 mL of a 56.3 M aqueous solution of KOH (5.95×10^{-5} mol, 1 eq.) was introduced. Evolution of the reaction was followed by TLC and 2 mL followed by 10 mL of the 56.3 M aqueous solution of KOH were added. The solvents were evaporated to dryness, the residue was dissolved in the minimum of water and the product was precipitated using an aqueous solution of HCl 4 M (until pH = 2). The yellow precipitate (compound **14**) was recovered quantitatively after filtration.

¹H-NMR (MeOD, 300 MHz): 8.91 (d,
$$J = 9$$
 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H_{3,8});
188

8.30 (d, J = 9 Hz, 4H, H_o); 8.21 (s, 2H, H_{5,6}); 7.26 (d, J = 9 Hz, 4H, H_m); 7.10 (d, J = 3 Hz, 2H, H_c); 6.84 (t, J = 3 Hz, 1H, H_b); 4.37 (m, 4H, H_{δ}); 4.18 (m, 4H, H_{α}); 3.95 (m, 8H, H_{β,γ}).

RX diffraction:

Suitable triclinic X-Ray crystals were obtained in MeOH by P. Dechambenoit (group of M.W. Hosseini in Strasbourg).

Crystallographic data: space group P-1; D = 1.385 g/cm³; cell constants a = 9.3505(5) Å, b = 12.8249(7) Å, c = 14.7272(7) Å, $\alpha = 107.983(3)$, $\beta = 104.029(2)$, $\gamma = 90.574(3)$, V = 1622.79(15) Å³; temperature of data collection 173(2) K; 10684 reflections; R = 0.1343; R_w = 0.3238.



Compound 15.PF₆:



A degassed solution of $Cu(CH_3CN)_4$.PF₆ (659 mg, 1.77 mmol, 1.01 eq.) in 200 mL of CH₃CN was transfered via canula to a degassed solution of **13** (1.144 g, 1.70 mmol, 1 eq.) in 440 mL of distilled CH₂Cl₂. The resulting solution turned orange upon stirring 30 min. A degassed solution of **2** (1.443 g, 1.70 mmol, 1 eq.) in 170 mL of distilled CH₂Cl₂ was introduced via canula into the previous solution which turned red. The

progress of the reaction was controlled by TLC (CH_2CI_2 / MeOH 95 : 5). After 17 h, the solvents were evaporated to dryness and the crude was taken up with 200 mL of CH_2CI_2 . The organic layer was washed 2 times with 150 mL of H_2O , the combined aqueous layers were extracted with CH_2CI_2 (6 x 50 mL) and the combined organic layers were evaporated to dryness to afford quantitatively compound **15.PF**₆ (brown-red solid).

¹<u>H-NMR (acetone-D₆, 300 MHz)</u>: 8.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4',7'}); 8.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{4,7}); 8.18 (s, 2H, H_{5',6'}); 8.15 (s, 2H, H_{5,6}); 7.99 (m, *4*H, H_{3',8',3,8}); 7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_{0'}); 7,57 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H₀); 7.44 (m, 8H, H_{02,m2}); 7.32 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, H_c); 7.18 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H, H_b); 6.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_{m'}); 6.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H_m); 4.43 (m, 4H, H_α); 4.27 (m, 4H, H_{α'}); 3.99 (m, 4H, H_β); 3.89 (s, 3H, H_{OMe}); 3.69 (m, 20H, H_{β',γ,γ',8,δ'}); 2.41 (s, 6H, H_a).

Compound 16.PF₆: Cu(I) [2]-catenane diester



Compound **15.PF**₆ (1.3 g, 0.79 mmol, 1 eq.), compound **12** (146 mg, 0.87 mmol, 1.1 eq.), Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (294 mg, 0.79 mmol, 1 eq.) and sodium ascorbate (97 mg, 0.55 mmol, 0.7 eq.) were dissolved in DMF (770 mL) under argon. The mixture was degassed and the temperature rose to 45° C. Then 1.285 g of Cs₂CO₃ (3.95 mmol, 5 eq.) were added. The progress of the reaction was followed by TLC: since starting compound **15.PF**₆ was still present after 22h, 66 mg of compound **12** (0.40 mmol, 0.5 eq.) were added after 22h. After 8 h more, the solvent was removed in vacuo and the residue taken up in CH₂Cl₂ (400 mL). A saturated aqueous solution of KPF₆ (50 mL) was added. The resulting mixture was stirred for 1h30, then 400 mL of water were introduced. The two layers were separated and the aqueous layer was extracted 4 times with 100 mL of CH₂Cl₂. The combined organic layers were evaporated to dryness. The crude was purified by 8 column chromatographies on SiO₂ (eluent

 CH_2CI_2 containing 0.5 to 6 % MeOH) giving **16** as a brown-red solid (360 mg, 30 % yield).

 $\frac{{}^{1}\text{H-NMR} (\text{CD}_{2}\text{Cl}_{2}, 300 \text{ MHz})}{} = 8.53 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{4,7}\text{)}; 8.02 \text{ (s, } 4\text{H}, \text{H}_{5,6}\text{)}; 7.74 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{3,8}\text{)}; 7.32 \text{ (d, } J = 4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{c}\text{)}; 7.26 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{o}\text{)}; 6.98 \text{ (t, } J = 3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{b}\text{)}; 6.05 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz}, 8\text{H}, \text{H}_{m}\text{)}; 4.31 \text{ (m, } 8\text{H}, \text{H}_{\delta}\text{)}; 3.98 \text{ (m, } 8\text{H}, \text{H}_{\gamma}\text{)}; 3.90 \text{ (s, } 6\text{H}, \text{H}_{OMe}\text{)}; 3.78 \text{ (m, } 16\text{H}, \text{H}_{\alpha,\beta}\text{)}.$

<u>ES-MS</u> : found m/z 1407.43 [M]⁺, calculated for C₈₀H₇₂N₄O₁₆Cu⁺ m/z: 1407.42.

<u>T_{fus}: 171°C.</u>

Compound K₂.17.PF₆:



Compound **16.PF**₆ was dissolved in 75 mL of THF and 50 mL of water were added. The temperature was raised to 60°C and an aqueous solution of KOH (84 mM) was introduced portionwise (3 x 15 mL, 3 x 20 eq.). The solvents were removed in vacuo and the crude was taken up with 100 mL of water. A purple precipitate was formed which was recovered by filtration and washed with water: compound $K_2.17.PF_6$ was obtained in 97 % yield (purple solid, 96 mg).

¹<u>H-NMR (MeOD, 300 MHz)</u>: 8.52 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{4,7}); 8.03 (s, 4H, H_{5,6}); 7.78 (d, *J* = 9 Hz, 4H, H_{3,8}); 7.33 (d, *J* = 3 Hz, 4H, H_c); 7.28 (d, *J* = 9 Hz, 8H, H_o); 6.87 (t, *J* = 3 Hz, 2H, H_b); 6.01 (d, *J* = 9 Hz, 8H, H_m); 4.32 (m, 8H, H_δ); 3.94 (m, 8H, H_γ); 3.71 (m, 16H, H_{α,β}).

<u>ES-MS</u> : found *m*/*z* 1379.33 [M]⁺, calculated for $C_{78}H_{64}N_4O_{16}CuH_2^+ m/z$: 1379.33. <u>T</u>_{fus}: 269°C.

RX diffraction:

Suitable triclinic X-Ray crystals were obtained in MeOH by P. Dechambenoit (group

of M.W. Hosseini in Strasbourg).

Crystallographic data: space group P-1; D = 1.239 g/cm³; cell constants a = 18.1203(10) Å, b = 22.9038(12) Å, c = 23.3071(13) Å, $\alpha = 71.005(2)$, $\beta = 74.733(3)$, $\gamma = 86.655(3)$, V = 8819.5(8) Å³; temperature of data collection 173(2) K; 78400 reflections; R = 0.2306; R_w = 0.3634.



Compound 18^[89]: 2-(4-bromophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane



Commercially available 4-bromobenzaldehyde (1 g, 5.4 mmol, 1 eq.) and 2,2dimethyl-1,3-propanediol (5.62 g, 54 mmol, 10 eq.) were dissolved in 40 mL of toluene in a round-bottomed flask. Trifluoroacetic acid (0.15 mL, 0.16 mmol, 0.0003 eq.) was then added and the mixture was heated at 90 °C overnight. 5 mL of a saturated solution of K_2CO_3 was added and the mixture was washed with 30 mL of water. The aqueous layer was extracted 3 times with 50 mL of toluene, the organic layers were combined and then evaporated to dryness. The yellow oil was purified by recrystallization in a mixture of toluene / water to give 1.376 g (94% yield) of compound **18** as a white solid.

 $\frac{1 \text{H NMR (CDCl}_3, 300 \text{MHz})}{1.28 \text{ (s, 3H, H}_a), 3.76 \text{ (d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o1} \text{)}, 7.38 \text{ (d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m1} \text{)}, 5.35 \text{ (s, 1H, H}_a), 3.76 \text{ (d, } J = 10.6 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{b,c \text{ ou } b',c'}), 3.64 \text{ (d, } J = 10.6 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{b,c \text{ ou } b',c'}), 1.28 \text{ (s, 3H, H}_{d \text{ ou } e}), 0.80 \text{ (s, 3H, H}_{d \text{ ou } e}).$

<u>ES-MS</u>: found m/z 293.04 [M + Na]⁺, calculated for C₁₂H₁₅O₂BrNa⁺ m/z: 293.02.

Compound 19 : 2-(4-boronic acid)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane



Compound **18** (1 g, 3.69 mmol, 1 eq.) was introduced in a round-bottomed flask and was degassed. Then 200 mL of distilled THF were added via canula and the solution was cooled down to -78 °C. Butyl lithium (3.7 mL of 1.3 M solution in hexane, 4.79 mmol, 1.3 eq.) was added dropwise to the stirring mixture. Then the reaction mixture was allowed to react for 15 min and trimethyl borate (0.82 mL, 7.38 mmol, 2 eq.) was added. After 2 h at -78 °C, the mixture was allowed to warm up to room temperature and 70 mL of water and 50 mL of diethyl ether were introduced. It was stirred vigorously while the aqueous layer was slowly neutralized with 0.1 M HCl aqueous solution to pH 6-7. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 2 times with 50 mL of diethyl ether. The organic layers were combined, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to give 871 mg (quantitative) of boronic acid **19** as a white solid.

 $\frac{^{1}\text{H NMR (acetone-d_{6} / D_{2}O 4 / 3, 300MHz)}}{(\text{d}, J = 8.0 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o1}), 7.37 (\text{d}, J = 8.0 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m1}), 5.35 (\text{s}, 1\text{H}, \text{H}_{a}), 3.61 (\text{s}, 4\text{H}, \text{H}_{b,c+b',c'}), 1.13 (\text{s}, 3\text{H}, \text{H}_{d \text{ ou } e}), 0.69 (\text{s}, 3\text{H}, \text{H}_{d \text{ ou } e}).$

<u>ES-MS</u>: found *m*/*z* 237.11 [M + H]⁺, calculated for $C_{12}H_{17}O_4BH^+$ *m*/*z* : 237.13 ; found *m*/*z* 259.09 [M + Na]⁺, calculated for $C_{12}H_{17}O_4BNa^+$ *m*/*z* : 259.11 ; found *m*/*z* 275.06 [M + K]⁺, calculated for $C_{12}H_{17}O_4BK^+$ *m*/*z* : 275.09.

Compound 20^{[87]-[88]}: 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline



A solution of commercially available anhydrous 1,10-phenanthroline (10 g, 55.5 mmol, 1 eq.), S_2Cl_2 (18 mL, 222 mmol, 4 eq.) and Br_2 (12 mL, 222 mmol, 4 eq.) in

350 mL of 1-chlorobutane was stirred overnight at reflux (90 °C). After cooling at room temperature, the solid formed was taken up in 300 mL of a 10% aqueous solution of NaOH and 300 mL of CHCl₃. The organic phase was separated, the aqueous layer was washed three times with 150 mL of CHCl₃. The collected organic phases were dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude was purified by several column chromatographies (eluents used: CH₂Cl₂ / MeOH 95:5; CH₂Cl₂ / pentane 80:20; CH₂Cl₂ / pentane 60:40) to give 5.600 g (30%) of compound **20** as a white solid.

 $\frac{^{1}\text{H NMR (CDCl}_{3}, 300\text{MHz})}{^{1}\text{H NMR (CDCl}_{3}, 300\text{MHz})}: 9.18 \text{ (d, } J = 2.3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{2,9} \text{), } 8.41 \text{ (d, } J = 2.3 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{4,7} \text{), } 7.76 \text{ (s, } 2\text{H}, \text{H}_{5,6} \text{).}$

<u>ES-MS</u>: found m/z 344.90 [M + Li]⁺, calculated for C₁₂H₆N₂Br₂Li⁺ m/z: 344.91.

Compound 21:



Dibromophenanthroline **20** (180 mg, 5.33×10^{-4} mol, 1 eq.), boronic acid **19** (113 mg, 4.79×10^{-4} mol, 0.9 eq.) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium (62 mg, 5.33×10^{-5} mol, 0.1 eq.) were dissolved in 5 mL of degassed toluene and 2 mL of degassed ethanol under argon atmosphere. Then degassed 2 M aqueous solution of Na₂CO₃ (1.6 mL, 3.20 mmol, 6 eq.) was added and the resulting solution was heated at 85 °C with stirring for 4 h. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature and 15 mL of CH₂Cl₂ and 15 mL of H₂O were added. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 2 times with 10 mL of CH₂Cl₂. The organic phases were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by flash chromatography (SiO₂ 12 g, flow rate of 30 mL / min, elution starting from 100% CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 97 / 3) to give 99 mg (46%) of compound **21** as a creamy-coloured solid.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 9.41 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₂), 9.19 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₉), 8.39 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H₄₊₇), 7.88 (d, J = 8.9 Hz, 1H, H₅), 7.73 (m, 5H, H_{o1+m1+6}), 5.50 (s, 1H, H_a), 3.82 (d, J = 11.1 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}), 3.70 (d, J = 11.1 Hz, 2H, H_{b,c ou} b',c'), 1.33 (s, 3H, H_{d ou e}), 0.83 (s, 3H, H_{d ou e}). ES-MS : found *m/z* 455.06 [M + Li]⁺, calculated for C₂₄H₂₁O₂N₂BrLi⁺ *m/z* : 455.09.

Compound 22:



Phenanthroline derivative **21** (200 mg, 4.45x10⁻⁴ mol, 1 eq.), commercially available 6.68×10^{-4} mol, boronic acid (101 mg, 1.5 eq.) and 4-methoxyphenyl tetrakis(triphenylphosphine) palladium (51 mg, 4.45x10⁻⁵ mol, 0.1 eq.) were dissolved in 7 ml of degassed toluene under argon atmosphere. Then a degassed 2 M solution of Na₂CO₃ (1.8 mL, 3.56 mmol, 8 eq.) was added and the solution was heated at 90°C with stirring overnight. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature and 20 mL of DCM and 30 mL of water were added. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of DCM. The organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude was purified by flash chromatography (SiO₂ 40g, flow rate of 15 mL / min, elution starting from 100 DCM to DCM / MeOH 99.3 / 0.7), then it was washed with heptane to remove phthalates and grease: 167 mg (82 %) of compound 22 were obtained as a slightly yellow solid.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 9.42 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H_{2,9}); 8.38 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₄); 8.36 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₇); 7.88 (s, 2H, H_{5,6}); 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{o1}); 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{o2}); 7.71 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{m1}); 7.09 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{m2}); 5.50 (s, 1H, H_a); 3.90 (s, 3H, H_{OMe}); 3.83 (d, J = 10.9 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 3.71 (d, J = 10.9 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 1.33 (s, 3H, H_{d ou e}), 0.84 (s, 3H, H_{d ou e}).

<u>ES-MS</u>: found m/z 447.22 [M+H]⁺, calculated for C₃₁H₂₈N₂O₃H⁺ m/z: 447.22.



Compound **22** (185 mg, 0.39 mmol, 1 eq.) was introduced in a round-bottomed flask and degassed. Distilled toluene (8 mL) under argon atmosphere was added using a syringe. The suspension was cooled down to 0-5°C and 1.4 M etheral solution of methyl lithium (1.04 mL, 1.46 mmol, 3.8 eq.) was added dropwise using a syringe. The reaction mixture turned to a deep purple color and it was allowed to react at 0-5°C with stirring for 5 h 30. Then the remaining MeLi was guenched by slow addition of water (2 mL): the mixture turned yellow. Afterwards, the two layers were separated. The toluene phase was washed with water (10 mL) and the aqueous layer was further extracted with 5 times 10 mL of CHCl₃. The organic layers were combined and reoxidation was performed: MnO₂ was added portionwise, the process was monitored by TLC. MgSO₄ was introduced and the slurry was filtered off through a celite layered sintered funnel (porosity 4), which was subsequently washed with CHCl₃. Evaporation of the solution gave a product (186 mg) consisting in a mixture of 2- or 9- monomethylated phenanthroline derivatives. After drying the solid on a vacuum line overnight, distilled toluene (8 mL) was introduced in the flask (previously degassed). Addition of methyl lithium (0.91 mL, 1.27 mmol, 3.4 eq.) was repeated followed by oxidation with MnO₂ as described above. This resulting crude was subjected to a silica-gel chromatography (DCM 100% to DCM / MeOH 99 / 1) to give 126 mg (64% overall yield) of compound 23 as a yellow oil.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.04 (s, 1H, H₄); 8.03 (s, 1H, H₇); 7.74 (s, 2H, H_{5,6}); 7.66 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{m1}); 7.48 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{o1}); 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{o2}); 7.04 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{m2}); 5.50 (s, 1H, H_a); 3.90 (s, 3H, H_{OMe}); 3.87 (d, J = 10.9 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 3.72 (d, J = 10.9 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 2.90 (s, 3H, H_h); 2.87 (s, 3H, H_g); 1.35 (s, 3H, H_{d ou e}), 0.84 (s, 3H, H_{d ou e}).

<u>ES-MS</u>: found m/z 505.26 [M+H]⁺, calculated for C₃₃H₃₂N₂O₃H⁺ m/z: 505.25.

Compound 24:



Compound **23** (126 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) was dissolved in dioxane (3.3 mL) and the resulting solution was degassed. Then 1 M aqueous solution of HCl (2.4 mL, 2.49 mmol, 10 eq.) was added. The solution was heated at 80°C overnight and cooled down to room temperature. 30 mL of a saturated aqueous solution of NaHCO₃ were introduced and the brown precipitate was collected and redissolved in DCM. The product was purified by silica-gel column chromatography, from 100% DCM to DCM / MeOH 98.5 / 1.5, to give 82 mg (79%) of compound **24** as a beige powder.

 $\frac{^{1}\text{H NMR (CDCl}_{3}, 300\text{MHz})}{(d, J = 8.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m1})}; 10.13 \text{ (s, 1H, H}_{ald}); 8.08 \text{ (s, 1H, H}_{7}); 8.05 \text{ (s, 1H, H}_{4}); 8.01 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 2\text{ H}, \text{H}_{m1}); 7.76 \text{ (s, 2H, H}_{5,6}); 7.66 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 2\text{ H}, \text{H}_{o1}); 7.40 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz}, 2\text{ H}, \text{H}_{o2}); 7.04 \text{ (d, } J = 8.7 \text{ Hz}, 2\text{ H}, \text{H}_{m2}); 3.90 \text{ (s, 3H, H}_{OMe}); 2.90 \text{ (s, 6H, H}_{h,g}).$

Compound 25:



Compound **24** (82 mg, 0.20 mmol, 1 eq.), m-30 dione ^[86] (117 mg, 0.20 mmol, 1 eq.) and ammonium acetate (freshly dried by sublimation, 151 mg, 1.96 mmol, 10 eq.) were introduced in a round-bottomed flask and the mixture of solid was degassed. Then ethanol, freshly distilled (on CaH₂, 12 mL), was added using a syringe and the temperature was raised to reflux of the solvent. The mixture was allowed to react overnight and after cooling at room temperature, the solution was evaporated to

dryness. The crude was purified by silica-gel column chromatography, from DCM 100% to DCM / MeOH 98 / 2 to give 124 mg (64%) of compound **25** as a yellow solid.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H_{4'}); 8.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H_{7'}); 8.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{m1}); 8.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H_{o'}); 8.21 (m, 3H, H_{3',8',7}); 8.08 (s, 1H, H₄); 7.80 (s, 2H, H_{5,6}); 7.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{o1}); 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{o2}); 7.21 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H_{m'}); 7.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H_{m2}); 4.36 (t, *J* = 5.4 Hz, 4H, H_α), 3.91 (s, 3H, H_{OMe}); 3.88 (t, *J* = 5.4 Hz, 4H, H_β), 3.74 (m, 12H, H_{γ,δ,ε}), 2.99 (s, 3H, H_g), 2.94 (s, 3H, H_h).

<u>ES-MS</u>: found m/z 996.44 [M + H]⁺, calculated for C₆₂H₅₃O₈N₅H⁺ m/z : 996.40.

Compound 26: mixture of Cu(I) pseudo-rotaxanes trimer (26t.3PF₆) and tetramer (26T.4PF₆)



Compound **25** (10 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) was introduced in a degassed roundbottomed flask and 0.6 mL of degassed CD₃CN were added using a syringe. Then a degassed solution of Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (3.7 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) in 0.4 mL of CD₃CN was introduced with a syringe (total concentration of compound **25** = 10^{-2} M). The brown-red colour became darker as the ligand got solubilised (λ (³MLCT) = 449 nm). Progress of the threading reaction was followed by TLC and there was no remaining starting material after 1 h. Five NMR samples were prepared: 10^{-2} M, 5.10⁻³ M, 10^{-4} M. The mixture of **26t.3PF₆** and **26T.4PF₆** was obtained quantitatively. ¹<u>H NMR (500MHz, C = 10⁻² M in CD₃CN, temperature of acquisition was 346K so the</u> proportion trimer/tetramer was modified t/T = 40/60*): 9.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.19 (m, 0.7H, H_{4'ou7'}); 9.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.07 (m, 0.7H, H_{4'ou7'}); 8.68 (s, 0.7H, H₇); 8.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{m1}); 8.59 (s, 1H, H₇); 8.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 1.42H, H_{m1}); 8.50 (s, 1H, H₄); 8.47 (s, 0.75H, H₄); 8.34 (m, 2H, H_{3',8'}); 8.30 (m, 1.45H, H_{3',8'}); 8.26 (s, 1H, H₅); 8.25 (s, 1H, H₆); 8.11 (s, 0.6H, H₅); 8.10 (s, 0.6H, H₆); 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{o1}); 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1.19H, H_{o1}); 7.53 (m, 10H, H_{o2,0',02,0'}); 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 1.45H, H_{m2}); 7.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H_{m2}); 6.10 (m, 6.6H, H_{m',m'}); 3.93 (s, 2.1H, H_{OMe}); 3.91 (s, 3H, H_{OMe}); 3.74-3.45 (33H, H_{α,β,γ,δ,ε,α,β,δ,γ,ε}); 2.47 (s, 2H, H_g); 2.27 (s, 3H, H_g); 2.22 (s, 3H, H_h); 1.73 (s, 1.9H, H_h).

Extract of the ROESY spectrum:



Chemical shifts are the same for all concentrations, only the trimer / tetramer proportions are different*:

Concentration	10 ⁻² M	5 10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	5 10 ⁻⁴ M	10 ⁻⁴ M
(in CD₃CN at r.t)		5.10 101		5.10 M	
Trimer proportion	24%	27%	36%	38%	76%
Tetramer proportion	76%	73%	64%	62%	24%

* Proportion was determined using the integration of the methoxy group signal.

<u>DOSY:</u> diffusion coefficients values are 380 μ m²/s for **26t.3PF**₆ and 320 μ m²/s for **26T.4PF**₆.

<u>ES-MS:</u> found *m*/*z* 1059.34 **26t**³⁺ + **26T**⁴⁺, calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Cu_3^{3+}$ *m*/*z* : 1059.32 and for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Cu_4^{4+}$ *m*/*z* : 1059.32.

Compound 27: mixture of Ag(I) pseudo-rotaxanes trimer (27t.3OTf) and tetramer (27T.4OTf)



Compound **25** (10 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) was introduced in a degassed roundbottomed flask and 0.6 mL of degassed CD₃CN were added using a syringe. Then a degassed suspension of Ag(OTf) (2.6 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) in 0.4 mL of CD₃CN was introduced with a syringe (total concentration of compound **25** = 10^{-2} M). The fluorescence of the solution disappeared as the ligand got solubilised. Progress of the threading reaction was followed by TLC and there was no remaining starting material after 2 h. Four NMR samples were prepared: 10^{-2} M, 5.10^{-3} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M. The mixture of **27t.3OTf** and **27T.4OTf** was obtained quantitatively.

¹<u>H NMR (500MHz, C = 5.10⁻³ M in CD₃CN, temperature of acquisition was 346K so</u> the proportion trimer/tetramer was modified t/T = 51/49*): 9.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.19 (m, 1H, H_{4'ou7'}); 9.11 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.06 (m, 1H, H_{4'ou7'}); 8.94 (s, 1H, H₇); 8.71 (s, 1H, H₇); 8.64 (s, 1H, H₄); 8.63 (m, 2H, H_{m1}); 8.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{m1}); 8.47 (s, 1H, H₄); 8.35 (m, 2H, H_{3',8'}); 8.29 (m, 2H, H_{3',8'}); 8.26 (s, 1H, H₅); 8.25 (s, 1H, H₆); 8.06 (s, 1H, H₅); 8.05 (s, 1H, H₆); 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{o1}); 7.77 (m, 4H, H_{o'}); 7.70 (m, 6H, H_{o1,o'}); 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{o2}); 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz 2H, H_{o2}); 7.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H_{m2}); 7.13 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H_{m2}); 6.29 (m, 8H, H_{m',m'}); 3.94 (s, 3H, H_{OMe}); 3.91 (s, 2.8H, H_{OMe}); 3.69-3.25 (40H, H_{α,β,γ,δ,ε,α,β,δ,γ,ε}); 2.60 (s, 2H, H_g); 2.48 (s, 3H, H_g); 2.44 (s, 3H, H_h).

Extract of the ROESY spectrum:



Chemical shifts are the same for all concentrations, only the trimer / tetramer proportions are different*:

Concentration	10 ⁻² M	Б 10 ⁻³ М	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M
(in CD₃CN at r.t)		5.10 M		
Trimer proportion	32%	35%	50%	62%
Tetramer proportion	68%	65%	50%	38%

* Proportion was determined using the integration of the methoxy group signal.

<u>DOSY:</u> diffusion coefficients values are 390 μ m²/s for **27t.3OTf** and 330 μ m²/s for **27T.4OTf**.

<u>ES-MS:</u> found *m*/*z* 1104.16 **27t³⁺ + 27T⁴⁺**, calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Ag_3^{3+}$ *m*/*z* : 1103.96 and for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Ag_4^{4+}$ *m*/*z* : 1104.05; found *m*/*z* 1521.64 **27T⁴⁺.OTf**⁺, calculated for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Ag_4^{4+}.CF_3SO_3$ *m*/*z* : 1521.71.

Compound 28: mixture of Cu(I) pseudo-rotaxanes trimer (28t.3OTf) and tetramer (28T.4OTf)



Compound **25** (10 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) was introduced in a degassed roundbottomed flask and 9.6 mL of degassed CH₃CN were added using a syringe. Then a degassed suspension of Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (3.7 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) in 0.4 mL of CH₃CN was introduced with a syringe (total concentration of compound **25** = 10^{-3} M). The brown-red colour became darker as the ligand got solubilised (λ (³MLCT) = 449 nm). Progress of the threading reaction was followed by TLC and there was no remaining starting material after 1 h. 6 mL of a saturated aqueous solution of Li(OTf) were introduced and stirring was continued for 30 min. Acetonitrile was evaporated and the residue was taken up with 10 mL of dichloromethane: the organic layer was separated. Then the aqueous layer was washed 4 times with 5 mL of CH_2Cl_2 ; organic layers were combined and evaporated to dryness. The solid was dried one night under vacuum. Three NMR samples in deuterated acetonitrile were prepared: 5.10^{-3} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M. The mixture of **28t.3OTf** and **28T.4OTf** was obtained quantitatively.

<u>¹H NMR (500MHz, C = 5.10⁻³ M in CD₃CN, 346K)</u>: same chemical shifts and attribution as compound **26**.

Chemical shifts are the same for all concentrations, only the trimer / tetramer proportions are different*:

Concentration	5 10 ⁻³ M	10 ⁻³ M	10 ⁻⁴ M	
(in CD₃CN at r.t)	5.10 101			
Trimer proportion	22%	32%	75%	
Tetramer proportion	78%	68%	25%	

* Proportion was determined using the integration of the methoxy group signal.

<u>DOSY</u>: diffusion coefficients values are 430 μ m²/s for **28t.3OTf** and 340 μ m²/s for **28T.4OTf**.

<u>ES-MS:</u> found *m*/*z* 1059.30 **28t³⁺** + **28T⁴⁺**, calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Cu_3^{3+}$ *m*/*z* : 1059.32 and for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Cu_4^{4+}$ *m*/*z* : 1059.32; found *m*/*z* 1462.39 **28T⁴⁺.OTf**⁻, calculated for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Cu_4^{4+}.CF_3SO_3$ *m*/*z* : 1462.41.

Compound 29: mixture of Zn(II) pseudo-rotaxanes trimer (29t.6OTf), tetramer (29T.8OTf) and pentamer (29p.10OTf)



Compound **25** (10 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) and Zn(OTf)₂ (3.7 mg, 1.00×10^{-5} mol, 1 eq.) were suspended in 1 mL of CD₃CN (concentration of compound **25** = 10^{-2} M). The yellow suspension went clearer and darker as the ligand got solubilised. Progress of the threading reaction was followed by TLC and there was no remaining starting material after 1 h 30. Five NMR samples were prepared: 10^{-2} M, 5.10^{-3} M, 10^{-3} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M. The mixture of **29t.6OTf**, **29T.8OTf** and **29p.10OTf** was obtained quantitatively.

 $\frac{1 \text{H NMR (500MHz, C = 10^{-2} \text{ M in CD3CN, 346K, ratio } t/T/p = 55/30/15^*)}{(\text{m, 3.6H, H}_{4',7'}); 8.99 (\text{s, 1H, H}_7); 8.94 (\text{s, 0.5H, H}_7); 8.88 (\text{s, 1H, H}_4); 8.85 (\text{s, 0.5H, H}_7); 8.75 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_{m1}); 8.67 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 2 \text{H, H}_{m1}); 8.56 (\text{m, 3.5H, H}_{3',8'}); 8.51 (\text{s, 0.5H, H}_5); 8.49 (\text{s, 0.5H, H}_6); 8.38 (\text{s, 1H, H}_5); 8.36 (\text{s, 1H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 1.2 \text{H, H}_6); 7.95 (\text{d, } J = 8.0 \text{Hz}, 1.2 \text{Hz},$

 $J = 8.5 \text{ Hz}, 0.6\text{H}, \text{H}_{o1}); 7.89 \text{ (d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 1.2\text{H}, \text{H}_{o1}); 7.78 \text{ (d, } J = 8.0 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o1}); 7.58 \text{ (d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o2}); 7.50 \text{ (m, } 4\text{H}, \text{H}_{o2,o'}); 7.44 \text{ (m, } 4\text{H}, \text{H}_{o'}); 7.23 \text{ ((d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m2}); 7.20 \text{ (d, } J = 8.5 \text{ Hz}, 1.2\text{H}, \text{H}_{m2}); 6.27 \text{ (m, } 7.2\text{H}, \text{H}_{m'}); 3.96 \text{ (s, } 3\text{H}, \text{H}_{OMe}); 3.94 \text{ (s, } 1.6\text{H}, \text{H}_{OMe}); 3.93 \text{ (s, } 0.8\text{H}, \text{H}_{OMe}); 3.78\text{-}3.45 \text{ (polyethyleneglycol chain); } 2.57 \text{ (s, } 3\text{H}, \text{H}_{g}); 2.42 \text{ (s, } 1.6\text{H}, \text{H}_{g}); 2.37 \text{ (s, } 1.6\text{H}, \text{H}_{h}); 1.91 \text{ (s, } 3\text{H}, \text{H}_{h}).$

* Proportion was determined using the integration of the methoxy group signal; it was only possible to assign protons o_1 and OMe for the pentameric species.

<u>DOSY:</u> diffusion coefficients values are 425 μ m²/s for **29t.6OTf**, 380 μ m²/s for **29T.8OTf** and 325 μ m²/s for **29p.10OTf**.

Extract of the ROESY spectrum:



ES-MS: found m/z 1210.22 **29t⁶⁺.3OTf** + **29T⁸⁺.4OTf**, calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Zn_3^{6+}.(CF_3SO_3)_3 m/z$ 1210.27 : and for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Zn_4^{\,8+}.(CF_3SO_3)_4 \ m/z\ :\ 1210.27\ ;\ found\ m/z\ 983.76\ \textbf{29p}^{5+}.\textbf{4OTf}^{\text{-}},$ calculated for $C_{310}H_{265}N_{25}O_{40}Zn_4^{10+}$.(CF₃SO₃)₄ m/z : 983.73; found m/z 938.38 **29T⁸⁺.3OTf** calculated for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Zn_4^{8+}.(CF_3SO_3)_3$ *m/z* : 938.43; found *m/z* 870.48 **29t⁶⁺.2OTf**⁻ calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Zn_3^{6+}.(CF_3SO_3)_2 m/z$: 870.46; found m/z 757.16 **29T⁸⁺.20Tf** calculated for C₂₄₈H₂₁₂N₂₀O₃₂Zn₄⁸⁺.(CF₃SO₃)₂ m/z : 757.20; found m/z 666.55 **29t⁶⁺.OTf**⁻ calculated for $C_{186}H_{159}N_{15}O_{24}Zn_3^{6+}.CF_3SO_3$ m/z: 666.58; found *m/z* 627.86 **29T⁸⁺.OTf**⁻ calculated for C₂₄₈H₂₁₂N₂₀O₃₂Zn₄⁸⁺.CF₃SO₃ *m/z* : 627.88; found m/z 530.64 **29t⁶⁺ + 29T⁸⁺**, calculated for C₁₈₆H₁₅₉N₁₅O₂₄Zn₃⁶⁺ m/z : 530.66 and for $C_{248}H_{212}N_{20}O_{32}Zn_4^{8+}$ *m/z* : 530.66.

Compound 30 ^[124]: (4-bromobenzyloxy)*tert*-butyldiphenylsilane



Commercially available 4-bromobenzyl alcohol (2 g, 10.7 mmol, 1 eq.) and imidazole (2.4 g, 35.3 mmol, 3.3 eq.) were dissolved in dimethylformamide (80 mL); the resulting solution was degassed. Then 8.4 mL of *tert*-butyl-chloro-diphenyl silane (32.1 mmol, 3 eq.) were added dropwise with a syringe. The mixture was allowed to stir at room temperature under argon atmosphere overnight. Then 250 mL of an aqueous saturated solution of NaHCO₃ and 200 mL of diethylether were added. The organic layer was separated and washed with 100 mL of water. The combined aqueous phases were extracted with 2 times 100 mL of diethylether. The organic phases were put together, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude product (yellow oil) was purified by silica-gel column chromatography pentane / Et_2O 95 / 5 to give 4.545 g (100%) of compound **30** as a colorless oil.





Compound **30** (708 mg, 1.66 mmol, 1 eq.) was introduced in a round-bottomed flask. Then 100 mL of distilled THF was added via canula under argon atmosphere and the resulting solution was cooled to -78 °C. Butyl lithium (1.8 mL of 1.2 M solution in hexane, 2.16 mmol, 1.3 eq.) was added dropwise to the stirring mixture. Then the reaction mixture was allowed to react for 15 min and trimethyl borate (0.37 mL, 3.33 mmol, 2 eq.) was added using a syringe. After 2 h 30 at -78 °C, the mixture was allowed to warm up to room temperature and 20 mL of water were added in order to quench the remaining *n*BuLi. Then 50 mL of diethyl ether were introduced, followed by 50 mL of water. It was stirred vigorously while the aqueous layer was slowly neutralized with an aqueous solution of HCl (1M) to pH 6-7. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 2 times with 50 mL of diethyl ether. The organic layers were combined, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to give **31** quantitatively as a white oily solid (655 mg).

 $\frac{^{1}\text{H NMR (acetone-d_{6} / D_{2}O 4 / 3, 300MHz):}{11 \text{ NMR (acetone-d_{6} / D_{2}O 4 / 3, 300MHz):}} 7.73 (d, J = 7.9 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o2}); 7.58 (dd, J = 1.6 \text{ Hz}, J = 7.8 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}_{o3}); 7.34 (m, 6\text{H}, \text{H}_{m3,p3}); 7.25 (d, J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m2}); 4.70 (s, 2\text{H}, \text{H}_{f}); 0.96 (s, 9\text{H}, \text{H}_{tBu}).$

Compound 32: 3-[4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-8-[4-(*tert*-butyldiphenylsiloxymethyl)phenyl]-1,10-phenanthroline



Phenanthroline derivative **21** (200 mg, 4.45×10^{-4} mol, 1 eq.), boronic acid **31** (261 mg, 6.68×10^{-4} mol, 1.5 eq.) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium (51 mg, 4.45×10^{-5} mol, 0.1 eq.) were introduced in a round-bottomed flask and the mixture of solid was degassed. Then 5 mL of degassed toluene, 1 mL of degassed ethanol and 1.3 mL of a degassed 2 M aqueous solution of Na₂CO₃ (2.67 mmol, 6 eq.) were added using a syringe. The resulting solution was heated at 90 °C with stirring under argon atmosphere for 5 h. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature; 30 mL of CH₂Cl₂ and 50 mL of H₂O were added. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 6 times with 20 mL of CH₂Cl₂. The organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude was purified by flash chromatography (SiO₂ 40 g, flow rate of 30 mL / min, elution starting from 100% CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 96 / 4), then it was washed with a mixture of heptane and diethylether to remove phthalates and grease: 273 mg (86%) of compound **32** were obtained as a slightly yellow solid.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 9.46 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₂); 9.43 (d, J = 2.3 Hz, 1H, H₉); 8.41 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H₄); 8.40 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H₇); 7.90 (s, 2H, H_{5,6}); 7.75 (m, 10H, H_{o1,m1,o3,m2}); 7.55 (d, 2H, J = 8.4 Hz, H_{o2}); 7.44 (m, 6H, H_{m3,p3}); 5.51 (s, 1H, H_a); 4.88 (s, 2H, H_f); 3.83 (d, J = 10.8 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 3.71 (d, J = 10.8 Hz, 2H, H_{b,c ou} b',c'); 1.34 (s, 3H, H_{d ou e}); 1.14 (s, 9H, H_{tBu}); 0.84 (s, 3H, H_{d ou e}).

<u>ES-MS</u>: found *m*/*z* 715.33 [M + H]⁺, calculated for $C_{47}H_{46}N_2O_3SiH^+ m/z$: 715.34; found *m*/*z* 721.34 [M + Li]⁺, calculated for $C_{47}H_{46}N_2O_3SiLi^+m/z$: 721.34 ; found *m*/*z* 737.31 [M + Na]⁺, calculated for $C_{47}H_{46}N_2O_3SiNa^+m/z$: 736.31.

Compound 33: 3-[4-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl]-8-[4-(*tert*-butyldiphenylsiloxymethyl)phenyl]-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline



Compound **32** (500 mg, 0.70 mmol, 1 eq.) was introduced in a round-bottomed flask and was decassed. Then distilled toluene (15 mL) was added via canula under argon atmosphere. The suspension was cooled down to 0-5 °C and 1.4 M etheral solution of methyl lithium (2 mL, 2.80 mmol, 4 eq.) was added dropwise using a syringe. The reaction mixture turned to a deep purple color and it was allowed to react at 0-5 °C with stirring and under argon for 5 h. Then the remaining MeLi was guenched by slow addition of water (10 mL): the mixture turned yellow. Afterwards, the toluene phase was washed with water (50 mL) and the aqueous layer was further extracted with 5 times 10 mL of CHCl₃. The organic layers were combined and reoxidation was performed: MnO₂ (Merck ref: 8.05958.0100) was added portionwise, the process was monitored by TLC. MgSO₄ was introduced and the slurry was filtered off through a sintered funnel (porosity 4), which was subsequently washed with CHCl₃. Evaporation of the solution gave a product (510 mg) consisting of a mixture of 2- or 9- monomethylated phenanthroline derivatives. After drying the solid on a vaccum line overnight, distilled toluene (15 mL) was introduced in the flask (previously degassed). Addition of methyl lithium (2 mL, 2.80 mmol, 4 eq.) was repeated followed by oxidation with MnO₂ as described above. The resulting crude was subjected to 2 silica-gel chromatographies (CHCl₃ 100%) to give 490 mg (94% overall yield) of compound **33** as a yellow oil.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.06 (s, 1H, H₄); 8.02 (s, 1H, H₇); 7.75 (m, 6H, H_{5,6,03}); 7.66 (d, 2H, J = 8.1 Hz, H_{m2}); 7.44 (m, 12H, H_{o2,o1,m1,m3,p3}); 5.51 (s, 1H, H_a); 4.88 (s, 2H, H_f); 3.83 (d, J = 10.8 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 3.71 (d, J = 10.8 Hz, 2H, H_{b,c ou b',c'}); 2.91 (s, 3H, H_h); 2.87 (s, 3H, H_g); 1.35 (s, 3H, H_{d ou e}); 1.14 (s, 9H, H_{tBu}); 0.84 (s, 3H, H_{d ou} e).

<u>ES-MS</u>: found m/z 743.35 [M + H]⁺, calculated for C₄₉H₅₀O₃N₂SiH⁺ m/z: 743.37.

Compound 34:



Compound **33** (336 mg, 0.45 mmol, 1 eq.) was introduced in a degassed roundbottomed flask. Then dioxane (10 mL) followed by 1 M aqueous solution of HCI (4.5 mL, 4.52 mmol, 15 eq.) were added using a syringe under argon atmosphere. The solution was heated at 60 °C for 4 h and cooled down to room temperature. 40 mL of a saturated solution of NaHCO₃ were introduced and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 5 times with 10 mL of CH₂Cl₂, the organic phases were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by silica-gel column chromatography, with a gradient of elution from 100% CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 95 / 5, to give 137 mg (72%) of compound **34** as a yellow oil and 12 mg (4%) of compound **35**.

 $\frac{^{1}\text{H NMR (CDCl}_{3}, 300\text{MHz})}{(d, J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m2})}; 7.77 \text{ (s, 2H, H}_{5,6}); 7.66 \text{ (d, } J = 8.2 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{o2}); 7.49 \text{ (m, 4H, H}_{o1,m1}); 4.82 \text{ (s, 2H, H}_{f}); 2.89 \text{ (2s, 6H, H}_{h,q}).$

Compound 35:



From compound 34:

Compound **34** (137 mg, 0.33 mmol, 1 eq.), imidazole (98 mg, 1.44 mmol, 4.4 eq.) and dimethylaminopyridine (4 mg, 3.27×10^{-5} mol, 0.1 eq.) were introduced in a round-bottomed flask; the mixture of solids was degassed. Then anhydrous dimethylformamide (11 mL) and 0.34 mL of *tert*-butyl-chloro-diphenyl silane (1.31

mmol, 4 eq.) were added with a syringe. The mixture was allowed to stir at room temperature under argon atmosphere for 5 h. 50 mL of an aqueous saturated solution of NaHCO₃ and 20 mL of CH_2CI_2 were added. The organic layer was separated and washed with 50 mL of water and the combined aqueous phases were extracted 3 times with 10 mL of CH_2CI_2 . The organic phases were put together, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The crude was purified by silica-gel column chromatography, elution starting from 100% CH_2CI_2 to CH_2CI_2 / MeOH 95 / 5, to give the desired compound (124 mg) and 18 mg of starting compound **34**. Over the last 2 steps, 136 mg (63%) of **35** were obtained.

From compound 33:

Compound **33** (95 mg, 0.13 mmol, 1 eq.) and *p*TsOH (29 mg, 0.15 mmol, 1.2 eq.) were introduced in a degassed round-bottomed flask.Then 4 mL of distilled acetone and 0.7 mL of distilled DCM were introduced with a syringe. Temperature was raised up to 60°C and the mixture was allowed to react overnight. A few drops of NEt₃ were added and solvents were evaporated to dryness. The residue was taken up with 20 mL of DCM and was washed with 50 mL of water. The aqueous layer was extracted 3 times with 10 mL of DCM, the organic layers were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by silica-gel column chromatography (DCM with 0% to 1% MeOH) to give 30 mg of compound **35** (36%).

 $\frac{1 \text{H NMR (CDCl}_3, 300\text{MHz})}{10.13 \text{ (s, 1H, H}_{ald}); 8.09 \text{ (s, 2H, H}_{4,7}); 8.04 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, H_{m2}); 7.76 \text{ (m, 6H, H}_{5,6,03}); 7.67 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, H_{o2}); 7.44 \text{ (m, 10H, H}_{01,m1,m3,p3}); 4.89 \text{ (s, 2H, H}_{f}); 2.93 \text{ (s, 3H, H}_{h \text{ ou g}}); 2.91 \text{ (s, 3H, H}_{h \text{ ou g}}); 1.14 \text{ (s, 9H, H}_{tBu}).$

<u>ES-MS</u>: found m/z 657.23 [M + H]⁺, calculated for C₄₄H₄₀O₂N₂SiH⁺ m/z: 657.29.

Compound 36:



Compound **35** (100 mg, 0.15 mmol, 1 eq.), m-30 dione (91 mg, 0.15 mmol, 1 eq.) and ammonium acetate (freshly purified by sublimation, 117 mg, 1.52 mmol, 10 eq.) were introduced in a degassed round-bottomed flask. Then ethanol, freshly purified by distillation (on CaH₂, 10 mL), was added using a syringe and the temperature was raised to the reflux of the solvent. The mixture was allowed to react for 5 h 30 under argon atmosphere and after cooling down to room temperature, the solution was evaporated to dryness. The crude was purified by silica-gel column chromatography, from CH_2Cl_2 100% to CH_2Cl_2 / MeOH 98 / 2, to give 119 mg (63%) of compound **36** as a yellow solid.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}); 8.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}); 8.50 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{m1}); 8.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, H_{o'}); 8.19 (m, 3H, H_{3',8',7}); 8.10 (s, 1H, H₄); 7.81 (s, 2H, H_{5,6}); 7.73 (m, 6H, H_{o3,o1}); 7.45 (m, 10H, H_{o2,m2,m3,p3}); 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, H_{m'}); 4.89 (s, 2H, H_f); 4.36 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H, H_α); 3.87 (t, *J* = 5.3 Hz, 4H, H_β); 3.75 (m, 12H, H_{γ,δ,ε}); 2.99 (s, 3H, H_h); 2.94 (s, 3H, H_g); 1.15 (s, 9H, H_{tBu}).

<u>ES-MS</u>: found *m*/*z* 617.79 [M + 2H]²⁺, calculated for $C_{78}H_{71}N_5O_8SiH_2^{2+}$ *m*/*z* : 617.76; found *m*/*z* 1235.51 [M + H]⁺, calculated for $C_{78}H_{71}N_5O_8SiH^+$ *m*/*z* : 1235.52.



Removal of the protecting group using HCl aq.

To a degassed solution of compound **36** (100 mg, 8.10×10^{-5} mol, 1 eq.) in dioxane (7 mL) was added a degassed aqueous solution of HCl 1 M (1.22 mL, 1.22 mmol, 15 eq.). The solution was heated at 80 °C for 6 h and cooled down to room temperature. 10 mL of a saturated solution of NaHCO₃ were introduced and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 10 times with 10 mL of CH₂Cl₂, the organic phases were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by alumina column chromatography (100% CH₂Cl₂ to CH₂Cl₂ / MeOH 95 / 5) to give 38 mg (67%) of compound **37** as a yellow solid.

<u>¹H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}), 8.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{m1}), 8.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_{o'}), 8.22 (m, 2H, H_{3',8'}), 8.17 (s, 1H, H₇), 8.07 (s, 1H, H₄), 7.80 (s, 2H, H_{5,6}), 7.71 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{o1}), 7.50 (m, 4H, H_{o2,m2}), 7.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, H_{m'}), 4.83 (s, 2H, H_f), 4.37 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H_α), 3.88 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H_β), 3.75 (m, 12H, H_{γ,δ,ε}), 2.99 (s, 3H, H_h), 2.90 (s, 3H, H_g).

<u>ES-MS</u>: found m/z 996.41 [M + H]⁺, calculated for C₆₂H₅₃N₅O₈H⁺ m/z: 996.40.

Removal of the protecting group using TBAF

To a degassed solution of compound **36** (50 mg, 4.05×10^{-5} mol, 1 eq.) in distilled THF (5 mL) was added a degassed 1 M solution of TBAF in distilled THF (0.06 mL, 6.08×10^{-5} mol, 1.5 eq.). The mixture was allowed to react at room temperature for 3 h. 20 mL of CH₂Cl₂ and 20 mL of water were added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 2 times with 20 mL of CH₂Cl₂, the organic phases were combined, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The

crude was purified by silica-gel column chromatography, using a gradient of elution sarting from 100% CH_2Cl_2 to CH_2Cl_2 / MeOH 90 / 10, to give 37 mg (92%) of compound **37** as a yellow solid.



To a degassed solution of compound **37** (122 mg, 1.22×10^{-4} mol, 1 eq.) in distilled CH₂Cl₂ (25 mL) was added 0.2 mL of distilled NEt₃ (1.47×10⁻³ mol, 12 eq.) using a syringe. Temperature was lowered to 0 °C and methanesulfonyl chloride (0.05 mL dissolved in 8 mL of distilled CH₂Cl₂, 7.35×10⁻⁴ mol, 6 eq.) was introduced via an addition funnel over a 30 min period. The mixture was allowed to react 4 h at 0 °C. Progress of the reaction was monitored by TLC: when there was no more remaining starting material in the mixture, 50 mL of water were added. the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of CH₂Cl₂. The organic layers were combined and evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on silica-gel (CH₂Cl₂ / MeOH 95 / 5) to give 125 mg (95%) of **38** (mixture of mesyl derivative **38a** and chloro derivative **38b**).

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz, mixture of **38a** / **38b** =15 / 85):</u> 8.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₄, _{ou 7}); 8.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H₄, _{ou 7}); 8.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{m1}); 8.45 (m, 4H, H_o); 8.19 (m, 3H, H_{3',8',7}); 8.09 (s, 1H, H₄); 7.81 (2s, 2H, H_{5,6}); 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{o1}); 7.52 (m, 4H, H_{o2,m2}); 7.20 (m, 4H, H_{m'}); 5.36 (s, 0.3H, H_{f(37a)}); 4.71 (s, 1.7H, H_{f(37b)}); 4.35 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H_a); 3.87 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H_β); 3.74 (m, 12H, H_{γ,δ,ϵ}); 3.04 (s, 0.45H, H_{Me(37a)}); 2.99 (s, 3H, H_h); 2.92 (s, 3H, H_g).

<u>ES-MS</u>: found m/z 1074.38 $[M_{OMs} + H]^+$, calculated for $C_{63}H_{55}N_5O_{10}SH^+ m/z$: 1074.37; found m/z 1014.37 $[M_{Cl} + H]$]⁺, calculated for $C_{62}H_{52}N_5O_7CIH^+ m/z$: 1014.36.

Compound 39:



Compound **38** (85/15 mixture of chloro and mesyl derivatives, 108 mg, 1.06×10^{-4} mol, 1 eq.) was introduced in a round-bottomed flask with 6 mL of DMSO and 6 mL of CH₂Cl₂; the mixture was degassed. Then, 30 mg of NaN₃ (2.26x10⁻⁴ mol, 4 eq.) dissolved in 2 mL of water were added slowly with a syringe. Temperature was raised to 60 °C and the mixture was allowed to react overnight. The end of the reaction was determined by TLC. The solution was allowed to cool down to room temperature and was transferred to a separating funnel. 100 mL of water were added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of CH₂Cl₂. The organic layers were combined and washed again with 100 mL of water before being evaporated to dryness. The crude was purified by column chromatography on silica-gel (CH₂Cl₂ / MeOH 99.5 / 0.5) to give 95 mg (88 %) of compound **39**.

¹<u>H NMR (CDCl₃, 300MHz)</u>: 8.97 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}); 8.72 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H_{4' ou 7'}); 8.51 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{m1}); 8.46 (m, 4H, H_{o'}); 8.21 (m, 3H, H_{3',8',7}); 8.10 (s, 1H, H₄); 7.81 (2s, 2H, H_{5,6}); 7.71 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{o1}); 7.50 (m, 4H, H_{o2,m2}); 7.21 (m, 4H, H_{m'}); 4.47 (s, 2H, H_f); 4.36 (t, J = 5.2 Hz, 4H, H_a); 3.88 (t, J = 5.2 Hz, 4H, H_β); 3.75 (m, 12H, H_{vδr}); 2.99 (s, 3H, H_h); 2.93 (s, 3H, H_q).

<u>ES-MS</u>: found *m/z* 511.22 [M + 2H]²⁺, calculated for $C_{62}H_{52}N_8O_7H_2^{2+}$ *m/z* : 511.21; found *m/z* 1021.42 [2M + 2H]²⁺, calculated for $(C_{62}H_{52}N_8O_7)_2H_2^{2+}$ *m/z* : 1021.40; found *m/z* 1021.92 [M + H]⁺, calculated for $C_{62}H_{52}N_8O_7H^+$ *m/z* : 1021.91; found *m/z* 1532.62 [3M + 2H]²⁺, calculated for $(C_{62}H_{52}N_8O_7)_3H_2^{2+}$ *m/z* : 1532.60. Compound 40: mixture of Cu(I) pseudo-rotaxanes trimer (40t.3PF₆) and tetramer (40T.4PF₆)



Compound **39** (30 mg, 2.94x10⁻⁵ mol, 1 eq.) was introduced in a degassed roundbottomed flask. Then 5 mL of freshly distilled CH_2Cl_2 were added using a syringe. Then 11 mg (3.08x10⁻⁵ mol, 1.05 eq.) of $Cu(CH_3CN)_4$.PF₆ dissolved in 3 mL of degassed acetonitrile were introduced: the solution turned immediately dark red. Four hours later, a sample of 1.33 mL of the mixture, equivalent in mass to 5 mg of compound **39**) was taken. ¹H NMR and ES-MS showed that there was no more free ligand and that the solution was roughly constituted of a 50 / 50 mixture of trimer (**40t.3PF₆**) and tetramer (**40T.4PF₆**) (determination by integration of protons f at 4.55 ppm for the trimer and at 4.53 ppm for the tetramer, at 300 MHz in CD_2Cl_2).

¹<u>H NMR (400MHz, CD₃CN was used so the proportion trimer/tetramer was modified,</u> t/T = 35/65*): 9.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.20 (m, 0.56H, H_{4'ou7'}); 9.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H_{4'ou7'}); 9.09 (m, 0.58H, H_{4'ou7'}); 8.73 (s, 0.54H, H₇); 8.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{m1}); 8.59 (s, 1H, H₇); 8.54 (m, 2.12H, H_{m1,4}); 8.49 (s, 0.61H, H₄); 8.35 (m, 2H, H_{3',8'}); 8.30 (m, 1.22H, H_{3',8'}); 8.27 (s, 1H, H₅); 8.26 (s, 1H, H₆); 8.13 (s, 0.45H, H₅); 8.10 (s, 0.48H, H₆); 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{o1}); 7.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 1.19H, H_{o1}); 7.56 (m, 10H, H_{o2,m2,o',o2,m2}); 7.48 (m, 2.30H, H_{o'}); 6.10 (m, 6.24H, H_{m',m'}); 4.55 (s, 0.95H, H_f); 4.54 (s, 2H, H_f); 3.73-3.46 (32H, H_{α,β,γ,δ,ε,α,β,δ,γ,ε}); 2.46 (s, 1.60H, H_g); 2.26 (s, 3H, H_g); 2.22 (s, 3H, H_h); 1.73 (s, 1.69H, H_h).

* Proportion was determined using the integration of the methoxy group signal.
<u>ES-MS:</u> found m/z 1084.31 [trimer]³⁺ + [tetramer]⁴⁺, calculated for $C_{186}H_{156}N_{24}O_{21}Cu_3^{3+}m/z$: 1083.33 and for $C_{248}H_{208}N_{32}O_{28}Cu_4^{4+}m/z$: 1083.33.

Compound 41 ^[114]: propargylic stopper



Phenolic stopper (500 mg, 9.91×10^{-4} mol, 1 eq.), potassium carbonate (1.370 g, 9.91×10^{-3} mol, 10 eq.) and 30 mL of DMF were introduced in a round-bottomed flask. The suspension was degassed and 0.44 mL of propargylic bromide (4.96×10^{-3} mol, 5 eq.) was added using a syringe. The temperature was raised to 100 °C, the mixture was allowed to react overnight. Then, 50 mL of DCM and 100 mL of water were added; the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 3 times with 20 mL of DCM. The organic layers were combined and washed again with 100 mL of water before being evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica-gel (pentane / CH_2Cl_2 70 / 30) to give 465 mg of compound **41** (86%).

 $\frac{1}{H \text{ NMR (CDCl}_3, 300\text{ MHz})}{2300 \text{ MHz}} 7.24 \text{ (d, } J = 8.3 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{H}_{m4}\text{)}, 7.09 \text{ (m, 8H, H}_{o3,o4}\text{)}, 6.85 \text{ (d, } J = 8.9 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{m3}\text{)}, 4.67 \text{ (d, } J = 2.4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{j}\text{)}, 2.52 \text{ (t, } J = 2.4 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}_{k}\text{)}, 1.31 \text{ (s, } 27\text{H}, \text{H}_{tBu}\text{)}.$



Stoppering reaction was performed on the previous DCM/MeCN solution containing the mixture of $40t.3PF_6$ and $40T.4PF_6$, corresponding to 25 mg (2.45x10⁻⁵ mol, 1 eq.) 218

of ligand equivalent (compound **39**). Compound **41** (20 mg, 3.67×10^{-5} mol, 1.5 eq.), Na₂CO₃ (1 mg, 9.43×10^{-6} mol, 0.3 eq.) and Cu(CH₃CN)₄.PF₆ (3 mg, 8.05×10^{-6} mol, 0.3 eq.) were introduced as solids under an argon flush. The mixture was allowed to react at room temperature and under argon during 3 days. Solvents were evaporated and the crude was filtered through SiO₂ to remove the excess of stopper. 35 mg (81%) of a 50 / 50 mixture of trimer and tetramer were obtained. Several column chromatographies were performed:

- exclusion size (Bio-Beads X1, THF)

- 10 flash chromatographies with variation of proportion DCM / MeOH

leading to 30 mg of Cu(I) [3]rotaxane $42t.3PF_6$ and 8 mg of Cu(I) [4]rotaxane $42T.4PF_6$ contaminated with a small proportion of trimer.

42t.3PF₆:

¹<u>H NMR (CDCl₃, 500MHz):</u> 9.21 (m, 1H, H_{4'ou7'}); 9.06 (m, 1H, H_{4'ou7'}); 8.60 (s, 1H, H₇); 8.52 (m, 2H, H_{m1}); 8.34 (s, 1H, H₄); 8.28 (m, 1H, H₆); 8.21 (m, 2H, H_{3',8'}); 7.99 (m, 1H, H₅); 7.78 (s, 1H, H_k); 7.53 (m, 2H, H_{o1}); 7.45 (m, 8H, H_{o2,m2,o'}); 7.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, H_{m4}); 7.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H_{o3}); 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 6H, H_{o4}); 6.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H_{m3}); 6.02 (m, 4H, H_{m'}); 5.64 (s, 2H, H_f); 5.14 (s, 2H, H_j); 3.48 (m, 20H, H_{α,β,γ,δ,ε}); 2.36 (s, 3H, H_g); 1.70 (s, 3H, H_h); 1.24 (s, 27H, H_{tBu}).

Extracts of the ROESY spectrum:



<u>ES-MS</u>: found *m*/*z* 1627.34 [t]³⁺, calculated for $C_{306}H_{294}N_{24}O_{24}Cu_3^{3+}$ *m*/*z* : 1627.35; found *m*/*z* 1444.21 [t-1stopper]³⁺.

<u>DOSY</u>: diffusion coefficient value is 340 μ m²/s for **42t.3PF**₆.

42T.4PF₆:

 $\frac{1 \text{H NMR (CDCl}_3, 500\text{MHz})^*:}{11 \text{ P}: 23 \text{ (d, 1H, H}_{4'\text{ou7'}}); 9.11 \text{ (m, 1H, H}_{4'\text{ou7'}}); 8.60 \text{ (d, } J = 7.2 \text{ Hz, 2H, H}_{m1}); 8.47 \text{ (s, 1H, H}_7); 8.36 \text{ (s, 1H, H}_4); 8.30-8.15 \text{ (m, 3H, H}_{6,3',8'}); 7.78 \text{ (s, 1H, H}_k); 7.67 \text{ (d, } J = 7.9 \text{ Hz, 1H, H}_5); 7.49-7.40 \text{ (m, 10H, H}_{01,02,m2,0'}); 7.18 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz, 6H, H}_{m4}); 7.07 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, 2H, H}_{03}); 7.03 \text{ (d, } J = 8.1 \text{ Hz, 6H, H}_{04}); 6.82 \text{ (d, } J = 8.4 \text{ Hz, 2H, H}_{03}); 5.99 \text{ (m, 4H, H}_{m'}); 5.62 \text{ (s, 2H, H}_f); 5.13 \text{ (s, 2H, H}_j); 3.69-3.33 \text{ (m, 20H, H}_{3,\gamma,\delta,\epsilon}); 2.17 \text{ (bs, 6H, H}_{g,h}); 1.25 \text{ (s, 27H, H}_{fBu}).}$

*We were able to assign the signals corresponding to the tetrameric species from the 90/10 mixture of **42T.4PF**₆ and **42t.3PF**₆.

<u>ES-MS</u>: found *m*/*z* 1627.39 [T]⁴⁺, calculated for $C_{408}H_{392}N_{32}O_{32}Cu_4^{4+}$ *m*/*z* : 1627.49; found *m*/*z* 1444.26 [T-1stopper]⁴⁺; found *m*/*z* 2169.56 [T-1stopper]⁴⁺.PF₆⁻.

<u>DOSY</u>: diffusion coefficient value is 280 μ m²/s for **42T.4PF**₆.

Compound 43t: demetallation reaction



A solution of KCN (14 mg, 0.21 mmol, 45 eq.) in H₂O (1 mL) was added to a solution of compound **42t.3PF₆** (25 mg, 4.71x10⁻⁴ mol, 1 eq.) in a mixture of CH₃CN / CH₂Cl₂ (1 mL / 2 mL). After 5 h, 5 mL of water were added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted 3 times with 5 mL of CH₂Cl₂. The organic layers were combined and evaporated to dryness. Compound **43t** was obtained quantitatively (19 mg).

 1 <u>H NMR (CDCl₃, 500MHz):</u> attribution was impossible because of slow conformational changes. Variation of temperature gave no improvement.

<u>ES-MS</u>: found *m/z* 1564.76 [M + 3H]³⁺, calculated for $C_{306}H_{294}N_{24}O_{24}H_3^{3+}$ *m/z* : 1564.76; found *m/z* 1381.63 [M-1stopper + 3H]³⁺.

RÉFÉRENCES

- [1] J.-P. Sauvage, C.O. Dietrich-Buchecker, *Molecular catenanes, rotaxanes and knots, a journey through the world of molecular topology*, Wiley-VCH : Weinheim, 1999.
- [2] E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4433-4434
- [3] G. Schill, Catenanes, rotaxanes and knots, Academic Press, New York, 1971
- [4] C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tet. Lett.*, **1983**, *24*, 5095
- [5] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, Nature, 1994, 367, 720-723
- [6] H. Ogino, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1303-1304
- [7] M. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature*, **1999**, *400*, 52-55
- [8] A.C. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5303-5311
- [9] P.R. Ashton, M.C.T. Fyfe, S.K. Hickingbottom, S. Menzer, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 577-589
- [10] F.G. Gatti, D.A. Leigh, S.A. Nepogodiev, A.M.Z. Slawin, S.J. Teat, J.K.Y. Wong, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5983-5989
- [11] G. Schill, Angew. Chem., 1964, 76, 567-568
- [12] D.G. Hamilton, N. Feeder, L. Prodi, S.J. Teat, W. Clegg, J.K.M. Sanders, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 1096-1097
- 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
- [14] J.-P. Sauvage, Acc. Chem. Res., 1998, 31, 611-619
- [15] J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pomeranc, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *8*, 1627-1638
- [16] M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A.N. Shipway, N. Spencer, J.F. Stodddart, M.S. Tolley, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 333-337
- [17] V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O.A. Matthews, F.M. Raymo, J.F. Stoddart,
 M. Venturi, D.J. Williams, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1924-1936
- [18] A.S. Lane, D.A. Leigh, A. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 11092-11093
- [19] C.W. Rogers, Y. Zang, B.O. Patrick, M.O. Wolf, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1162-1169

- [20] J.-M. Lehn, La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives, De Boeck Université, 1997, p. 273
- P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M.C.T. Fyfe, M.-T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M.-V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11932-11942
- [22] H.-R. Tseng, S.A. Vignon, J.F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 1491-1495
- [23] R.A. Bissel, E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature*, **1994**, 369, 133-137
- [24] P.L. Anelli, N. Spencer, J.F. Stoddart, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 5131-5133
- [25] A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D.A. Leigh, J.K. Wong, F. Zerbetto, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 2296-2300
- [26] J.V. Hernandez, E.R. Kay, D.A. Leigh, Science, 2004, 306, 1532-1537
- [27] D.A. Leigh, J.K. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, Nature, 2003, 424, 174-179
- [28] A. Livoreil, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399-9400
- [29] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Amaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 12114-12124
- [30] I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, Chem. Comm., 2004, 4, 474-476
- [31] J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2009**, *48*, 8532-8535
- [32] U. Létinois-Halbes, D. Hanss, J.M. Beierle, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 5753-5756
- [33] J.-P. Collin, F. Durola, P. Mobien, J.-P. Sauvage, Eur. J. Inorg. Chem., 2007, 2420-2425
- [34] M. Consuelo-Jiménez, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 2002, *8*, 1456-1466
- [35] E.R. Kay, D.A. Leigh, F. Zerbetto, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 72-191
- 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
- [37] B.K. Juluri, A.S. Kumar, Y. Liu, Y.-W. Yang, A.H. Flood, L. Fang, J.F. Stoddart,
 P.S. Weiss, T.J. Huang, ACS Nano, 2009, 3, 291-300
- [38] J.Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 4592-4593

- [39] J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, Y. Trolez, *Chem. Comm.*, **2009**, 1706-1708
- [40] Templated Synthesis of cyclic [4]rotaxane consisting of two stiff rods threaded through two bis-macrocycles with a large and rigid central plates spacer, J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, sous presse.
- [41] P.R. Ashton, I. Baxter, S.J. Cantrill, M.C.T. Fyfe, P.T. Glink, J.F. Stoddart, A.J.P.
 White, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1294-1297
- [42] P.R. Ashton, I.W. Parson, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1913-1916
- [43] S.J. Rowan, S.J. Cantrill, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, Org. Lett., 2000, 2, 759-762
- [44] S.-H. Chiu, S.J. Rowan, S.J. Cantrill, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Comm.*, **2002**, 2948, 2949
- [45] T. Hoshino, M. Miyauchi, Y. Kawaguchi, H. Yamaguchi, A. Harada, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 9876-9877
- [46] R.E. Dawson, S.F. Lincoln, C.J. Easton, Chem. Comm., 2008, 3980-3982
- [47] P.G. Clark, M.W. Day, R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 2008, 131, 13631-13633
- [48] B. Champin, V. Sartor, J.-P. Sauvage, New J. Chem., 2008, 32, 1048-1054
- [49] S.J. Cantrill, G.J. Youn, J.F. Stoddart, D.J. Williams, J. Org. Chem., 2001, 66, 6857-6872
- [50] F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, Org. Lett., 2008, 10, 3741-3744
- [51] L. Fang, M. Hmadeh, J. Wu, M.A. Olson, J.M. Spruell, A. Trabolsi, Y.-W. Yang,
 M. Elhabiri, A.-M. Albrecht-Gary, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7126-7134
- [52] A.-M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3205-3209
- [53] 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
- [54] C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3043-3045
- [55] 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**, 10, 1396-1399

- [56] A.-M. Albrecht-Gary, C.O. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., 1988, 108, 1467-1472
- [57] G.J. Clarkson, D.A. Leigh, R.A. Smith, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 579-583
- [58] T. Hegmann, B. Neumann, J. Kain, S. Diele, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2244-2248
- [59] S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto, O. Manabe, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1990, 303-304
- [60] A. Godt, Eur. J. Org. Chem., 2004, 1639-1654
- [61] J.W. Choi, A.H. Flood, D.W. Steuerman, S. Nygaard, A.B. Braunschweig, N.N.P.
 Moonen, B.W. Laursen, Y. Luo, E. Delonno, A.J. Peters, J.O. Jeppesen, K. Xu,
 J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 261-279
- [62] C.L. Brown, U. Jonas, J.A. Preece, H. Ringsdorf, M. Seitz, J.F. Stoddart, *Langmuir*, **2000**, 1924-1930
- [63] J. Berna, D.A. Leigh, M. Lubomska, S.M. Mendoza, E.M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nature Materials*, **2005**, 704-710
- [64] I.M. Saez, J.W. Goodby, J. Mater. Chem., 2005, 26-40
- [65] W. Kreuder, H. Ringsdorf, O. Herrmann-Schönherr, J.H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 1249-1252
- [66] P.H.J. Kouwer, G.H. Mehl, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 6015-6018
- [67] M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *Adv. Mater*, 2002, 14, 351-354
- [68] K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizama, H. Ohno, T. Kato, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3196-3197
- [69] M. Kimura, T. Yasuda, K. Kishimoto, G. Götz, P. Bäuerle, T. Kato, *Chem. Lett.*, 2006, *35*, 1150-1151
- [70] D.B. Amabilino, J.-P. Sauvage, New J. Chem., 1998, 395-409
- [71] M.C. Jimenez-Molero, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*,
 2002, *8*, 1456-1466
- [72] D. Parker, Macrocycle synthesis, a practical approach, 1996, Oxford
- [73] J.-L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, D. Muscat, S. Mullins, W. Köhler, C. Rosenauer, H.J. Räden, K. Martin, Y. Geerts, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1841-1851
- [74] C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.-P. Sauvage, New J. Chem., 1984, 8, 573-582

- [75] E.D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, J.-P. Sauvage, T. Kato, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 4680-4683
- [76] E.D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, J.-P. Sauvage, T. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2009**, *509*, 165-172
- [77] I. Aprahamian, T. Yasuda, T. Ikeda, S. Saha, W.R. Dichtel, K. Isoda, T. Kato, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4675-4679
- [78] M.K. Dhaon, R.K. Olsen, K. Ramasamy, J. Org. Chem., 1982, 47, 1962-1965
- [79] M.W. Hosseini, Acc. Chem. Res., 2005, 38, 313-323
- [80] M.W. Hosseini, Coord. Chem. Rev., 2003, 240, 157-166
- [81] E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, Chem. Rev., 2008, 108, 4979-5013
- [82] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, Chem. Commun., 1996, 1535-1536
- [83] S. Ghosh, P. S. Mukherjee, Inorg. Chem., 2009, 48, 2605-2613
- [84] T. Bark, M. Düggeli, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2848-2851
- [85] T. Kraus, M. Budesinsky, J. Cvacka, J.-P. Sauvage, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 258-261
- [86] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, Chem. Eur. J., 2007, 13, 7584-7594
- [87] Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, Can. J. Chem., 1997, 75, 1336-1339
- [88] C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jimenez, J.-P. Sauvage, *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 3395-3396
- [89] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 11574-11582
- [90] N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev., 1995, 95, 2457-2483
- [91] P. Gavina, S. Tatay, Tet. Lett., 2006, 47, 3471-3473
- [92] G. McCoy, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc, 1943, 65, 2159-2162
- [93] E. Hollo-Sitkei, G. Tarkanyi, L. Parkanyi, T. Megyes, G. Bensenyei, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *10*, 1573-1583
- [94] J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fischer, *Chem., Eur. J.*, 2001, 7, 4085-4096
- [95] F. Favarger, C. Goujon-Ginglinger, D. Monchaud, J. Lacour, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 8521-8524
- [96] P. Mobian, N. Banerji, G. Bernardinelli, J. Lacour, Org. Biomol. Chem., 2006, 4, 224-231

- [97] V. Hebbe-Viton, V. Desvergnes, J.J. Jodry, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Lacour, *Dalton Trans.*, **2006**, 2058-2065
- [98] A. Auffrant, A. Barbieri, F. Barigelletti, J. Lacour, P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6911-6919
- [99] K. Uehara, K. Kasai, N. Mizuno, Inorg. Chem., 2007, 46, 2563-2570
- [100] C. Heim, A. Affeld, M. Nieger, F. Vögtle, Helv. Chim. Acta, 1999, 82, 746-759
- [101] M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, Org. Lett., 2000, 2, 3051-3054
- [102] M. Consuelo Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, Angew. Chem. Int. Ed, 2000, 39, 3284-3287
- [103] J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 4085-4096
- [104] F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, Chem. Eur. J., 2009, 15, 4124-4134
- [105] S. Saito, K. Nakazono, E. Takahashi, J. Org. Chem., 2006, 71, 7477-7480
- [106] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021
- [107] C.W. Tornoe, C. Christensen, M. Meldal, J. Org. Chem., 2002, 67, 3057-3064
- [108] V.V. Rostovstsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, Angew. Chem. Int.Ed, 2002, 41, 2596-2599
- [109] I. Aprahamian, T. Yasuda, T. Ikeda, S. Saha, W.R. Dichtel, K. Isoda, T. Kato,
 J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4675-4679
- [110] I. Aprahamian, O.S. Miljanic, W.R. Dichtel, K. Isoda, T. Yasuda, T. Kato, J.F. Stoddart, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1856-1869
- [111] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless,
 V.V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 210-216
- [112] V.O. Rodionov, S.I. Presolski, D. Diaz Diaz, V.V. Fokin, M.G. Finn, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12705-12712
- [113] S. Ozçubukçu, E. Ozkal, C. Jimeno, M.A. Pericas, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4680-4683
- [114] V. Aucagne, K.D. Hänni, D.A. Leigh, P.J. Lubsy, D.B. Walker, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 2186-2187
- [115] W.R. Dichtel, O.S. Milijanic, J.M. Spruell, J.R. Heath, J.F. Stoddart, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10388-10390
- [116] P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, Tet. Lett., 2006, 47, 4907-4909
- [117] J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 5609-5620

228

- [118] Y. Furusho, H. Sasabe, D. Natsui, K. Murakawa, T. Takata, T. Harada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2004, 77, 179-185
- [119] J.-S. Marois, K. Cantin, A. Desmarais, J.-F. Morin, Org. Lett., 2008, 10, 33-36
- [120] K. Li, P.J. Bracher, D.M. Guldi, M.A. Herranz, L. Echegoyen, D.I. Schuster, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 9156-9157
- [121] K. Hirose, K. Ishibashi, Y. Shiba, Y. Doi, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5803-5811
- [122] T.D. Nelson, R.D. Crouch, Synthesis, 1996, 1031-1069
- [123] S. Hanessian, P. Lavallee, Can. J. Chem., 1975, 53, 2975-2977
- [124] L.A. Paquette, S. Borrelly, J. Org. Chem., 1995, 60, 6912-6921
- [125] J. Zhou et al., Bioorg. & Med. Chem. Lett., 2008, 18, 6179-6183
- [126] J.E. Green, D.M. Bender, S. Jackson, M.J. O'Donnell, J.R. McCarthy, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 807-810
- [127] J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, Y. Trolez, *Chem. Comm.*, **2009**, 1706-1708
- [128] Synthesis of [5]rotaxane containing bi- and tridentate coordination sites in the axis, J.-P. Collin, S. Durot, M. Keller, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, **sous presse**.
- [129] P.J. Collings, Liquid Crystal : Nature's délicate Phase of Matter, IOP publishing Ltd, 1990
- [130] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1993**
- [131] Structure & Bonding : Liquid Crystals I and Liquid Crystals II, D.M.P. Mingos, Springer, 1999
- [132] Comprehensive Coordination Chemistry II : From Biology to Nanotechnology : Volume 7 Chapter 7.9, J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Elsevier, 2004
- [133] H. Gilman, F.K. Cartledge, J. Organomet. Chem., 1964, 2, 447

PUBLICATIONS

A liquid-crystalline [2]Catenane and its copper (I) complex E.D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, T. Kato, J.-P. Sauvage, Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46 (25), 4680-4683.

Macrocycle-Based Liquid Crystals: A Study of Topological Effects on Mesomorphism E.D. Baranoff, J. Voignier, T. Yasuda, V. Heitz, T. Kato, J.-P. Sauvage, *Mol. Cryst.* & *Liq. Cryst.*, **2009**, 509, 907-914.

COMMUNICATION

Synthesis and characterisation of a liquid-crystalline [2]catenane and its copper(I) complex

E.D. Baranoff, <u>J. Voignier</u>, T. Yasuda, V. Heitz, T. Kato, J.-P. Sauvage **Poster** présenté à International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (ISMSC) 2007 à Salice Terme (Italie) du 24 au 28 juin 2007.