

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE présentée par :

Mathilde BERVILLE

soutenue le : 17 novembre 2015

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Radicaux π -conjugués pour la
construction et le contrôle redox
d'assemblages moléculaires**

THÈSE dirigée par :

M. WEISS Jean
Mme WYTKO Jennifer

Directeur de recherches, Université de Strasbourg
Chargée de recherches, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. SALLÉ Marc
M. SIRI Olivier

Professeur, Université d'Angers
Directeur de recherches, Université d'Aix-Marseille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LEZNOFF Daniel

Professeur, Simon Fraser University

Remerciements

Ce travail a débuté par l'idée singulière de « porphyristes » qui voulaient faire des viologènes. En attendant que les viologènes deviennent la spécialité du labo, je souhaite remercier Jennifer et Jean de m'avoir confié les prémices de ce sujet qui me passionne depuis trois ans. Votre disponibilité sans faille et votre indéfectible optimisme m'ont permis de tirer le meilleur des revers de la chimie qui vont de pair avec l'appivoisement d'une nouvelle thématique dans un laboratoire.

Merci au Docteur Jennifer Wytko pour ton encadrement et ton soutien. Ton calme et ton ouverture d'esprit ont toujours aidé à trouver la conciliation dans les discussions scientifiques acharnées. De par ton instinct maternel débordant tu as endossé bon nombre de responsabilités : en complément de manip, en administratif rebutant, et en provisions de biscuits.

Merci au Docteur Jean Weiss d'avoir co-encadré mon travail. La porte de ton bureau inlassablement ouverte a permis d'y déverser mes doutes et de trouver si ce n'est des solutions, un interlocuteur. Je retiens que tu m'as appris la pratique du ski, la dégustation de whisky et parfois la chimie.

Je remercie également le Professeur Daniel Leznoff, le Professeur Marc Sallé et le Docteur Olivier Siri pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour le soutien du projet PRIMO et le financement de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi aux autres membres du laboratoire. Aurore : je ne garde que de bons souvenirs de ton passage au laboratoire, des fous rires et des conversations interminables. Romain : votre exigence maintient l'esprit scientifique et vos errements maintiennent le sens de la répartie ; merci pour tout ce que vous avez dit que vous auriez dû taire et tout ce que vous avez tu que auriez dû dire. Christophe : ta maîtrise experte des extincteurs m'a peut-être sauvé la peau, merci d'avoir entendu mon appel. Marie-Noëlle : merci pour ta spontanéité et ta fraîcheur qui n'ont pas d'égal.

Ces travaux ont initié de nombreuses collaborations qui, je l'espère, s'avéreront fructueuses. Je remercie donc tous les collaborateurs ; en particulier, pour les analyses

d'électrochimie, Corinne Boudon et Laurent Ruhlmann qui ont prouvé avec talent que le bonheur peut être au bout du couloir.

Merci aux autres étudiants que j'ai côtoyé, Docteur Julien (mon héros il a trouvé du boulot), Thomas, et Hervé (copain clopeur), ainsi que les post doc et stagiaires qui sont passés au laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements à Maurice, Bruno, Jean-Daniel et Lionel du service commun de RMN ; à Lydia et Corinne pour les analyses par diffraction des rayons X ; et à Hélène, Mélanie et Stéphanie du service commun de spectrométrie de masse.

Un grand merci à Agnès pour son amabilité et pour son efficacité avec la paperasse administrative.

Merci à ma famille en particulier ma mère, Véronique, Pierre et surtout Adelind qui a toujours su trouver les mots pour me faire rire. Merci à mon père d'avoir eu la patience d'attendre toutes ces années la fin de mes études. Merci à Ludovic pour son soutien.

Merci à tous ceux qui ont partagé avec moi les déboires et les joies de huit années de vie estudiantine.

Sommaire

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Introduction.....	4
I-1. Généralités sur la structure et les interactions des radicaux π -conjugués.....	4
I-2. Les π -mères.....	7
I-2.1. Le phénomène de π -mérisation.....	7
I-2.2. Caractérisation des π -mères.....	8
I-3. Les π -dimères.....	12
I-3.1. Description du phénomène de π -dimérisation.....	12
I-3.2. Caractérisation des π -dimères.....	13
I-4. Généralités sur l'énergie et la constante d'association des π -mères et π - dimères.....	17
I-5. La conception d'architectures sous contrôle redox.....	18
I-5.1. Interactions intramoléculaires.....	18
I-5.2. Interaction intermoléculaire.....	24
I-6. Synopsis et objectifs.....	35
Chapitre II : Synthèse de dérivés de viologènes pour l'auto- assemblage d'architectures bistables.....	37
II-1. Introduction.....	37
II-2. Synthèse de viologènes substitués en 2,2',6,6'.....	39
II-2.1. Synthèse de bipyridines substituées.....	39
II-2.2. Alkylation de bipyridine en viologène.....	47
II-2.3. Synthèse d'aryles viologènes.....	51
II-2.4. Synthèse de bis-diaryles viologènes.....	55
II-3. Conclusion et perspective.....	58

Chapitre III : Synthèse de bis-viologènes cycliques pour le contrôle	
 redox de mouvements moléculaires	59
III-1. Introduction.....	59
III-2. Synthèse de bis-viologènes cycliques	60
III-2.1. Cyclisation à partir de dérivés alkyles bromés.....	60
III-2.2. Cyclisation par la réaction de Zincke.....	66
III-3. Les bis-viologènes cycliques à l'état cristallin	68
III-3.1. Structure des cyclophanes oxydés et réduits.....	68
III-3.2. Structure des complexes d'inclusions	78
III-4. Études en solution des bis-viologènes cycliques	85
III-4.1. Comportement des bis-viologènes en solution	85
III-4.2. Propriétés d'inclusion des bis-viologènes cycliques en solution	93
III-5. Conclusion	96
IV. Conclusion générale	97
V. Experimental part	99
V-1. General methods and materials	99
V-2. Experimental procedure section.....	102
Liste des figures et tableaux	149
Références bibliographiques	156

Liste des abréviations

ADN	Acide DesoxyriboNucléique
CB[8]	Cucurbit[8]uril
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
DDQ	DichloroDicyanoQuinone
DLS	Dynamic Light Scattering
DMF	<i>N,N</i> -DiMethyl Formamide
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IVCT	InterValence Charge Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MV	Méthyl viologène
NMP	<i>N</i> -Methyl Pyridine
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OMA	OctaMéthyle Anthracène
OMB	OctaMéthyle Biphenylène
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonnance Paramagnétique Électronique
SEM	Semi Electron Modified
TCNE	TétraCyaNoEthylène
TCNQ	TétraCyanoQuiNodiméthane
TMET	diThio diMéthyleEthylène TétraThiaFulvalène
TMPD	TétraMéthyleParaPhénylène Diamine
TMT-TTF	TétraMéthyleThio- TétraThiaFulvalène
TFA	acide TriFluoroAcétique
THF	TétraHydroFurane
TTF	TétraThiaFulvalène
UV	Ultra-Violet

Introduction générale

La découverte des propriétés de conduction des polyacétylènes¹ a suscité un intérêt considérable aussi bien dans le monde académique que dans la recherche industrielle. Depuis, des recherches intensives ont été menées dans le domaine de l'électronique organique. Les propriétés électroniques de ces matériaux ouvrent l'accès à un large panel d'applications pour l'industrie dans l'optoélectronique et les matériaux magnétiques. La compréhension des phénomènes de conduction dans les matériaux organiques est un défi fondamental relevé par de nombreux chercheurs pour adapter au mieux la structure des matériaux à leur application.

Les propriétés de conductivité de ces assemblages dépendent de deux paramètres principaux lesquels sont l'efficacité du transport de charges dans le polymère et l'efficacité du transport interchaines. Ce dernier est souvent le paramètre limitant les performances et, par conséquent, l'utilisation de polymères conçus pour diverses applications. Une étude minutieuse des propriétés des matériaux en fonction de leurs structures a donc été entreprise afin de déterminer les paramètres qui gouvernent le transport de charges intermoléculaires.

Dans cette optique les chercheurs se sont appliqués à l'exploration du comportement des radicaux π -conjugués qui sont les plus petites entités pouvant être le support d'une charge délocalisée. Les radicaux cations et anions constituent donc un excellent modèle pour l'étude du transport de trous et d'électrons, respectivement. L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) de différents radicaux a initialement permis de caractériser le comportement singulier, et tout à fait remarquable, de pouvoir spontanément former des dimères en solution. Les radicaux des dimères sont délocalisés de façon intermoléculaire sur les deux unités ou plus à l'état solide.

Il s'avère qu'à l'état solide, certains radicaux chargés sont conducteurs ou semi-conducteurs, alors que d'autres sont isolants. Ils possèdent aussi des propriétés magnétiques et spectroscopiques variables. Au-delà de l'intérêt fondamental qu'elles suscitent, ces propriétés confèrent aux radicaux π -conjugués des potentiels dans l'électronique moléculaire et l'optoélectronique pour la fabrication, entre autres, de cellules photovoltaïques, d'OFET (Organic Field Effect Transistor), de dispositifs d'affichage comme les écrans, d'OLED (Organic Light Emitting Diode), de moyens de stockage de l'énergie et de moyens de stockage d'information.

Les radicaux π -conjugués sont obtenus par réduction ou oxydation de molécules π -conjuguées et la dimérisation des radicaux π -conjugués correspondants résultent d'interactions faibles (par exemple van der Waals, empilement aromatique,...). Le caractère réversible et modulable de ces interactions par modification de l'état redox des synthons rend leur utilisation attrayante en chimie supramoléculaire pour la construction d'assemblage bistable sous contrôle redox.²

Les résultats présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le domaine de la synthèse de composés électro-actifs permettant de générer des radicaux π -conjugués pour l'auto-assemblage et le contrôle redox des propriétés de matériaux moléculaires. Le premier chapitre sera consacré à une introduction sur les interactions spécifiques aux radicaux π -conjugués et les propriétés physicochimiques liées aux édifices construits grâce à ces interactions. La mise en œuvre de l'utilisation de ces interactions sera ensuite présentée à travers différents exemples de la littérature. Le second chapitre porte sur la synthèse de dérivés de viologènes conçus pour la formation d'auto-assemblage en solution. Un troisième chapitre concernera le développement de synthèses fiable pour la synthèse de bis-viologènes cycliques suivi de l'étude de leur structure à l'état cristallin et en solution. Ce manuscrit se termine par une conclusion générale incluant les perspectives des résultats de ce travail.

Chapitre I : Introduction

I-1. Généralités sur la structure et les interactions des radicaux π -conjugués

Les molécules servant de support à la formation de radicaux conjugués, capables de dimériser et rencontrées dans la littérature, sont généralement des aromatiques ou des hétéroaromatiques plans qui peuvent être oxydés ou réduits pour former de façon réversible un radical chargé stabilisé. Bien que tous ne correspondent pas à ces critères, on peut tenter de les répartir en trois groupes : les polyaromatiques homocycliques, les composés à valence mixte et les polyaromatiques hétérocycliques. Il existe dans la littérature de nombreux exemples de radicaux π -conjugués capables de dimériser³ et les pages qui suivent en présentent une sélection restreinte permettant d'établir les points communs des exemples les plus récurrents.

Les radicaux de dérivés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été largement étudiés pour comprendre les propriétés conductrices exceptionnelles du graphène.⁴ Cette catégorie comprend entre autre le benzène, le naphthalène, le pyrène, l'anthracène, le pérylène, le biphenylène et leurs dérivés. Ces radicaux étant peu stables, leur étude nécessite des conditions d'observation appropriées. Leurs comportements électroniques et spectroscopiques ont été observés à basse température,⁵ dans des matrices rigides ou semi-rigides limitant les interactions intermoléculaires.⁶ L'observation de la dimérisation de ces radicaux nécessite donc un ajustement très fin des conditions expérimentales,⁷ expliquant ainsi que ce phénomène a principalement été étudié de façon théorique.⁸ Il s'avère également que contrairement aux radicaux cations, les radicaux anions de cette classe de composés ne forment pas de dimère.⁹ Le phénalenyl et ses dérivés constituent un exemple particulier de ce groupe puisqu'il s'agit du seul exemple de radical neutre.¹⁰

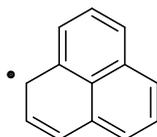


Figure I-1 : Structure du radical du phénalenyl.

Le deuxième groupe de composés fréquemment rencontrés dans la littérature rassemble les espèces dont la forme radical chargée est stabilisée par de fortes interactions électroniques. Les dérivés de tétrathiafulvalènes, de viologènes, de paraphénylènes diamines, de naphthalènes diimides, pérylènes diimides, de quinones, de tétracyanoquinones et tétracyanoéthylènes font partie de ce groupe. Dans ces systèmes deux sites électro-actifs équivalents communiquent à travers un lien covalent qui entraîne un fractionnement des états redox. Les radicaux anions ou cations de ces molécules sont donc des composés organiques à valence mixte de classe III d'après la classification de Robin-Day.¹¹ La bande d'absorption de ces composés correspondant au transfert de charge à l'intervalle (IVCT) est située dans le visible, ce qui rend leur utilisation intéressante pour des applications dans l'optoélectronique.

Les espèces de ce groupe, bien que très variées, partagent toute une sous-structure commune décrite par Weitz et représentée, sur la Figure I-2.¹²

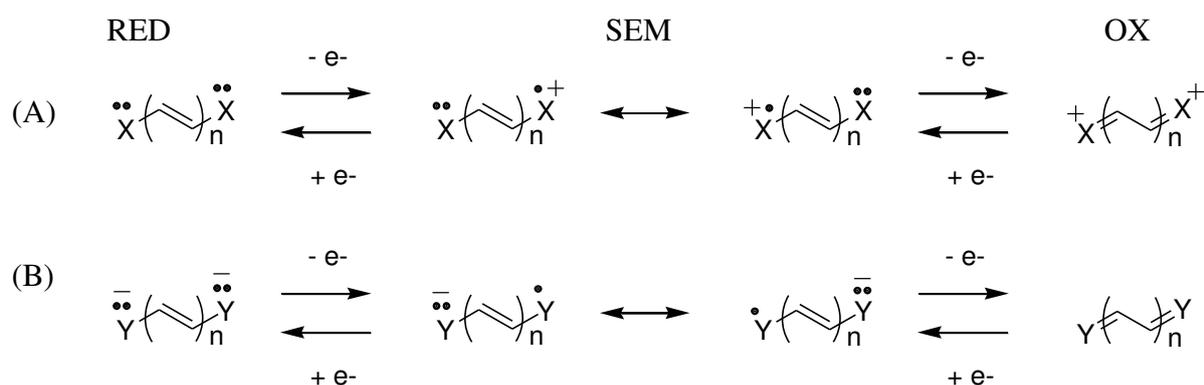
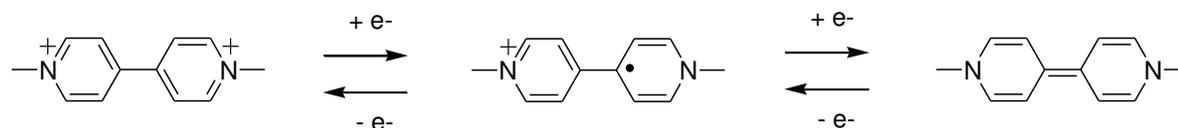


Figure I-2 : Structures et équations redox (A) et (B) des systèmes de type Weitz générant respectivement un radical cation ou un radical anion.

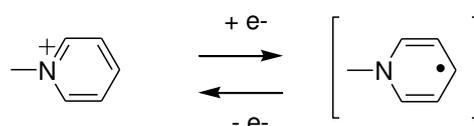
Dans leur forme réduite les groupements terminaux X et Y doivent avoir un doublet libre disponible et être connectés par des groupements vinyles ($n = 0, 1, 2, \dots$). Un système redox à deux étapes peut être prédit pour toutes les espèces qui répondent à ces deux critères. L'étape redox intermédiaire (communément appelée la forme SEM pour « Sémiquinoïde ») est un radical ionique stabilisé par une forte délocalisation. A l'état oxydé ces espèces ont une structure de polyène ; si le système π est cyclique alors ils ont un comportement aromatique. Dans ce cas la forme réduite a une structure de type quinoïde et le radical est stabilisé dans une structure sémiquinoïde. La délocalisation du radical et de la charge rend la forme radicalaire de ces composés stable en solution dans une large gamme de concentrations et de températures.

La stabilisation du radical chargé et le fractionnement des états redox permettent de rendre plus accessible le potentiel de formation du radical. Ce phénomène est illustré pour la réduction du méthyl viologène (MV)¹⁴ par rapport à la réduction du *N*-méthylpyridinium (NMP)¹³ dans la Figure I-3.

(A)



(B)



(C)

	E_0 vs NHE (V)	Réversibilité	ΔE (V)	Référence de la littérature
NMP ^a	-1,358	Non	-	13
MV ^b	-0,446	Oui	0,434	14
	- 0,88	Non		

Figure I-3: Réduction du méthyle viologène (A) et du *N*-méthylpyridinium (B) et valeurs des potentiels de réduction associés (C) a) NMP dans l'eau, pH = 6,85, KCl à 1,0 M, NMP 1×10^{-4} M, électrode à goutte tombante de mercure ; b) MV dans l'eau, pH = 7, tampon phosphate, MV 4×10^{-4} M, électrode à goutte tombante de mercure.

On peut noter que le développement d'une interaction de type valence mixte offre une stabilisation accrue du radical pour lequel le premier échange redox devient réversible dans la diade contrairement à ce qui est observé dans les molécules parentes ou le groupement électro-actif est isolé.

Les systèmes construits à partir de molécules de ce groupe représentent la large majorité des architectures, formant des dimères en réponse à un *stimulus* redox, décrites dans la littérature. La stabilité du radical et sa capacité à former des dimères sont robustes et relativement indépendantes des substituants présents sur la structure, ce qui constitue l'avantage majeur de cette famille de composés.

D'autres molécules décrites dans la littérature n'entrent pas dans les deux groupes présentés ci-dessus, comme par exemple des composés dérivés de phénothiazine¹⁵ et de

verdazyl.¹⁶ Il n'en reste pas moins que la capacité de ces radicaux à former des dimères non-covalents n'a été que très peu étudiée et présente une forte dépendance à la substitution périphérique. Néanmoins, les porphyrines représentent la classe de molécules la plus importante de ce groupe et plusieurs exemples de la littérature démontrent de leur capacité à former des dimères de façon non-covalente.¹⁷

I-2. Les π -mères

I-2.1. Le phénomène de π -mérisation

La π -mérisation est l'association d'un radical chargé avec son homologue neutre. Un complexe donneur-accepteur est formé par l'attraction électrostatique entre les deux molécules. Soit l'oxydation d'un donneur génère un radical cation qui interagit en tant qu'accepteur avec la molécule parente, soit la réduction d'un accepteur fournit un radical anion qui interagit en tant que donneur avec la molécule parente tel que décrit dans les équations suivantes:¹⁸



Au-delà de la contribution des interactions électrostatiques, les π -mères sont aussi liés par l'existence d'un couplage électronique. Une enthalpie de résonance (H_{res}) résulte de l'interaction entre l'HOMO ou la LUMO du parent et la SOMO du radical telle que décrite dans les diagrammes de la Figure I-4.¹⁹

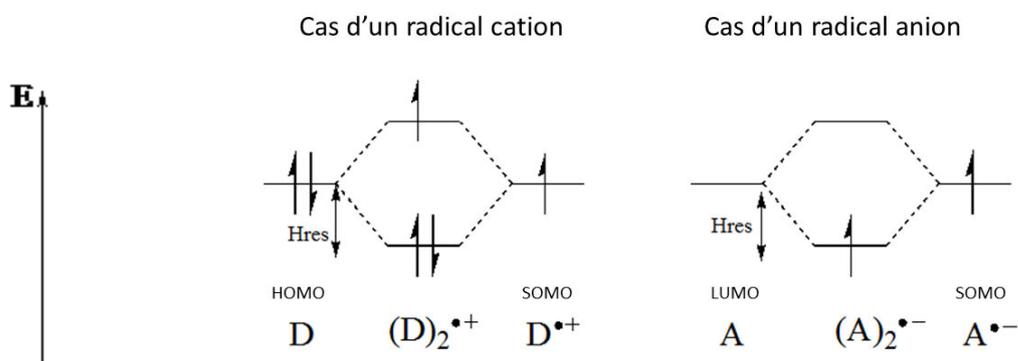


Figure I-4 : Diagramme énergétique de la formation de π -mères. A gauche : association d'un radical cation et de son parent ; A droite : association d'un radical anion et de son parent.

Les π -mères sont aussi appelés complexes à résonance de charge par analogie à la description des complexes à transfert de charge. Ils diffèrent des complexes de transfert de charge du fait que, dans le cas des π -mères, la totalité d'un électron est transféré entre le donneur et l'accepteur et non pas une fraction d'électron.

Il est donc possible de voir l'existence des π -mères comme la conséquence de processus de transfert électronique.²⁰ Dès lors les π -mères peuvent être interprétés comme correspondant au complexe transitoire d'un mode de transfert par sphère externe. Le donneur et l'accepteur étant suffisamment liés pour montrer des transitions électroniques d'intervalence, ils peuvent aussi être considérés comme une forme de valence mixte résultant d'un mode de transfert par sphère interne. La délocalisation du radical en π -mère étant dépendante du solvant, ces espèces sont des valences mixtes de classe II.

Étant donné que l'association en π -mères est réversible et en équilibre avec la formation de monomère, mais que le complexe présente toutes les caractéristiques d'une valence mixte, Kochi les décrit comme un continuum entre un complexe transitoire de transfert de charge et une valence mixte.²⁰ Cette interprétation de composés à valence mixte justifie l'utilisation du terme de dimère à valence mixte communément utilisé dans la littérature pour parler des π -mères.

I-2.2. Caractérisation des π -mères

Les radicaux π -conjugués sont paramagnétiques et peuvent donc être analysés par spectroscopie RPE. C'est par l'utilisation de cette technique que la formation de π -mère a été mise en évidence pour la première fois.⁵ Comparé aux couplages hyperfins du radical monomère, leur nombre est doublé et leurs constantes sont divisées par deux pour le π -mère. Cette modification du signal RPE reflète la délocalisation d'un radical sur deux molécules qui est caractéristique de la formation d'un π -mère.

Un exemple de cet effet est illustré dans la Figure I-5 pour le signal RPE du radical de l'octaméthyl-biphénylène (OMB) et de son dimère publiés par Kochi.¹⁸ L'absence de différenciation entre les couplages correspondant à chaque molécule indique qu'elles se superposent dans deux plans parallèles.

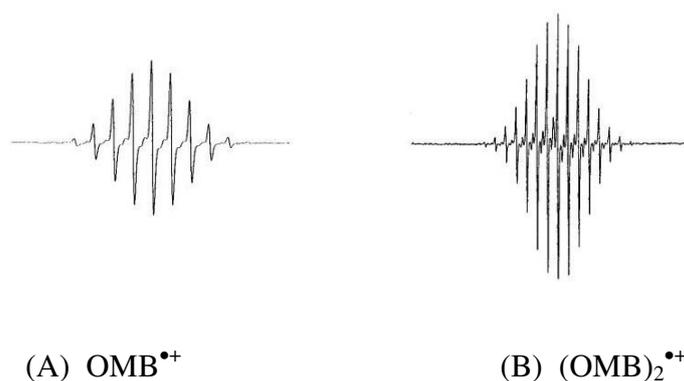


Figure I-5 : Signal RPE du radical cation du monomère OMB (A) et du dimère (B)¹⁸

Les π -mères étant des complexes à valence mixte de classe II, ils présentent une bande d'absorption IVCT large et intense caractéristique dans le proche infrarouge. Cette bande d'absorption n'est pas présente sur le spectre du radical ni sur le spectre du composé parent mais apparaît sur le spectre du mélange du radical avec son parent neutre. Par extrapolation d'une série de mesures à différentes concentrations, le groupe de Katsumata a pu isoler le spectre du dimère radical cation du pérylène, représenté dans la Figure I-6.²¹ L'apparition de la bande IVCT est accompagnée d'un déplacement hypsochrome des autres bandes d'absorption.

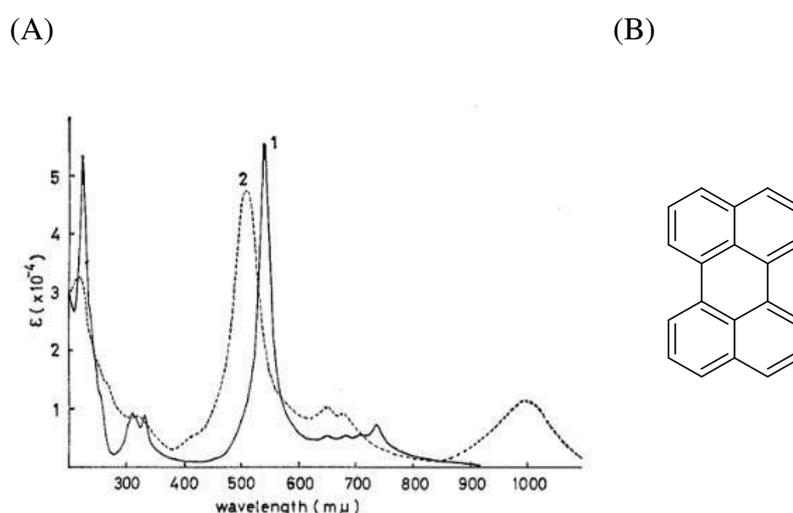


Figure I-6 : (A) Spectre UV-visible proche infrarouge du radical cation du pérylène (1) et du π -mère du pérylène (2) ; (B) Structure du pérylène²¹

A titre d'exemple, le Tableau I-1 suivant extrait d'une publication de Kochi,²⁰ présente la longueur d'onde ainsi que le coefficient d'absorption de la bande d'absorption IVCT de quelques π -mères.

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}cm^{-1}$)
OctaMéthylBiphénylène (OMB) $_2^{\bullet+}$	1850	5700
OctaMéthylAnthracène (OMA) $_2^{\bullet+}$	2430	5000
TétraMéthylParaphénylène Diamine (TMPD) $_2^{\bullet+}$	1050	1150
TétraThiaFulvalène (TTF) $_2^{\bullet+}$	2115	5000
TétraCyaNoQuinone (TCNQ) $_2^{\bullet-}$	1515	1000
DichloroDicyanoQuinone (DDQ) $_2^{\bullet-}$	1406	3000
TétraCyaNoEthylène (TCNE) $_2^{\bullet-}$	2200	3200

Tableau I-1 : Longueurs d'onde et coefficients d'absorption de la bande d'absorption IVCT de π -mère²⁰

La formation d'un π -mère s'accompagne souvent d'un fractionnement du potentiel redox lié à la formation du radical. C'est le cas par exemple du bis-tétrathiafulvalène (Figure I-7) synthétisé par le groupe de Becher.²² La mono-oxydation des tétrathiafulvalènes en radicaux cations s'effectue en deux étapes ; une première étape d'oxydation mono-électronique d'une unité tétrathiafulvalène par cyclophane à 0,48 V puis l'oxydation mono-électronique du π -mère à 0,64 V (vs AgCl/Ag). Cette mono-oxydation des tétrathiafulvalènes est suivie d'une oxydation di-électronique correspondant à la formation des tétrathiafulvalènes di-cationiques à 0,92 V.

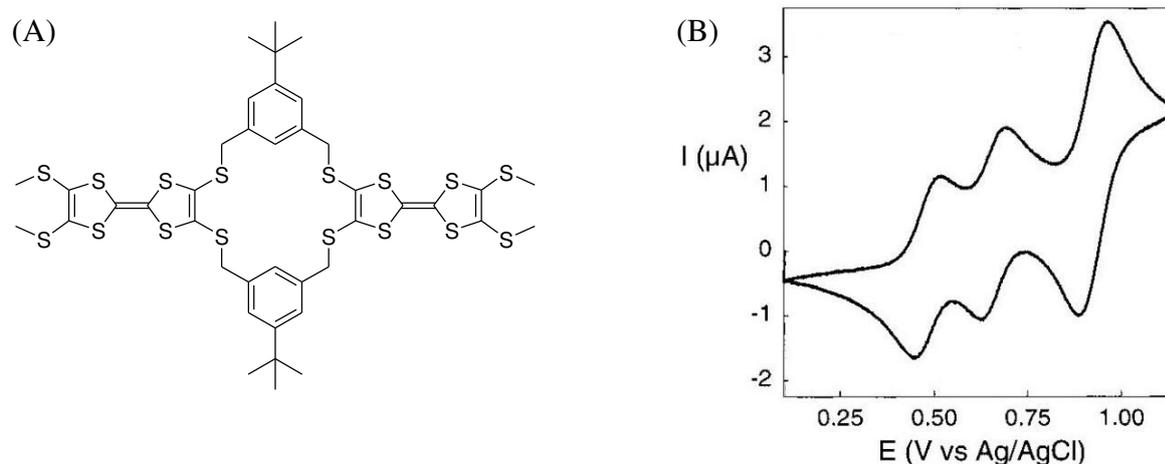


Figure I-7 : Bis-tétrathiafulvalène structure (A) et voltampérométrie cyclique (B) à 5 mM dans du dichlorométhane en présence de Bu_4NPF_6 , Vitesse de balayage $0,1 V.s^{-1}$, électrode de travail en platine.²²

Le rôle du lien covalent entre les unités tétrathiafulvalènes sera discuté dans une autre partie de ce chapitre.

Les π -mères à l'état cristallin sont caractérisés par une très courte distance de contact inter-planaire entre les radicaux. La distance est soit similaire soit inférieure aux distances usuelles observées dans de l'empilement π et reflète l'interaction entre les unités. A titre de référence la distance interplanaire entre les bases de l'ADN est de 3,4 Å.

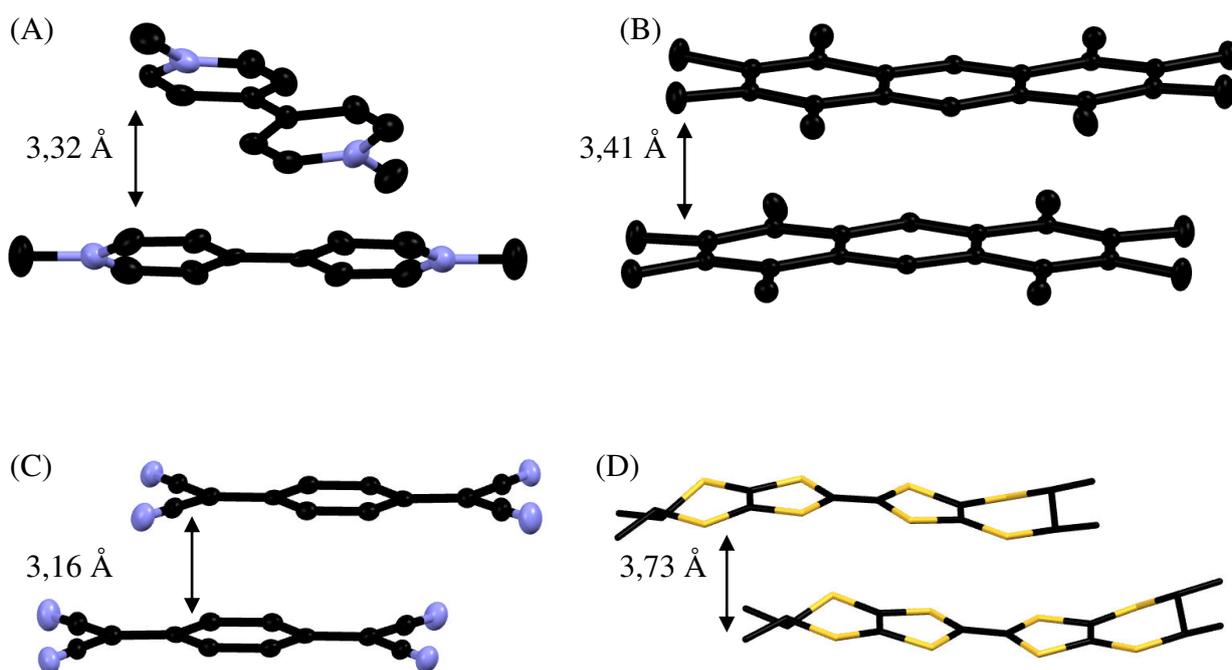


Figure I-8 : Structure et distance interplanaire des π -mères de (A)²⁴ Méthyle viologène $(MV)_2^{•+}BF_4^-$, (B)¹⁸ $(OMB)_2^{•+}SbCl_6^-$, (C)²⁵ $(TCNQ)_2^{•+}Pr_4N^+$, (D)²³ S,S,S,S -bis(dithio-diméthyléthylène)tétrathiafulvalène $(TMET)_2^{•+}PF_6^-$.

Il est très fréquent que la structure cristalline des π -mères présente une interaction continue entre les radicaux dans une dimension. C'est le cas des exemples présentés dans la Figure I-8. Cette interaction continue est généralement favorable à des propriétés conductrices pour ces matériaux et parmi les quatre sels présentés dans la Figure I-8, le $TMET^{23}$ et le $TCNQ^{25}$ sont semi-conducteurs et le MV^{24} est faiblement conducteur.

Toutes ces propriétés physiques permettent de caractériser un π -mère, mais du fait du caractère dynamique de l'interaction de π -mérisation, la combinaison de plusieurs méthodes physicochimiques est le plus souvent nécessaire pour mettre en évidence la formation d'un π -mère sans ambiguïté.

I-3. Les π -dimères

I-3.1. Description du phénomène de π -dimérisation

La π -dimérisation est l'association de deux radicaux chargés identiques pour former une liaison covalente, tel que décrit dans l'équation suivante :



Le recouvrement orbitalaire entre les deux SOMO des radicaux qui s'apparient induit la levée dégénérescence des orbitales en une nouvelle HOMO et une LUMO.

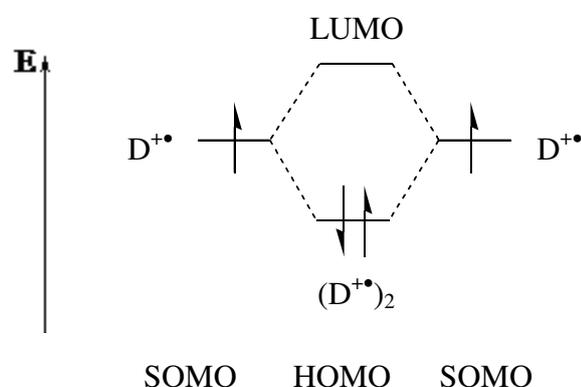


Figure I-9 : Diagramme énergétique des orbitales frontières de π -dimères

Cependant, la liaison entre les radicaux d'un π -dimère ne correspond pas à tous les critères d'une liaison covalente conventionnelle. Pour cette raison, les π -dimères ont été associés au concept dit de « pancake bond »²⁶ et plus récemment au concept de liaison multi-centrée.²⁷ Les différents caractères de la liaison impliquée dans la formation des π -dimères sont notamment décrits dans un article de Yong-Hui Tian et Miklos Kertesz.²⁸

Les deux paramètres qui caractérisent les liaisons covalentes sont aussi caractéristiques de la liaison des π -dimères. Le premier est l'appariement de deux radicaux en un dimère diamagnétique sous-tendu par l'étude RPE et RMN des π -dimères. Le deuxième est la nécessité du recouvrement orbitalaire des deux SOMO pour former une orbitale supramoléculaire liante.

L'orbitale SOMO de ces radicaux étant délocalisée sur plusieurs centres, tous ces centres interviennent dans l'établissement de l'interaction liante. La liaison se fait donc entre plus de deux atomes, ce qui rend le terme de liaison « multi-centrée » plus approprié que la

dénomination « liaison covalente ». Dans la majorité des cas, le principe de recouvrement maximal s'applique au π -dimère²⁹ et soutient l'assemblage préférentiel en dimère vis-à-vis d'assemblages plus grands. Ce principe stipule que la conformation d'énergie minimum des π -dimères permet de maximiser le recouvrement orbitalaire des SOMO et minimise simultanément les interactions intermoléculaires. Cette spécificité de l'assemblage est contraire à une interaction dont la force directrice serait basée sur des interactions de van der Waals ou des interactions électrostatiques.

Malgré ces spécificités, les π -dimères présentent des caractéristiques typiques d'interactions de van der Waals, notamment en termes de distances interatomiques qui dépassent largement les distances observées dans une liaison covalente, ainsi qu'en termes d'énergie d'association. L'énergie d'association des π -dimères sera discutée plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Des interactions répulsives coexistent avec les interactions favorables à la π -dimérisation. La π -dimérisation force la proximité spatiale des atomes ou centres portant les orbitales liantes et anti-liantes des molécules, ce qui implique, entre autres, des répulsions stériques. De plus la charge des radicaux est identique, ce qui génère une répulsion électrostatique entre les unités. Afin de prendre en compte ces paramètres les auteurs Hui Tian et Miklos Kertesz²⁸ ont démontré que la théorie de la liaison de valence s'applique à la liaison entre les π -dimères. Cette théorie repose sur la contribution d'une énergie de résonance semblable à l'énergie d'une liaison covalente et provenant de la résonance de deux structures ioniques.

I-3.2. Caractérisation des π -dimères

Les π -dimères sont diamagnétiques, ils peuvent donc être observés par RMN. Cependant des résidus d'espèces paramagnétiques peuvent perturber le signal et rendre la caractérisation RMN difficile. Les études RMN des π -dimères sont donc rares et relativement récentes.^{10,30}

Bien que la RPE ne permette pas d'observer directement les π -dimères, c'est une technique de spectroscopie très utile pour mettre en évidence leur formation. Kosower et ses collaborateurs ont été les premiers à observer la π -dimérisation des viologènes.³¹ Ils ont

observé une décroissance réversible de l'intensité du signal RPE avec la température. Les π -dimères n'apparaissent pas en RPE contrairement aux radicaux. Il est donc possible en fonction de l'intensité du signal de quantifier la proportion de radicaux π -dimérisés par rapport aux radicaux non- π -dimérisés. En s'appuyant sur un dosage à température variable³² ou à concentration variable³³ pour les interactions intermoléculaires il est possible de déterminer, entre autre, la constante d'association des radicaux π -conjugués.

Les π -dimères sont aussi caractérisés par une bande d'absorption de transfert de charge large dans le visible ou le proche infrarouge. Cette bande d'absorption n'appartient ni au spectre du radical ni aux spectres des composés que l'on pourrait obtenir par dismutation du radical, ceux-ci étant l'espèce parente et l'espèce obtenue par réduction ou oxydation à deux électrons. L'apparition de cette bande est accompagnée d'un déplacement hypsochrome des autres bandes d'absorption.

Le groupe de Kim a pu observer le spectre UV-visible et proche infrarouge du radical cation d'un dérivé de tétrathiafulvalène et de son π -dimère en utilisant les propriétés d'inclusion du cucurbit[8]uril.³⁴ Ces spectres sont représentés dans la Figure I-10. Le rôle du cucurbit[8]uril sera discuté dans une autre partie de ce chapitre.

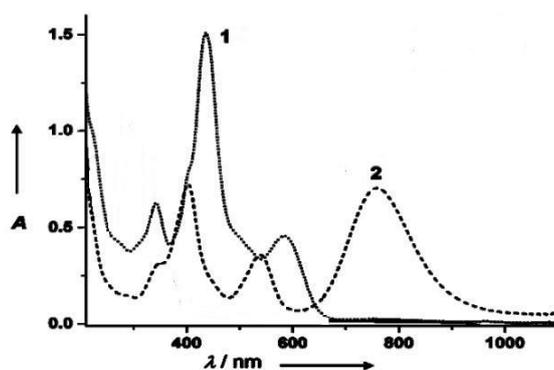


Figure I-10 : Spectre d'absorption du radical cation d'un dérivé de tétrathiafulvalène en l'absence (1) et en présence de cucurbit[8]uril (2).³⁴

A titre d'exemple le Tableau I-2 présente la longueur d'onde et le coefficient d'absorption de la bande d'absorption de transfert de charge d'une série de π -dimères.

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}cm^{-1}$)	Référence
OctaMéthyl Biphénylène (OMB $^{\bullet+}$) ₂	792	25100	26
TétraThiaFulvalène (TTF $^{\bullet+}$) ₂	740	22000	35
TétraCyaNoQuinone (TCNQ $^{\bullet-}$) ₂	870	12600	26
DichloroDicyanoQuinone (DDQ $^{\bullet-}$) ₂	710	35000	26
TétraCyaNoEthylène (TCNE $^{\bullet-}$) ₂	530	15850	26

Tableau I-2 : Longueur d'onde et coefficient d'absorption de la bande d'absorption IVCT de π -dimères.

La π -dimérisation de deux radicaux stabilise leur état redox, le π -dimère existe donc sur une plus large gamme de potentiel que le radical seul. Des conditions propices à la π -dimérisation se traduisent donc en électrochimie par un écart plus important entre les états redox qui entourent l'état de radical.

En 2002 le groupe de Kim a mis en évidence la modification de la voltampérométrie cyclique du méthyl viologène en fonction de la π -dimérisation du radical cation en utilisant les propriétés d'inclusion du cucurbit[8]uril.³⁶ Les voltampérogrammes cycliques du monomère et du π -dimère sont représentés dans la Figure I-11.

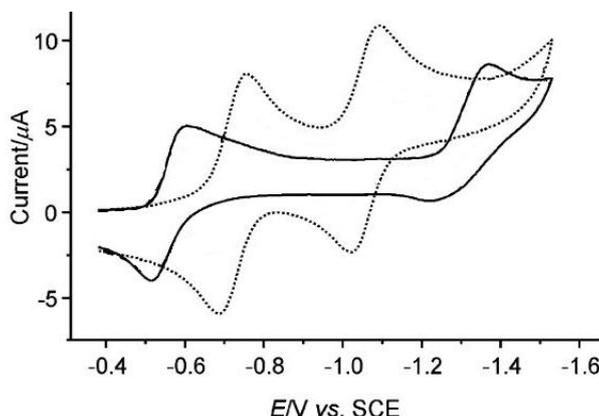


Figure I-11 : Voltampérogrammes cycliques à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ du monomère du méthyle viologène à $0,5 \text{ mM}$ (trait pointillé) et de son π -dimère en présence de 2 équivalents de cucurbit[8]uril (trait plein) dans un tampon phosphate à $0,075 \text{ M}$ à $\text{pH} = 7,0$, électrode de travail en carbone vitreux et électrode de référence de calomel saturé.

Bien que la π -dimérisation n'affecte pas la réversibilité des transferts d'électrons, du fait de l'interaction entre les radicaux, la différence de potentiel entre le pic anodique et

cathodique (ΔE_p) peut être réduite. Le rôle du cucurbit[8]uril sera discuté dans une autre partie de ce chapitre.

Comme les π -mères, les π -dimères à l'état cristallin sont caractérisés par une distance de contact inter-planaire très courte. Le recouvrement orbitalaire des SOMO des radicaux nécessite une distance plus courte entre les unités que les distances inter-planaires usuelles pour des empilements π ou des complexes de transfert de charge.

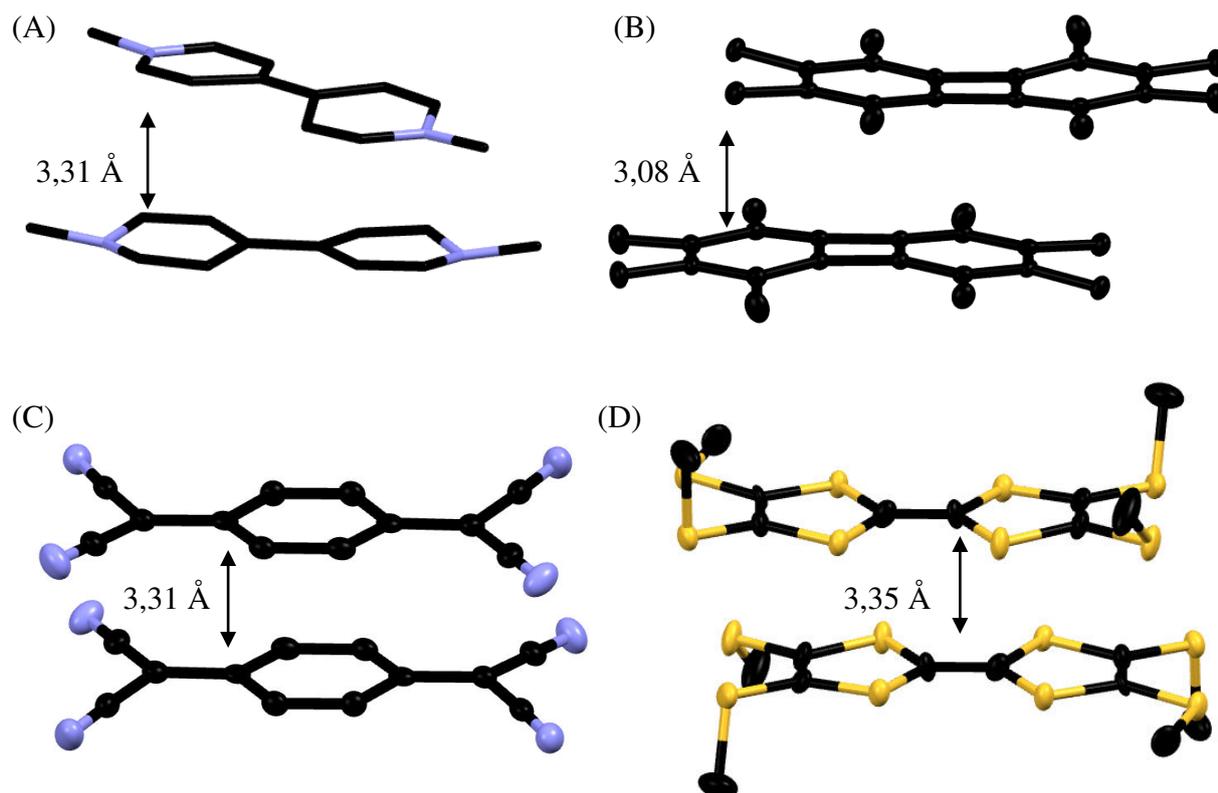


Figure I-12 : Structures et distances interplanaires des π -dimères de (A)³⁷ Méthyl viologène $MV^{\bullet+}PF_6^-$, (B)¹⁸ OMB $^{\bullet+} SbCl_6^-$, (C)²⁵TCNQ $^{\bullet-}Pr_4N^+$, (D)³⁵ Tétraméthylthio-tétrathiafulvalène TMT-TTF $^{\bullet+} [Al(OC(CF_3)_3)_4]$.

Les radicaux chargés cristallisent souvent en π -dimères séparés par les contre-ions comme on le remarque pour le TTF, le TCNQ et l'OMB présentés dans la Figure I-12. Au contraire il arrive aussi qu'il y ait une interaction continue dans la structure cristalline des π -dimères comme pour le MV de la Figure I-12A. Lorsque l'interaction entre les radicaux est continue, les cristaux peuvent avoir des propriétés conductrices intéressantes. C'est notamment le cas pour les cristaux semi-conducteurs de $MV^{\bullet+}$ inclus dans le cyclo-bis-(paraquat-*p*-phénylènes) communément appelé « Blue-Box » décrits par le groupe de Stoddart.³⁸

Toutes ces propriétés physiques permettent de caractériser un π -dimère, mais du fait du caractère dynamique de l'interaction de π -dimérisation, la combinaison de plusieurs méthodes physicochimiques est le plus souvent nécessaire pour mettre en évidence la formation d'un π -dimère sans ambiguïté.

I-4. Généralités sur l'énergie et la constante d'association des π -mères et π -dimères.

La formation de π -mères et de π -dimères est favorisée d'un point de vue enthalpique mais défavorisée d'un point de vue entropique, ce qui explique que les π -mères et les π -dimères sont le plus souvent observés à de fortes concentrations ou à de basses températures. L'enthalpie libre de formation des dimères est faible, de l'ordre des liaisons de van der Waals. La constante d'équilibre de la formation des dimères est elle aussi faible et en faveur de la formation de monomère à température ambiante.

A titre d'exemple, les constantes d'équilibres et les données thermodynamiques pour les associations d'une série de π -mères et de π -dimères sont données dans le Tableau I-3 et le Tableau I-4 respectivement.

	K_D (M^{-1})	ΔH (cal. M^{-1})	ΔS (eu)	ΔG (kcal. M^{-1})
$(OMB)_2^{\bullet+}$	350	- 2500	- 2	- 5,10
$(OMA)_2^{\bullet+}$	60	- 5700	- 12	- 2,10
$(TMPD)_2^{\bullet+}$	0,1	- 1300	- 4	- 0,57
$(TTF)_2^{\bullet+}$	6	- 5500	- 16	- 0,78
$(TCNQ)_2^{\bullet-}$	5	-3300	-7	- 2,00
$(DDQ)_2^{\bullet-}$	11	-3200	- 6	- 1,4
$(TCNE)_2^{\bullet-}$	4,5	-3400	- 8,5	- 0,89

Tableau I-3 : Constantes d'équilibres et données thermodynamiques pour des associations de π -mères dans le dichlorométhane à 22 °C, mesurées par RPE.¹⁹

	K_D (M^{-1})	ΔH (cal. M^{-1})	ΔS (eu)	ΔG (kcal. M^{-1})
$(OMB^{\bullet+})_2^a$	0,23	-8800	-32	0,74
$(PHEN^{\bullet})_2^a$	0,16	-9500	-36	1,2
$(TCNE^{\bullet-})_2^a$	$\sim 10^{-3}$	-7900	-36	2,8
$(DDQ^{\bullet-})_2^a$	0,28	-9000	-33	0,8
$(TTF^{\bullet+})_2^b$	0,6	-8000	-28	0,26
$(MV^{\bullet+})_2$	600 ^c	-1000 ^d	8 ^d	-3,8 ^d

Tableau I-4 : Constantes d'équilibres et données thermodynamiques pour des associations de π -dimères mesurées par RPE. a) à 25 °C dans le dichlorométhane ;²⁶ b) à 22 °C dans l'acétone ;³⁹ c) à 25 °C dans l'eau ;³⁷ d) à 25 °C dans le méthanol⁴⁰

Du fait de la faiblesse des interactions de dimérisation, différentes stratégies ont été développées pour obtenir des architectures sous contrôle redox en solution et favoriser la formation de dimères. Les approches mises en œuvre peuvent s'appuyer sur un lien covalent, un lien mécanique, le confinement de l'environnement et/ou l'accumulation d'interactions faibles périphériques.

I-5. La conception d'architectures sous contrôle redox

I-5.1. Interactions intramoléculaires

Liaison covalente

La dimérisation intramoléculaire de radicaux π -conjugués a été principalement utilisée pour la conception de machines moléculaires sous contrôle redox.

La méthode de choix permettant de favoriser la formation de dimères en solution est d'introduire un lien covalent entre les deux unités électroactives. Un groupement espaceur alkyle souple permet de favoriser une dimérisation intramoléculaire. L'effet le plus notable est obtenu avec les viologènes. Les bis-viologènes avec un espaceur souple alkyle forment des π -dimères en solution y compris dans les solvants organiques comme l'acétonitrile, contrairement au viologène isolé qui forme un π -dimère à température ambiante uniquement dans des solvants plus polaires comme l'eau ou le méthanol. Un espaceur propyle s'est révélé le plus approprié pour favoriser la π -dimérisation intramoléculaire.⁴¹ Ce constat est en

adéquation avec la règle de $n=3$ déterminée par Hirayama (n est égal aux nombres de groupement (CH_2) entre deux unités).⁴²

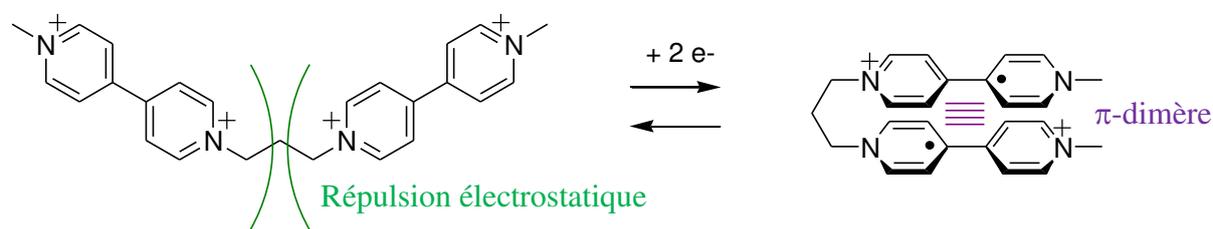


Figure I-13 : π -dimérisation d'un bis-viologène à espaceur propyle

Le mouvement moléculaire de pince est entraîné par un changement d'état redox ; ce mouvement est illustré dans la Figure I-13. A l'état tétra-cationique les répulsions électrostatiques entre les viologènes génèrent une conformation ouverte, alors qu'à l'état di-radical di-cationique, la conformation est fermée pour permettre la π -dimérisation.

Cet effet a aussi été observé dans une moindre mesure pour la formation intramoléculaire de π -mères et de π -dimères de bis-*p*-phénylènes diamines,⁴³ et de π -mères de bis-tétrathiafulvalènes⁴⁴ et tris-tétrathiafulvalènes linéaires.⁴⁵ La longueur, la nature et le nombre d'espaceurs permettent de varier la constante d'équilibre de dimérisation, l'amplitude et le type de mouvement moléculaire.

La structure semi-rigide des calix[4]arènes peut être utilisée comme espaceur entre deux molécules supports de radicaux π -conjugués. Le calixarène favorise l'arrangement cofacial et joue le rôle de charnière lors du mouvement moléculaire.

Le groupe de Sallé a réalisé en 2006 la synthèse et l'étude d'un bis-tétrathiafulvalène à espaceur calixarène (Figure I-14).⁴⁶ Un calixarène est substitué avec deux tétrathiafulvalènes par des groupements ester. L'analyse spectroélectrochimique réalisée au cours de l'oxydation du composé à un électron puis deux électrons, montre que les substituants tétrathiafulvalènes forment successivement un π -mère puis un π -dimère. La formation de π -mères et de π -dimères implique le rapprochement spatial des deux unités aux états radical cation et di-radical di-cation par rapport aux états neutres et tétra-cationiques. Ce composé peut répondre à un deuxième type de stimulus. En présence de sodium celui-ci se complexe au centre des hétéroatomes portés par les groupements phenoxy du calixarène ; il n'y a alors plus de communication entre les tétrathiafulvalènes.

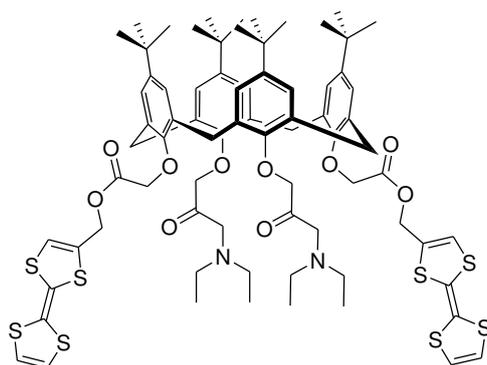


Figure I-14 : Bis-tétrathiafulvalène relié par un calixarène synthétisé par l'équipe de Sallé⁴⁶

La même approche a été utilisée plus récemment par l'équipe de Bucher qui a lié un calixarène de façon covalente à deux viologènes par des groupements éthylènes (Figure I-15).⁴⁷ L'étude minutieuse de la voltampérométrie cyclique du composé montre l'interaction de π -dimérisation des viologènes à l'état di-radical di-cationique.

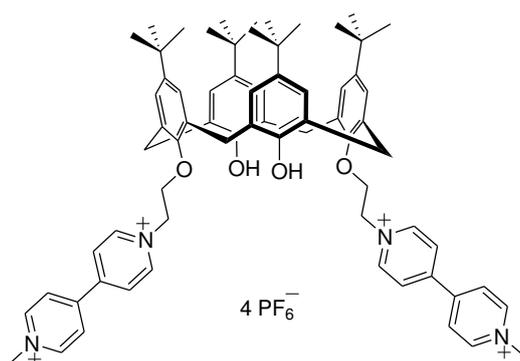


Figure I-15 : Bis-viologène relié par un calixarène synthétisé par l'équipe de Bucher⁴⁷

L'utilisation du col large du calix[4]arène a aussi démontré son efficacité pour favoriser l'interaction des radicaux π -conjugués. L'équipe de Bucher, en collaboration avec le laboratoire en a très récemment décrit un exemple pour la π -dimérisation de viologènes.^{48a} Le même principe est applicable à d'autres espèces, tels que les tétrathiafulvalènes dont un exemple a été décrit par le groupe de Azov.^{48b}

La position et le nombre d'espaces peuvent aussi forcer un arrangement cofacial indépendamment de l'état redox. Dans ce cas le mouvement moléculaire en réponse à un stimulus électronique consiste en une contraction et une extension de la hauteur du cyclophane. Le groupe de Würthner a, quant à lui, travaillé sur la synthèse et l'étude d'un cyclophane de bis-pérylènesdiimides (Figure I-16).⁴⁹ Les analyses en électrochimie et

spectrométrie UV-visible montre la contraction et l'extension du cyclophane en fonction de son état redox. La réduction à un électron du cyclophane entraîne la formation d'un π -mère par la contraction du cycle. L'ajout d'un second électron forme un π -dimère qui maintient le cycle contracté. Enfin, la forme tétra-anionique, après réduction avec un total de quatre électrons, est associée à des répulsions électrostatiques qui augmentent la hauteur du cycle.

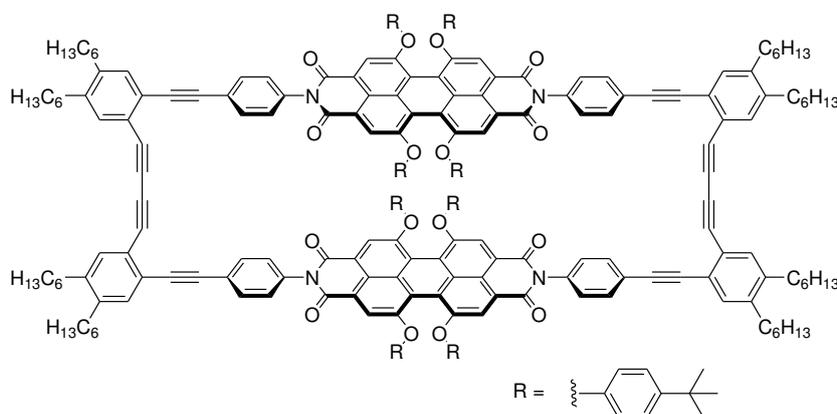


Figure I-16 : Bis-pérylène diimide synthétisé par le groupe de Würthner⁴⁹

Le groupe de Bucher s'est intéressé à l'utilisation de la π -dimérisation des viologènes pour le contrôle redox d'un mouvement de rotation (Figure I-17).⁵⁰ Les deux viologènes sont liés de manière covalente aux deux cycles cyclopentadiényle d'un ferrocène par l'intermédiaire d'un groupement phényle. Les analyses par électrochimie, spectroélectrochimie et RPE démontrent que la rotation des cycles du ferrocène est contrôlée par l'électrochimie des viologènes. A l'état tétra-cationique les viologènes sont maintenus éloignés par les répulsions électrostatiques et à l'état de di-radical di-cation, la rotation du ferrocène autorise l'arrangement cofacial des viologènes pour π -dimériser.

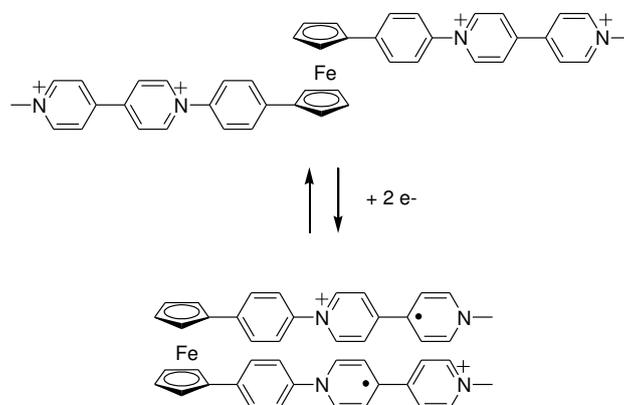


Figure I-17 : Carrousel moléculaire synthétisé par l'équipe de Bucher⁵⁰

En 2013 le groupe de Takeuchi a obtenu des résultats similaires en reliant deux naphthalènes diimides sur un ferrocène.⁵¹ L'analyse du composé en électrochimie, spectroélectrochimie et RPE montre la formation successive d'un π -mère et d'un π -dimère au cours de l'oxydation à un et deux électrons respectivement.

Liaison mécanique

Une autre approche consiste à introduire une liaison mécanique entre les espèces électroactives. A nouveau, il s'agit principalement de former des machines moléculaires sous contrôle redox. Dans ce cas, le mouvement en réponse à un stimulus redox est permis par la mobilité des éléments mécaniquement liés. La liberté de mouvement des composants moléculaires peut être la rotation des cycles d'un catenane par rapport à l'autre ou le coulissement de l'axe d'un rotaxane dans le cycle qui le contient. La synthèse efficace d'espèces liées mécaniquement nécessite un effet template. Le caractère accepteur ou donneur d'électron des supports de radicaux π -conjugués est exploité pour former des complexes de transfert de charge qui servent d'effet template avant la fermeture du lien mécanique.

De nombreux exemples de la littérature utilisent la structure dite « Blue-Box » dont la synthèse a été mise au point par l'équipe de Stoddart.^{52,53} La « Blue-Box » est un macrocycle de bis-viologène relié par des espaceurs xylyles. Ces espaceurs rigides ne permettent pas d'interaction intramoléculaire entre les viologènes, mais confèrent à la « Blue-Box » des propriétés d'inclusion remarquables.⁵³ Une affinité pour de nombreuses molécules planes riches en électrons comme les dérivés de dihydroxybenzène, dihydroxynaphthalène et tétrathiafulvalène a pu être observée dans le cas de ce récepteur. En 2012 l'affinité de la « Blue-Box » réduite à deux électrons sous forme de di-radical di-cation pour le methyl viologène radical cation par π -dimérisation a été mise en évidence.⁵⁴ A l'inverse, dans cet état, la « Blue-Box » ne présente plus d'affinité pour les molécules riches en électron. Les propriétés de ce macrocycle en font un candidat idéal pour la synthèse de machines moléculaires contrôlées par stimuli redox.

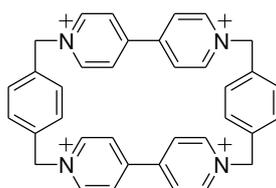


Figure I-18 : Représentation schématique de la « Blue-Box ».⁵³

La même année ce groupe a décrit la caractérisation du mouvement dynamique induit par électrochimie dans un rotaxane (Figure I-19).⁵⁵ Le rotaxane est constitué d'une « Blue-Box » dans laquelle est enfilé un axe moléculaire lui-même composé d'une combinaison linéaire d'un tétrathiafulvalène relié à un viologène puis à un dérivé de dihydroxynaphtalène.

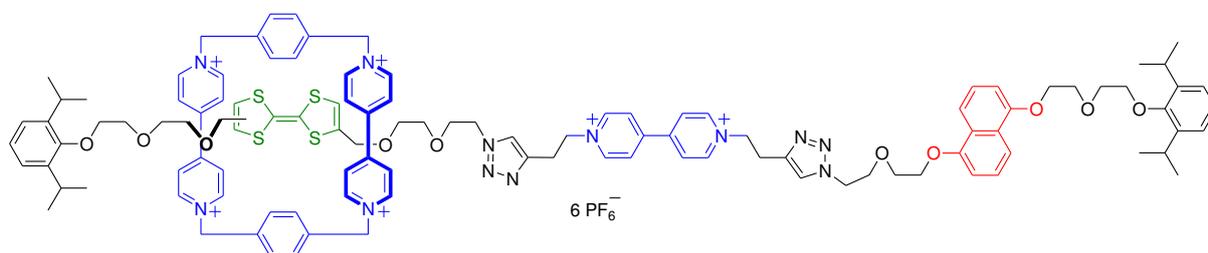


Figure I-19 : Rotaxane à stations multiples⁵⁵

L'étude électrochimique et spectroélectrochimique du composé montre que la position de la « Blue-Box » sur l'axe moléculaire du rotaxane est déterminée par l'état redox du composé. A l'état hexa-cationique (trois viologènes oxydés et le tétrathiafulvalène neutre) la « Blue-Box » entoure le tétrathiafulvalène ; cette position est stabilisée par le complexe de transfert de charge ainsi formé. Le complexe formé entre les viologènes et le tétrathiafulvalène est plus stable que le complexe formé entre les viologènes et le dérivé dihydroxynaphtalène ; cette position est donc occupée préférentiellement. A l'état octa-cationique (trois viologènes oxydés et le tétrathiafulvalène oxydé en di-cation), la « Blue-Box » est déplacée autour du dérivé de dihydroxynaphtalène. A l'état tri-radical tri-cationique (trois viologènes réduits à l'état de radical cation), la « Blue-Box » est centrée autour du viologène de l'axe pour former un π -dimère.

Sur le même principe, un caténane dont la rotation des anneaux est induite par impulsion électrique a été préparé et étudié (Figure I-20).⁵⁵ Des analyses similaires montrent l'inclusion du viologène dans la « Blue-Box » à l'état tri-radical tri-cationique et l'inclusion du dérivé de dihydroxynaphtalène à l'état hexa-cationique. On notera que l'échange du groupement invité dans le complexe d'inclusion formé par la « Blue-Box » est permis par la rotation des cycles l'un par rapport à l'autre mais que la rotation n'est pas directionnelle.

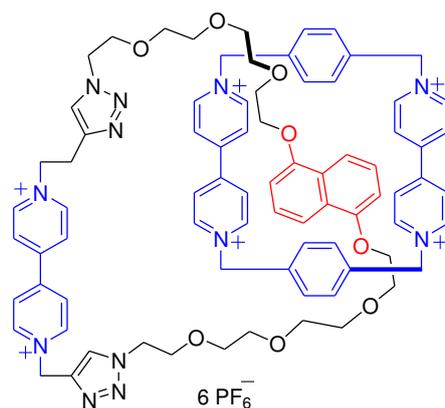


Figure I-20 : Caténane à rotation électrostimulée⁵⁵

Le développement de machines moléculaires basées sur des liaisons mécaniques continue son essor et de nouveaux systèmes faisant intervenir des radicaux π -conjugués sont régulièrement publiés.⁵⁶ La complexité croissante de ces systèmes permet d'ajuster le sens du mouvement moléculaire électro-stimulé.⁵⁷ Il est aussi possible d'ajouter de nouvelles propriétés vers des systèmes photo-actifs⁵⁸ ou pH dépendant⁵⁹ au-delà de leur caractère électro-actif.

I-5.2. Interaction intermoléculaire

La conception de matériaux offrant un contrôle redox pour des applications en optoélectronique et en organique électronique fait partie des objectifs qui motivent les études sur les radicaux π -conjugués. Ces applications nécessitent des architectures de dimension largement supérieure aux édifices actuellement accessibles par les méthodes de synthèses covalentes. Pour répondre aux exigences de ces applications, l'approche idéale consiste à concevoir des architectures auto-assemblées. Afin de valoriser les propriétés des radicaux π -conjugués, des π -mères et des π -dimères, ces interactions doivent être programmées de façon intermoléculaire et, dans certains cas, être utilisées pour promouvoir l'assemblage des architectures.

Confinement de l'interaction

Les interactions de nature hydrophobes conduisant à la formation de dimères peuvent être favorisées par un confinement de l'environnement stabilisant le π -dimère. Cet effet a d'abord été mis en évidence par l'augmentation de la constante de π -dimérisation des radicaux cations de viologène en présence de γ -cyclodextrine.⁶⁰ Les cyclodextrines α , β et γ sont des macrocycles de glucopyranoses liés en α -(1,4) comportant respectivement six, sept et huit unités (Figure I-21). Leur diamètre interne est respectivement d'environ 5, 7, et 9 Å. L'augmentation de la constante de π -dimérisation des alkyles viologènes est mise en évidence par l'étude en spectroélectrochimie en présence d'une quantité croissante de γ -cyclodextrine alors que la présence d' α -cyclodextrine ou β -cyclodextrine inhibe la π -dimérisation.⁶⁰

L'augmentation de la constante de dimérisation a également été constatée pour le radical anion du tétracyanoquinodiméthane en présence de β -cyclodextrine et de γ -cyclodextrine.⁶¹ Les analyses en spectroscopie UV-Visible, en RPE, en RMN montrent en revanche qu'il ne s'agit pas d'un π -dimère mais d'un dimère covalent.

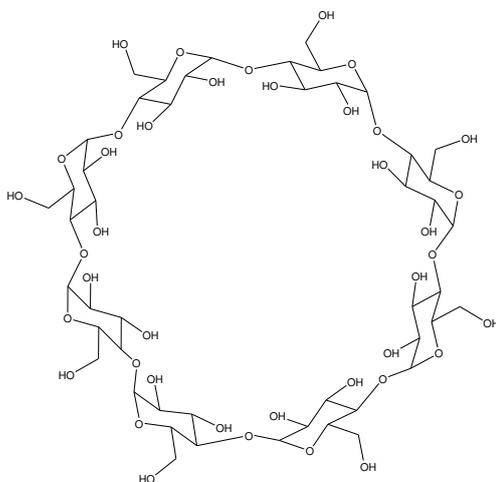


Figure I-21 : Structure de la γ -cyclodextrine

L'influence de l'environnement sur la π -dimérisation des viologènes est encore plus prononcée avec le cucurbit[8]uril (CB8). Le cucurbit[8]uril est un macrocycle de huit unités glyco-urils reliées par les azotes avec des groupements méthylènes pontants (Figure I-22).

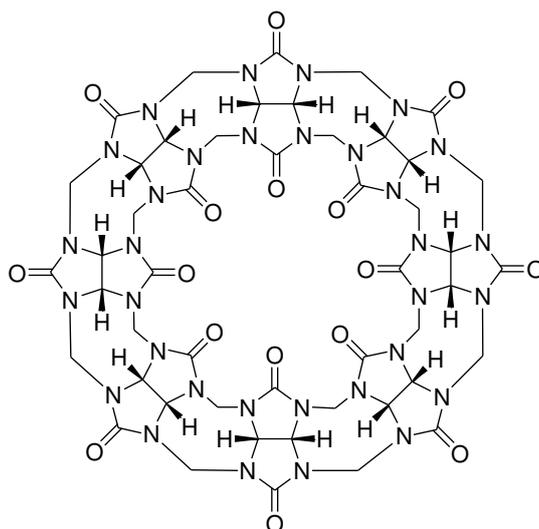


Figure I-22 : Structure du cucurbit[8]uril

En 2002, l'électrochimie du méthyl viologène en présence de cucurbit[8]uril a été étudié au sein du laboratoire de Kim (Figure I-23).³⁶ Des analyses en voltampérométrie cyclique et par spectroscopie UV-visible permettent d'estimer que la constante de π -dimérisation du méthyl viologène en milieu aqueux est 10000 fois supérieure en présence d'un équivalent de cucurbit[8]uril. Cet effet drastique est, entre autres, dû aux interactions charge-dipôle entre la charge positive des viologènes radical cations et les oxygènes du cucurbituril. Le cucurbit[8]uril a aussi une affinité pour la forme di-cationique du méthyl viologène dont la cavité ne peut alors accueillir qu'une seule molécule isolée. Les auteurs soulignent donc le contrôle redox de la stœchiométrie du complexe.

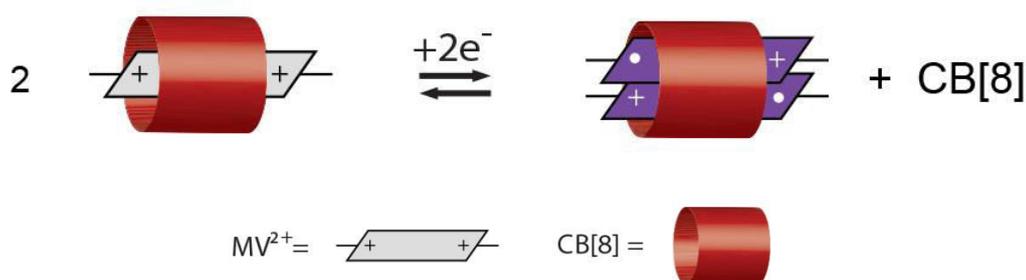


Figure I-23 : Représentation schématique des complexes formés entre le cucurbit[8]uril et les méthyl viologènes décrit par le laboratoire de Kim.³⁶

Le même laboratoire a par la suite démontré que la présence de cucurbit[8]uril permet aussi de favoriser la formation de π -dimère de tétrathiafulvalène.³⁴ Le radical cation d'un tétrathiafulvalène substitué par une chaîne éthylène glycol existe sous forme de monomère en milieu aqueux. L'addition du cucurbit[8]uril à ce radical cation en solution entraîne la formation d'un complexe tertiaire stable de deux radicaux cations de tétrathiafulvalène dans la

cavité du cucurbit[8]uril. Le complexe est isolable et a été caractérisé par RMN, RPE, et spectroscopie UV-visible.

L'équipe de Fujita rapporte la formation de π -mères et de π -dimères de tétrathiafulvalène dans la cavité d'une cage organométallique auto-assemblée.⁶² Les deux ligands électrodéficients s'auto-assemblent en cage par la coordination de palladium(II) à leurs extrémités avec des espaceurs tétra-méthyle bipyridines (Figure I-24). Dans la cage les deux ligands triazines sont séparés par une distance interplanaire d'environ 10 Å. L'inclusion repose d'abord sur la formation d'un complexe donneur-accepteur entre le tétrathiafulvalène riche en électrons et les ligands à base de triazine électro-déficiente de la cage. Les études par voltampérométrie cyclique et le suivi par spectroélectrochimie du comportement du tétrathiafulvalène en présence de la cage montrent la formation de π -mère et de π -dimère de tétrathiafulvalène à l'intérieur de la cavité.

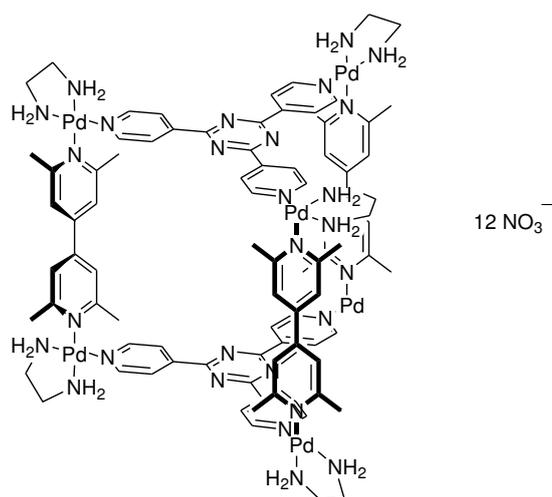


Figure I-24 : Cage auto-assemblée par liaison de coordination utilisée par Fujita⁶²

Au-delà de permettre de former des complexes, l'efficacité accrue de la π -dimérisation engendrée par le confinement de l'interaction dans une cavité permet aussi de former de larges architectures. La formation de ces architectures nécessite l'utilisation de ligands présentant plusieurs sites de π -dimérisations liés par des espaceurs rigides. Les interactions intermoléculaires qu'elles forment sont ensuite « soudées » par inclusion dans la cavité de l'hôte.

Le groupe de Li a étudié la formation d'assemblages linéaires et de monocouches bidimensionnelles en utilisant respectivement des ligands bis-viologènes et tris-viologènes en présence de cucurbit[8]uril.⁶³ Les poly-viologènes utilisés et leur mode d'assemblage sont

représentés dans la Figure I-25. L'analyse UV-visible du mélange de viologène réduit et cucurbit[8]uril montre la π -dimérisation qui engendre l'assemblage. La taille des architectures en solution ainsi formées a été déterminée par des analyses par dynamic light scattering (DLS). Les monocouches bidimensionnelles ont été caractérisées sur surface par microscopie à force atomique.

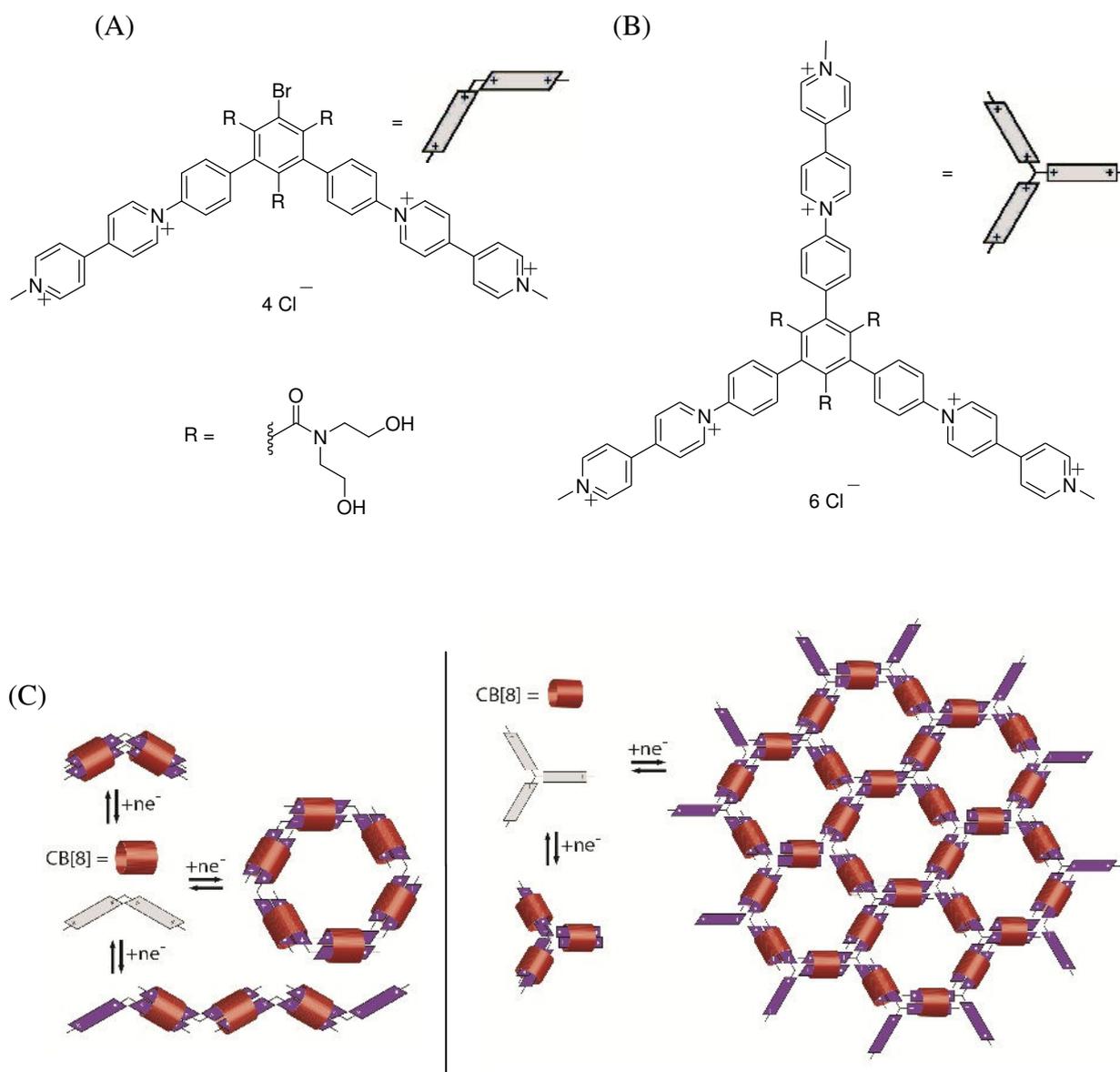


Figure I-25 : Bis-viologènes (A) et tris-viologènes (B) utilisés par le groupe de Li pour construire des architectures en présence de cucurbit [8]uril et leur mode d'assemblage (C)⁶³

Cumul de liaisons faibles

Une autre stratégie pour former des dimères de façon intermoléculaire est de cumuler l'énergie d'association des radicaux avec d'autres interactions faibles. Les interactions soufre-soufre par exemple sont connues pour participer aux interactions de dimérisation des tétrathiafulvalènes, aussi bien en π -mère qu'en π -dimère.⁶⁴ Cette stratégie revient à ajouter aux interactions déjà utilisées dans le cadre de la chimie supramoléculaire, la π -mérisation et la π -dimérisation en tant qu'interactions faibles. Une large gamme d'interactions réversibles peut être utilisée : les liaisons de coordination, les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes et les forces de van der Waals.

L'emploi de liaisons de coordination réversibles peut être compromise par l'utilisation de métaux de transition ; leurs orbitales *d* partiellement remplies les rendent accessibles à plusieurs états d'oxydations. Le potentiel de modification de l'état redox du métal peut interférer avec le potentiel du radical π -conjugué ; des éventuels transferts d'électrons rendent alors difficile le contrôle de l'assemblage. De plus la présence d'un centre métallique peut modifier la réactivité du radical. C'est le cas des radicaux anions de tétracyanoquinones et de tétracyanoéthylènes qui, coordonnés à un métal, ne forment pas de π -dimère mais des dimères covalents.⁶⁵

Liaisons hydrogènes

L'ajout en périphérie du centre redox de groupements pouvant former des liaisons hydrogènes auto-complémentaires favorise la dimérisation et l'auto-assemblage de petites entités moléculaires en architecture contrôlée.

Le groupe de Zhu a ainsi décrit les propriétés d'un gélifiant électro-actif à base de tétrathiafulvalène (Figure I-26).⁶⁶ Le tétrathiafulvalène étudié est substitué par un groupement urée. Ce groupement est particulièrement adapté à la formation d'édifices auto-assemblés puisqu'il forme des liaisons hydrogènes de façon auto-complémentaire. La caractérisation par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission montre que la gélation se produit grâce à des liaisons hydrogènes entre les groupements urées. Étonnamment, il n'y a pas d'interaction entre les radicaux. L'oxydation chimique ou électrochimique des tétrathiafulvalènes en radicaux cations entraîne la destruction du gel et des liaisons hydrogènes.

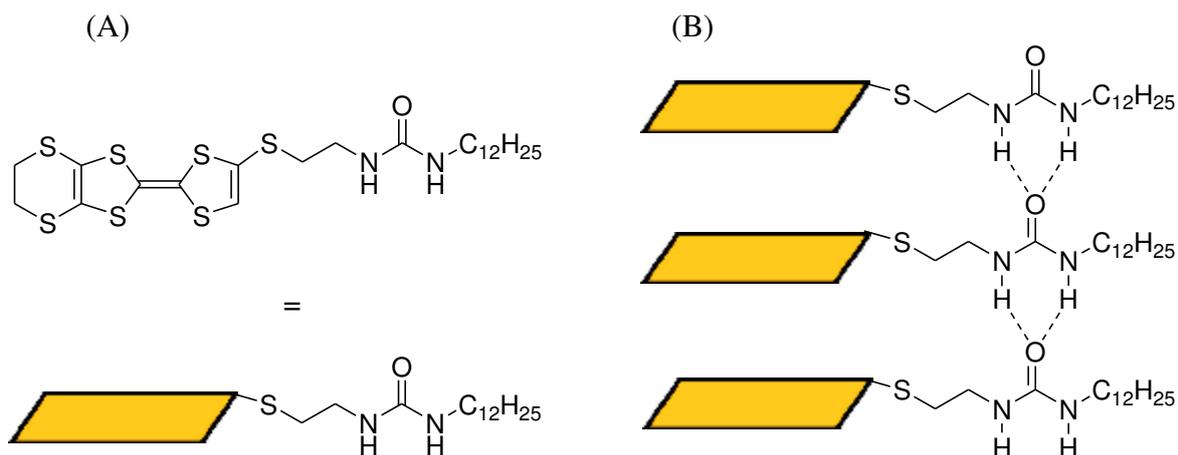


Figure I-26 : (A) Structure des dérivés de tétrathiafulvalène utilisés par le groupe de Zhu et (B) représentation schématique de leur assemblage⁶⁶

L'équipe de Martín se base sur la même interaction pour la formation de nanotubes auto-assemblés.⁶⁷ Un cyclophane composé de deux tétrathiafulvalènes reliés par deux groupements urées s'auto-assemble en nanotubes (Figure I-27). L'étude RMN du composé dans différents solvants montre la formation de structures auto-assemblées par des liaisons hydrogènes dont la taille varie avec la polarité du solvant. L'étude du comportement en voltampérométrie cyclique du composé montre la formation de π -mères au sein des nanotubes au cours de l'oxydation à un électron du macrocycle. L'oxydation à deux électrons du macrocycle entraîne la formation de π -dimères moins stables. Enfin l'influence de la vitesse de balayage sur la réversibilité de la troisième oxydation révèle le désassemblage des nanotubes dû aux répulsions électrostatiques entre les macrocycles tétra-cationiques.

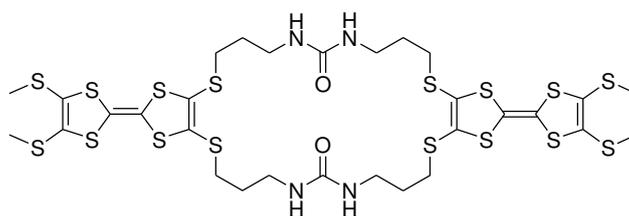


Figure I-27 : Macrocycle bis-tétrathiafulvalène développé par l'équipe de Martín⁶⁷

Le groupe de Ghadiri a associé les propriétés d'assemblage des peptides cycliques à des naphthalénediimides pour induire la formation de nanotubes dirigée par l'interaction des radicaux π -conjugués.⁶⁸ Quatre naphthalènes diimides sont substitués à la périphérie d'un

peptide cyclique de huit résidus lysines de configuration alternée D et L (Figure I-28). La spectroscopie du proche infrarouge du composé réduit montre la formation de π -dimère mais aussi une délocalisation de charge à travers l'empilement. La microscopie à force atomique du composé réduit adsorbé sur surface montre des fibres qui peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètre de longueur.

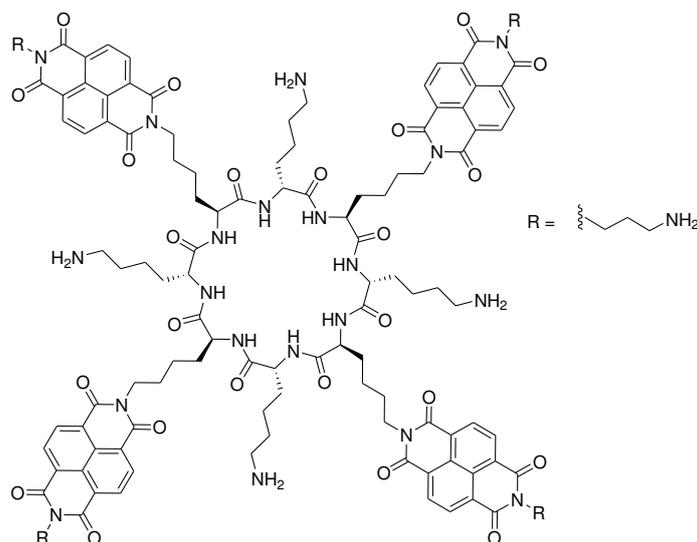


Figure I-28 : Macrocycle peptidique substitué par des naphthalènes diimides synthétisé par l'équipe de Ghadiri⁶⁸

L'utilisation des liaisons hydrogènes ne doit pas nécessairement passer par une structure de macrocycle plan. Le groupe de Chiu a synthétisé un clip moléculaire qui s'associe en dimère grâce à des interactions de π -radicaux conjugués.⁶⁹ Ce clip moléculaire est constitué par deux dérivés de tétrathiafulvalène reliés par un groupement glyco-uril (Figure I-29). L'encombrement du glyco-uril force l'arrangement cofacial des tétrathiafulvalènes. L'étude du comportement de ce clip en électrochimie, spectroélectrochimie et spectrométrie de masse montre la formation de π -mères et de π -dimères intermoléculaires à mesure que le composé est réduit. Les auteurs suggèrent une interdigitation de deux clips moléculaires tête-bêche qui permet de stabiliser les radicaux cations de quatre états redox dont trois sont différenciés en électrochimie. Le groupe de Novoa a effectué une étude théorique du système afin d'identifier les interactions qui soutiennent l'existence d'un tel dimère.⁷⁰ Les résultats obtenus montrent l'importance de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les hydrogènes à l'extrémité des unités tétrathiafulvalènes (en rouge sur la Figure I-29) et les oxygènes des glyco-urils (en vert sur la Figure I-29).

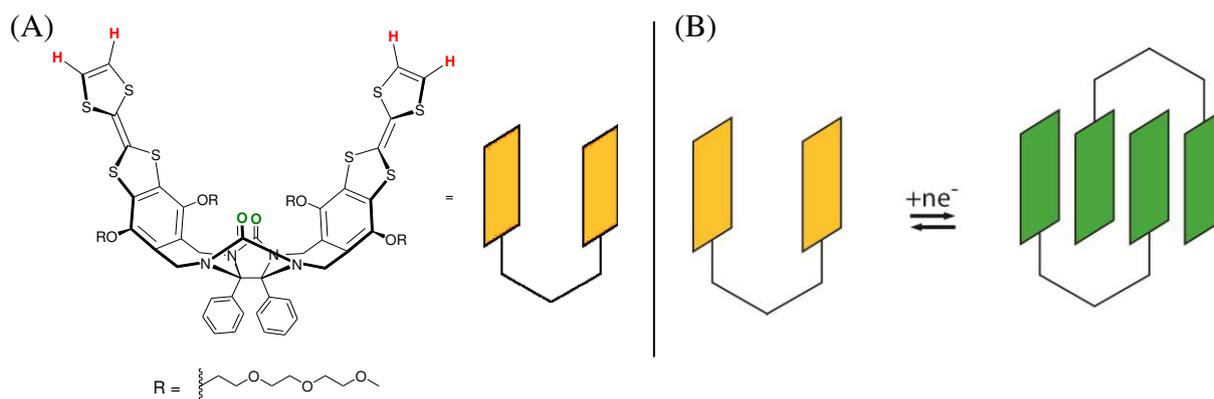


Figure I-29 : (A) Structure du dérivé de bis-tétrathiafulvalène synthétisé par le groupe de Chiu⁶⁹ et étudié par le groupe de Novoa⁷⁰ et (B) son mode d'assemblage

Coopérativité

Une autre approche consiste à introduire une coopérativité de type chélatante⁷¹ des interactions de π -mérisations et de π -dimérisations. Pour induire la coopérativité, les molécules de ce type d'assemblage sont conçues avec plusieurs sites de dimérisation reliés par un squelette rigide. La dimérisation intermoléculaire d'un site facilite la dimérisation d'un deuxième site entre les mêmes molécules grâce à l'interaction supramoléculaire qui les relie. Dans les systèmes qui comportent plus de deux sites le processus de dimérisation se poursuit jusqu'à l'équilibre. Cette approche permet de garantir un processus d'assemblage sous contrôle redox puisqu'elle ne repose que sur les interactions entre les radicaux π -conjugués.

L'équipe de Fukuzumi a synthétisé sur ce modèle d'interaction une tris-porphyrine qui π -dimérise en solution.⁷² Une triarylamine est substituée par trois porphyrines (Figure I-30). Cet espaceur prévient la π -dimérisation intramoléculaire et minimise la communication électronique entre les porphyrines qui seraient incompatibles avec la formation de π -dimère intramoléculaire. Les analyses par voltampérométrie cyclique, RPE et spectroscopie UV-visible à température et à concentration variables montrent la dimérisation du composé à l'état de tri-radical tri-cation. Trois interactions de π -dimérisation se forment de façons synergiques pour former un complexe secondaire.

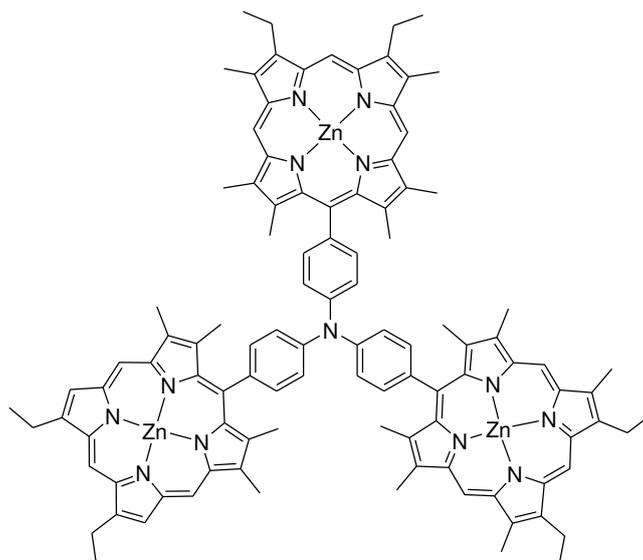
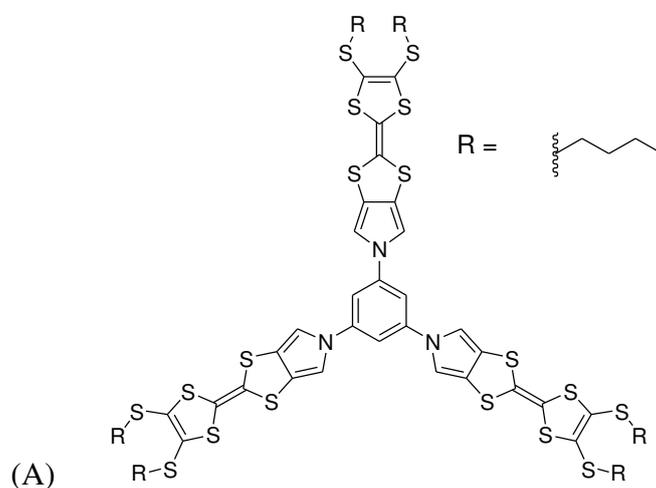


Figure I-30 : Tris-porphyrine synthétisée par l'équipe de Fukuzumi⁷²

Le groupe de Iyoda a aussi obtenu des résultats notables avec des dérivés de tétrathiafulvalènes.⁷³ La structure de leurs composés est constituée de trois à six tétrathiafulvalènes fusionnés avec des pyrroles liés à un benzène par l'azote du pyrrole (Figure I-31). Les analyses par électrochimie et spectroélectrochimie montrent la formation de dimères intermoléculaires en solution. Dans le cas du trimère de tétrathiafulvalène, la première oxydation est fractionnée et lorsque la moitié des unités est oxydée à l'état de radical cation, des π -mers se forment. Après une deuxième oxydation, lorsque toutes les unités sont oxydées à l'état de radical cation, des π -dimères se forment. Le tétramère et l'hexamère de tétrathiafulvalène forment des π -dimères en solution suite à l'oxydation de toutes leurs unités en radicaux cations. En revanche ils ne forment pas de π -mère suite à une oxydation partielle et la première oxydation n'est pas fractionnée. Ces composés oxydés ont aussi été caractérisés à l'état solide ou ils forment des aiguilles microcristallines qui sont conductrices.



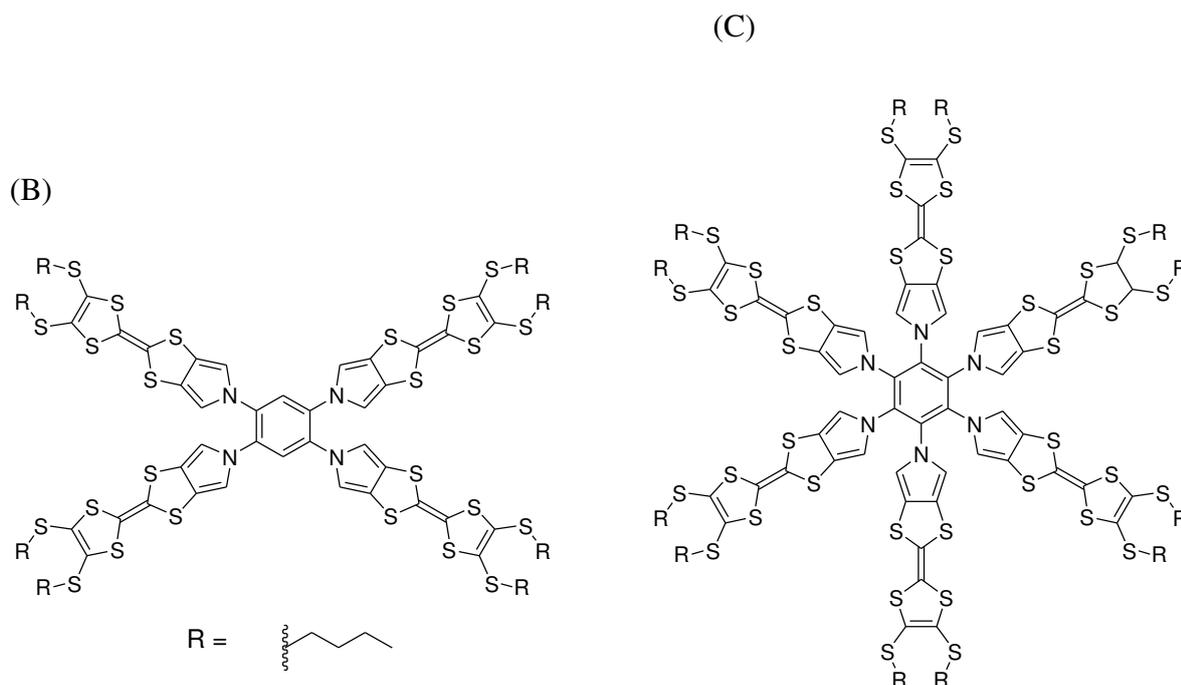


Figure I-31 : Trimère (A), tétramère (B) et hexamère (C) de tétrathiafulvalène synthétisé par le groupe de Ioda⁷³

Cette méthode ne s'applique pas uniquement à la formation de dimère. En suivant une approche similaire, le groupe de Li⁷⁴ a formé des polymères supramoléculaires en solution. En substituant quatre viologènes sur un noyau tétraphénylméthane (Figure I-32), la constante de π -dimérisation est augmentée d'environ 7600 fois par rapport à celle du méthyl viologène. L'analyse par RPE, par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie UV-visible de l'espèce réduite à quatre électrons dans différents solvants montre la formation de π -dimère. L'analyse DLS des solutions révèle que ce tétramère de viologène ne forme pas que des complexes secondaires ; les agrégats formés ont un diamètre d'environ 34 Å.

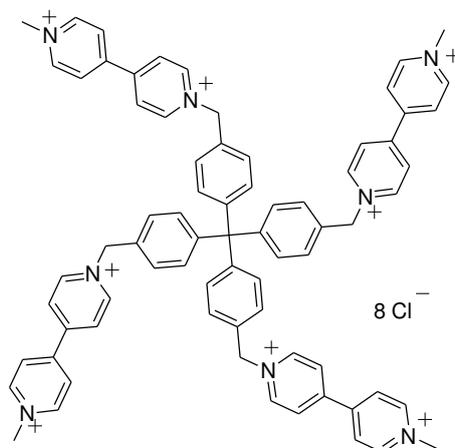


Figure I-32 : Tétra-viologène synthétisé par le groupe de Li⁷⁴

Un dernier exemple notable publié en 1991 par le groupe de Miller décrit la capacité inédite du radical anion d'un naphthalène diimide à former des empilements continus en solution (Figure I-33).⁷⁵ Le composé a été analysé par spectroscopie UV-visible et RPE dans l'eau et dans le DMF. Dans le DMF le radical anion du dérivé de naphthalène diimide montre la bande d'absorption dans le proche infrarouge caractéristique de la formation de π -dimère. Dans l'eau la bande d'absorption caractéristique des π -dimères dans le proche infrarouge subit un déplacement bathochrome de 300 nm par rapport à la bande correspondante dans du DMF. Or la longueur d'onde d'absorption caractéristique des π -mères et des π -dimères présente peu de variation due au solvant. Cette bande d'absorption n'est donc pas attribuable à un dimère mais à un empilement plus grand le long duquel les charges sont délocalisées.

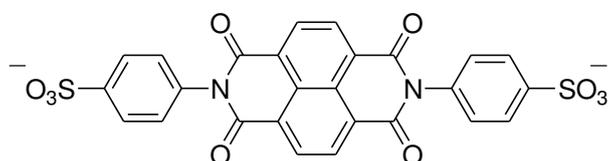


Figure I-33 : Structure du naphthalène étudié par le groupe de Miller⁷⁵

I-6. Synopsis et objectifs

En bilan de cette introduction trois points essentiels peuvent être soulignés. D'abord l'utilisation des radicaux π -conjugués pour la conception d'architectures modulables représente un potentiel majeur pour répondre au besoin actuel des nanotechnologies. La modification redox peut être facilement et précisément contrôlée. De plus l'emploi de stimuli électrochimiques n'induit pas l'accumulation de sous-produits indésirables.

Ensuite la force des interactions de π -mérisations et de π -dimérisations est influencée par la nature du radical, l'étendue du système π , la polarité du solvant et l'addition d'autres interactions covalentes ou non-covalentes.

Enfin les viologènes sont particulièrement adaptés pour la conception d'architectures présentant des fonctions sous contrôle redox car ils ont l'avantage de présenter des interactions répulsives ou attractives respectivement dans leur état oxydé et réduit.

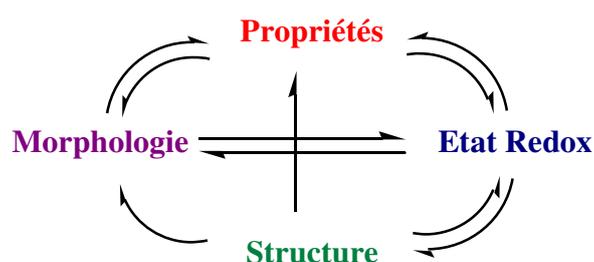
Deux objectifs peuvent être envisagés dans ce contexte pour l'utilisation des interactions des radicaux π -conjugués de viologènes, chacun étant abordé dans ce travail. Le

premier, détaillé dans le chapitre II, est l'assemblage d'unités viologènes indépendantes en solution, pour former des empilements linéaires. Le deuxième, détaillé dans le chapitre III, est la mise en œuvre de mouvements moléculaires directionnels de contractions et d'extensions dans des bis-viologènes cycliques.

Chapitre II : Synthèse de dérivés de viologènes pour l'auto-assemblage d'architectures bistables.

II-1. Introduction

Comme il a été montré dans l'introduction générale, les principes de base des interactions entre les radicaux π -conjugués sont bien établis et différentes méthodes ont été développées afin d'exploiter leurs propriétés. Ces propriétés très variées dépendent de l'état redox des molécules et des interactions intermoléculaires. Il existe une relation très étroite qui lie l'état redox des molécules, la structure primaire, la morphologie des matériaux et leurs propriétés, chacun de ces paramètres influant sur les autres. En tant que chimiste il nous est possible de modifier deux paramètres : l'état redox et la structure.



Le changement de l'état redox doit permettre de modifier les propriétés des matériaux. Il s'agit du point essentiel de l'utilisation des radicaux π -conjugués pour la construction d'architectures bistables. L'enjeu actuel est donc de déterminer les modifications structurelles qui permettent d'accéder à une morphologie adaptée à l'exploitation des différentes propriétés des radicaux π -conjugués dans les matériaux. Les interactions spécifiques aux radicaux π -conjugués ne sont pas suffisantes à elles seules pour modifier la morphologie. Elles doivent donc être renforcées par d'autres éléments ajoutés sur la périphérie de la structure.

L'objectif de ce travail est de synthétiser des dérivés de viologènes fonctionnalisés par des groupements favorisant la formation de dimères. La mise au point d'une synthèse de ce type de dérivé permettra d'évaluer le potentiel des propriétés de π -dimérisation des viologènes pour la formation d'assemblages linéaires. La formation d'assemblages linéaires comportant des viologènes arrangés face à face a pour but d'évaluer et d'exploiter les propriétés conductrices des radicaux π -conjugués au centre de la structure (Figure 1).

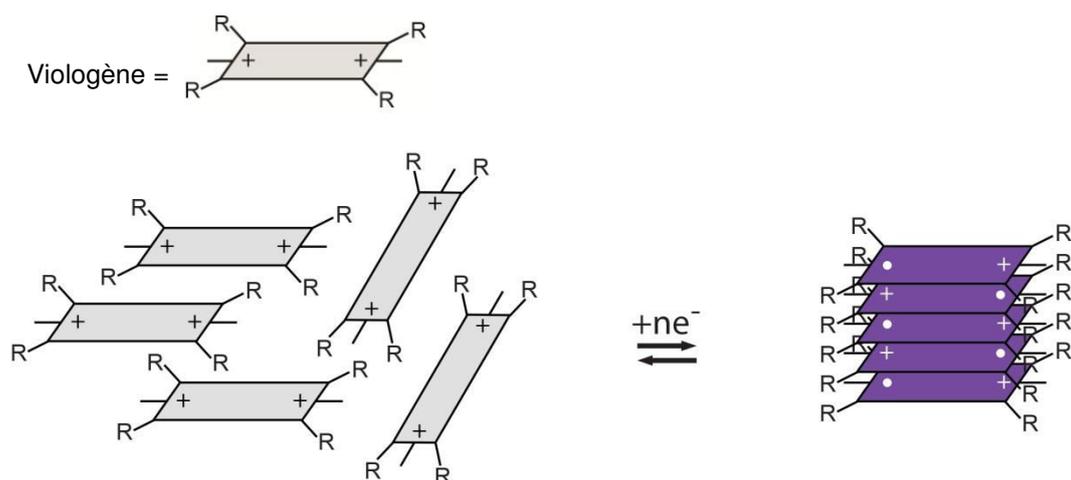


Figure II-1 : Représentation schématique de l'assemblage de viologènes visé.

Dans un premier temps il est nécessaire de déterminer la nature des groupements périphériques favorisant la dimérisation des unités réduites en radicaux cations sans forcer l'assemblage de l'état oxydé. Il est préférable que l'assemblage soit dirigé par les interactions spécifiques aux radicaux pour que la croissance des assemblages linéaires suive le sens de propagation du courant électrique afin optimiser la conductivité de l'assemblage. Les interactions secondaires liées à la modification périphérique de la structure doivent donc rester mesurées pour ne pas dominer les interactions spécifiques aux radicaux π -conjugués afin que l'assemblage et le désassemblage des architectures soit sous contrôle redox.

Le choix de la voie de synthèse doit rester aussi modulable que possible pour permettre la préparation d'une gamme de composés comportant des substituants impliquant la formation d'interactions faibles de différents types et intensités. L'analyse des propriétés physicochimiques de ces composés permettra d'identifier les groupements et les interactions secondaires les plus adaptés.

Les premières molécules cibles choisies pour remplir cet objectif sont des méthyles viologènes substitués sur les positions 2,2',6 et 6', dont la formule générale est représentée dans la Figure II-2.

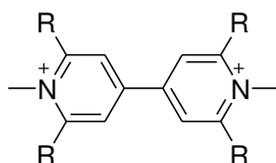


Figure II-2 : Structure générale des molécules cibles.

La présence de quatre groupements R a pour objectif de contrôler l'environnement du cœur viologène. En fonction de la nature du groupement des interactions faibles pourront être additionnées. Pour ajouter des interactions hydrophobes de force croissante, des chaînes alkyles plus ou moins longues pourront être introduites sur ces positions par des liens éthers ou esters. De la même façon des chaînes éthylènes glycols pourront être introduites pour créer un environnement hydrophile autour du viologène. En remplaçant les groupements esters par des groupements amides, il sera possible de promouvoir la formation de liaisons hydrogène.

II-2. Synthèse de viologènes substitués en 2,2',6,6'

II-2.1. Synthèse de bipyridines substituées

Dans un premier temps l'approche synthétique la plus adaptée a été déterminée en s'appuyant sur les résultats de synthèse des viologènes substitués les plus simples. La voie de synthèse envisagée se concentre donc sur l'obtention de méthyl viologène substitué par des chaînes alkyles portées par des éthers benzyliques sur les positions 2,2',6 et 6' du viologène (Figure II-3). La synthèse de viologène implique le plus souvent la quaternisation des azotes en dernière étape du fait de l'instabilité des produits finaux vis-à-vis des bases et des nucléophiles. La méthylation des azotes est donc effectuée après la substitution des positions benzyliques. La bipyridine substituée par quatre chaînes grasses est obtenue par une réaction de substitution d'alcoolates sur une bipyridine tétrabromée. Différentes longueurs de chaînes alkyles sont envisagées sur les positions benzyliques afin de comparer leurs effets sur la π -dimérisation de ce type de viologènes. Un protocole de synthèse pour obtenir la bipyridine tétrabromée a déjà été publié à partir d'une bipyridine tétraester.⁷⁶

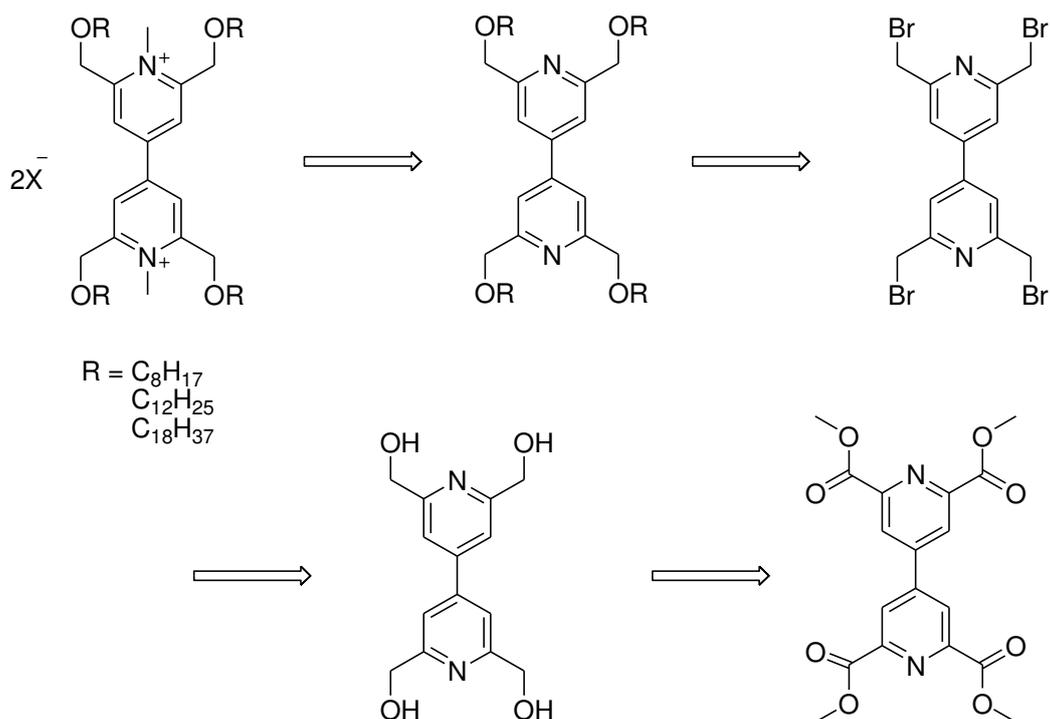


Figure II-3 : Rétrosynthèse envisagée

La bipyridine tétraester a été obtenue en quatre étapes à partir de composés commerciaux (Figure II-4). L'acide chélidonique a été obtenu avec 77% de rendement par la réaction de condensation de Claisen entre de l'acétone et du diéthyle oxalate en présence d'éthanoate de sodium, suivie de l'hydrolyse de l'intermédiaire en milieu acide, de réarrangements et de décarboxylations en présence d'acide chlorhydrique.⁷⁷ Cet acide chélidonique peut aisément être converti quantitativement en acide chélidamique par condensation d'ammoniaque.⁷⁸ Par la suite l'acide chélidamique a été mis à réagir avec du dichlorure phénylphosphonique. Ce réactif permet de chlorer la position 4 de la pyridine et implique par ailleurs la formation de chlorure d'acyle sur les positions 2 et 6. L'hydrolyse *in situ* du composé avec du méthanol permet donc d'accéder à la pyridine diester chlorée **1** en une étape avec 97% de rendement.⁷⁹ Ces trois étapes peuvent être effectuées sur de grandes quantités. Elles ont été réalisées au laboratoire sur des échelles allant jusqu'à 20 ou 40 grammes. C'est un avantage majeur pour obtenir des quantités conséquentes de produit de départ pour la mise au point des étapes suivantes de la synthèse.

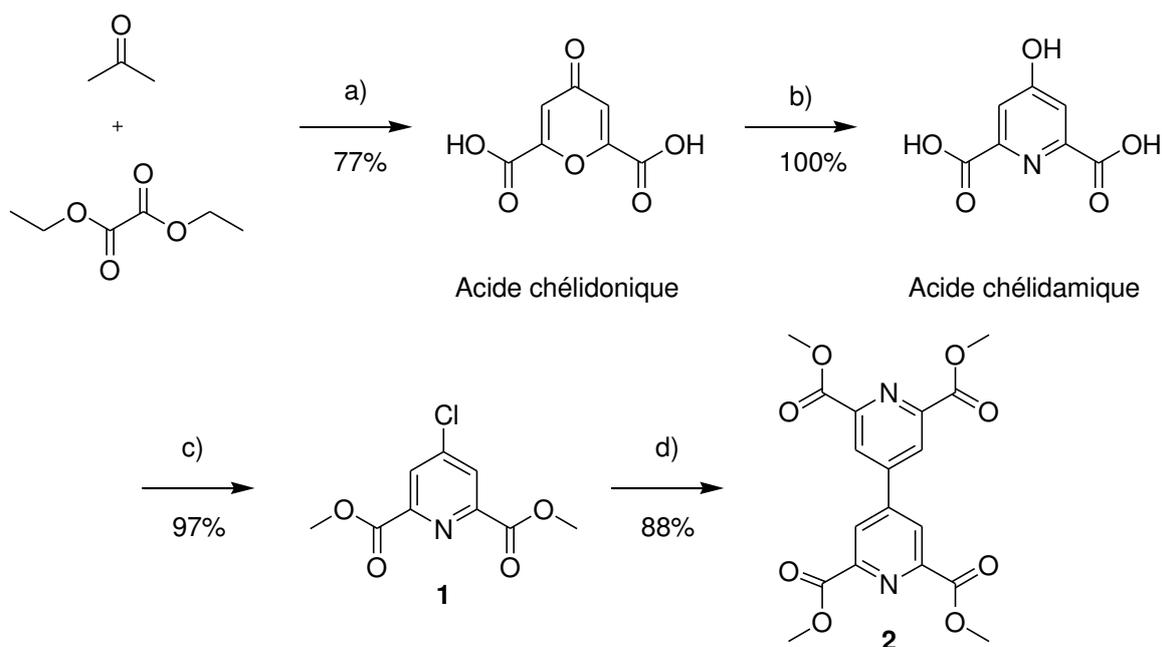


Figure II-4 : Schéma synthétique de la bipyridine tétraester. a) EtONa, EtOH ; HCl, H₂O b) Ammoniaque à 30%, reflux c) PhPOCl₂, reflux d) Ni(PPh₃)₂Cl₂, Zn, Et₄Ni, DMF, 70 °C

L'homocouplage de la pyridine chlorée diester **1** a été mis au point au laboratoire, en s'appuyant sur des conditions de couplage développées par Oda, en présence d'un complexe de nickel.⁸⁰ En suivant les conditions décrites, la bipyridine tétraester a été obtenue avec des rendements allant jusqu'à 65%. Dans ces conditions le complexe de nickel est formé *in situ* avec du dichlorure de nickel hexahydraté et quatre équivalents de phosphine dans du DMF. Le complexe est ensuite réduit en nickel (0) en présence de zinc ; c'est ce complexe qui est actif et qui permet l'homocouplage de la pyridine chlorée diester. Par la suite, le complexe de chlorure bis(triphénylphosphine) nickel (II) a été formé *ex situ*⁸¹ avant d'être utilisé. Ce procédé a l'avantage de réduire la quantité de phosphine utilisée et faciliter la purification. Il s'avère également que dans ces conditions le complexe est plus actif. Le temps de réaction a donc pu être réduit de 4 heures à 50 °C à 10 minutes à 70 °C et le rendement obtenu après optimisation est de 88%.

La bipyridine tétraester **2** obtenue a été réduite et bromée ou chlorée en suivant le protocole décrit par le groupe de Hegedus (Figure II-5).⁷⁶ Les résultats obtenus dans cette publication n'ont malheureusement pas pu être reproduits. Malgré plusieurs tentatives la bipyridine tétraalcool **3** intermédiaire n'as pas pu être isolée par chromatographie sur colonne en suivant le mode opératoire décrit (SiO₂, méthanol). Ce dérivé a donc été utilisé *in situ*. Les essais de bromation et de chloration avec le dérivé de thionyle correspondant donnent des rendements sur deux étapes (réduction et halogénéation) très variables de 2 à 26% en fonction

des conditions de chromatographie de l'intermédiaire **3**. Ces résultats étant peu satisfaisants d'autres méthodes de purification de l'intermédiaire **3** ont été utilisées sans résultat probant : extraction continue liquide/liquide, extraction continue solide/liquide, recristallisation et chromatographie sur phase inverse. La bromation du brut de la réaction de réduction de **2** a aussi été expérimentée sans résultat, aussi bien avec du bromure de thionyle qu'en présence d'acide bromhydrique dans l'acide acétique.

Afin de contourner la purification problématique du tétraalcool **3**, nous nous sommes orientés vers la formation du dérivé tétratosyl **6**. Un protocole développé par l'équipe de Huszthy⁷⁸ qui décrit la synthèse de pyridine-2,6-ditosyle à partir de pyridine-2,6-diester sans purification de l'intermédiaire diol a été adapté. Après optimisation du mode opératoire inspiré des conditions publiées par l'équipe de Huszthy le composé **6** a été obtenu avec 38% de rendement sur deux étapes. Ce rendement bien que moyen s'explique par l'augmentation du nombre de sites réactionnels, le rendement par fonction par étape (89% environ) semble satisfaisant.

Le composé **6** a été alkylé avec de l'octanoate de sodium obtenu par déprotonation d'octanol en présence d'hydrure de sodium dans du DMF. Une dégradation rapide du composé **6** a été observée dans ces conditions à température ambiante. Celui-ci est donc additionné au milieu réactionnel à -10 °C afin de minimiser sa dégradation avant la réaction de substitution nucléophile. Dans ces conditions le composé **8** est obtenu avec 59% de rendement.

En revanche, à cette température, l'utilisation du 1-dodecanol et 1-octadecanol, qui ont un point de fusion élevé, posent des problèmes de solubilité, aussi bien de l'alcool que du sel correspondant. Il en découle que le composé **9** n'a pas pu être obtenu dans ces conditions. Afin d'obtenir le composé **9**, les groupements partants du composé **5** ont été convertis en d'autres groupements partants dans l'optique de générer un intermédiaire stable dans les conditions de la réaction de substitution de Williamson.

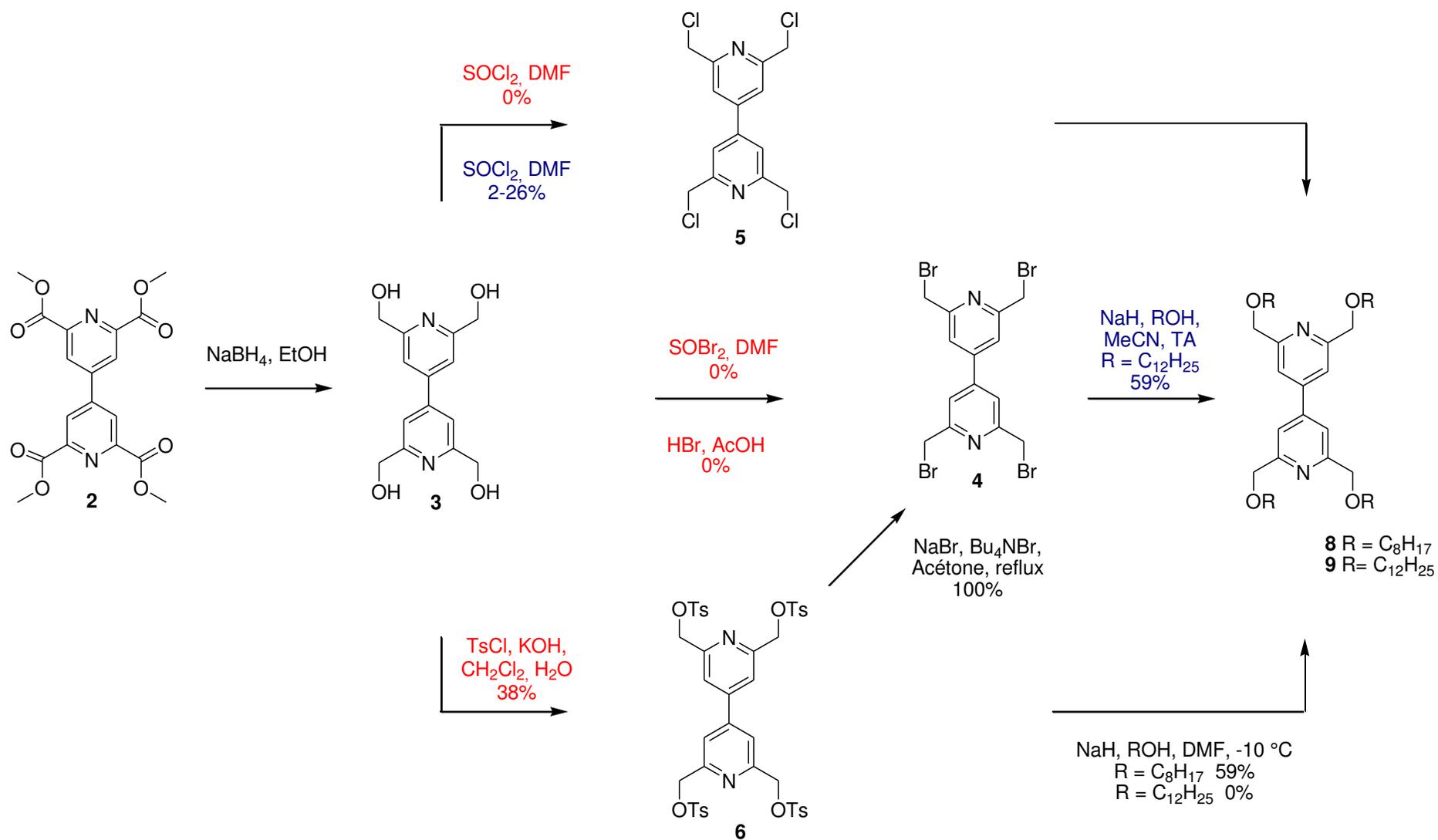


Figure II-5 : Schéma de synthèse des composés **8** et **9**. Les conditions réactionnelles en rouge ont été utilisées à partir du brut du composé **3**, les conditions en bleu ont été utilisées avec le composé **3** filtré sur silice.

Le composé tétratosyl **6** a été converti en composé tétrabromé **4** par substitution nucléophile en présence de bromure de sodium et de bromure de tetrabutylammonium dans l'acétone. Ce protocole d'échange de groupement partant a été adapté à partir d'un mode opératoire décrit par le groupe de Rappoport en 2001.⁸²

Le composé **9** a été obtenu par alkylation du composé **4** plus stable par réaction de Williamson en présence de dodecylalcoolate de sodium dans l'acétonitrile chauffé à 45 °C avec un rendement de 59%. Les voies de synthèse abordées pour obtenir les composés **8** et **9** sont résumées dans la Figure II-5.

Suite aux difficultés rencontrées au cours du développement de cette synthèse, une autre approche a été explorée en parallèle. Cette approche consiste à effectuer le couplage des pyridines après l'insertion des chaînes latérales, évitant ainsi l'intermédiaire critique **3**. Dans cette optique une gamme de pyridines halogénées en position 4 et substituées par des éthers benzyliques en position 2 et 6 a été synthétisée.

La pyridine chlorée disubstituée **11** a été obtenue en deux étapes à partir de la pyridine chlorée **1** (Figure II-6). Les esters méthyliques ont été réduits en alcool avec du borohydrure de sodium dans l'éthanol en suivant un protocole décrit par l'équipe de Müller en 1991.⁸³ Bien que soluble en milieu aqueux, le diol **10** est aussi soluble en milieu organique, ce qui le rend isolable contrairement au tétraalcool **3**. Une fois le composé **10** isolé par extraction continue liquide/liquide et recristallisation, il a été alkylé pour donner le composé **11** avec un rendement de 80% par réaction de Williamson en présence de 1-bromooctane après déprotonation avec de l'hydrure de sodium.

Bien qu'un excès de 1-bromooctane ait été utilisé, aucun produit de l'alkylation de l'azote de la pyridine n'a été observé, ce qui peut s'expliquer par la présence de groupements électroattracteurs en position 2 et 6 qui diminuent la nucléophilicité de la pyridine et engendrent un encombrement stérique. Cette réactivité diminuée est un avantage pour la synthèse de la pyridine mais pourrait aussi s'avérer un obstacle lors de l'alkylation des bipyridines en viologènes finaux. Ce constat peut néanmoins être modéré car la réaction se déroule à température ambiante et les bromures ne sont pas les meilleurs groupements partants.

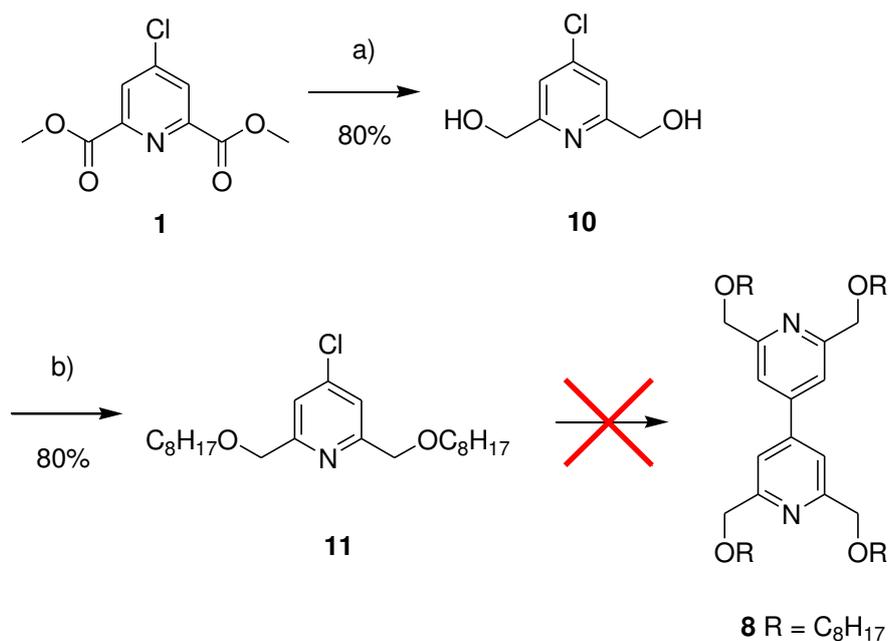


Figure II-6 : Schéma de synthèse du composé **11**. a) NaBH_4 , EtOH, reflux b) NaH , DMF, 1-bromooctane, température ambiante.

Des conditions similaires aux conditions de couplage de la pyridine **1**, ont été utilisées dans l'optique d'obtenir le produit de couplage **8** à partir de la pyridine **11**. Malgré plusieurs tentatives dans différents solvants, le suivi CCM et RMN des réactions n'a montré la formation d'aucun produit de couplage. Après plusieurs dizaines d'heures de réaction, le composé **11** de départ était encore présent.

Les tentatives de couplage suivantes ont été réalisées avec l'équivalent bromé **12** de la pyridine disubstituée, qui est un meilleur groupe partant, afin de favoriser l'insertion oxydante qui initie la réaction de couplage. Les composés **14** et **15** ont été obtenus en quatre étapes à partir de l'acide chélidamique (Figure II-7). Les étapes de bromation et de réduction ont été effectuées telles que publiées par l'équipe de Wensel⁷⁹ et de Kankare⁸⁴ respectivement.

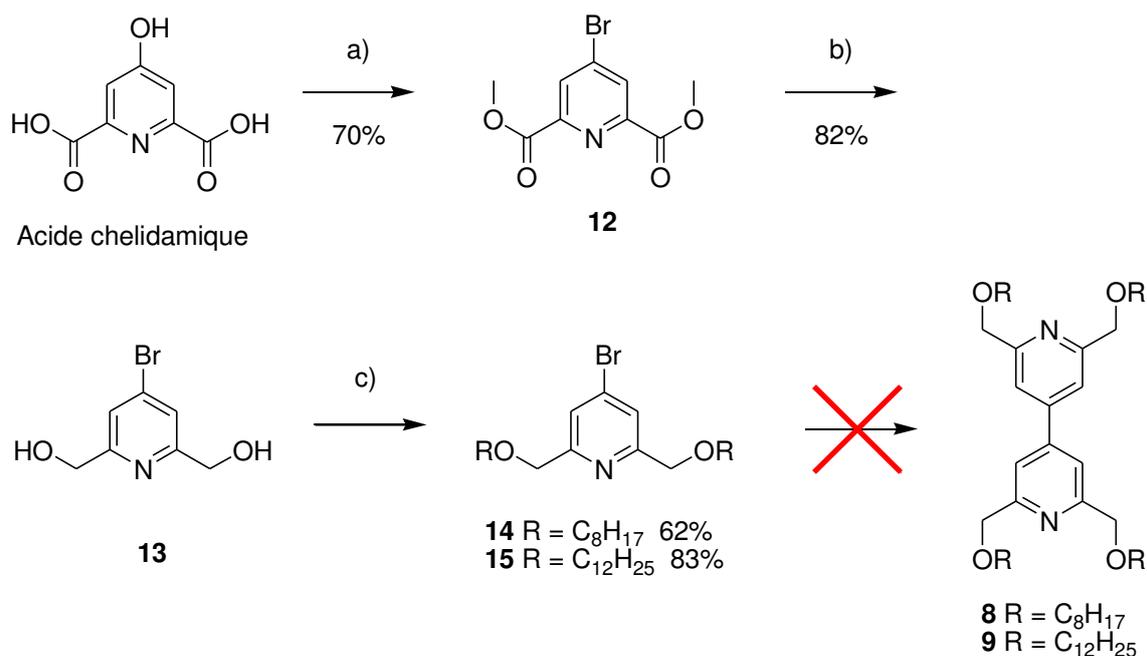


Figure II-7 : Schéma de synthèse des composés **14** et **15**. a) PBr₅, chloroforme, b) NaBH₄, EtOH c) NaH, DMF, RBr.

Plusieurs protocoles de couplage issus de la littérature ont été essayés afin d'obtenir les composés **8** et **9**. Les couplages utilisant des complexes de nickel NiCl₂(PPh₃)₂⁸⁰ et NiBr₂(PPh₃)₂⁸⁰ réduits au zinc n'ont induit aucune réaction après 48 heures de réaction à 70 °C ; le produit de départ a pu être récupéré à hauteur de 80%. Un homocouplage palladocatalysé à partir d'acétate de palladium (II),⁸⁵ et un couplage d'Ullmann avec du cuivre métallique⁸⁶ ont été essayés. Dans ces cas le produit de déhalogénéation de la pyridine **16** représenté dans la Figure II-8 a pu être isolé à hauteur de 5 à 10% en plus du produit de départ.

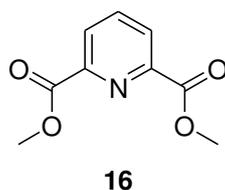


Figure II-8 : Pyridine déhalogénée isolée suite aux réactions de couplage

Les méthodes d'hétérocouplage de Suzuki ont aussi été abordées. Ce type de couplage implique d'abord la préparation d'un dérivé boré. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir l'acide boronique **17** correspondant à partir de la pyridine bromée **14** par le protocole d'échange halogène lithium, suivi du piégeage *in situ* par du triisopropyl borate développé par le laboratoire de Reider.⁸⁷ L'insertion d'un ester boronique en position 4 pour donner le

composé **18** par couplage palladocatalysé avec du pinacol borane d'après un mode opératoire développé par l'équipe de Masuda⁸⁸ a aussi été tenté sans succès.

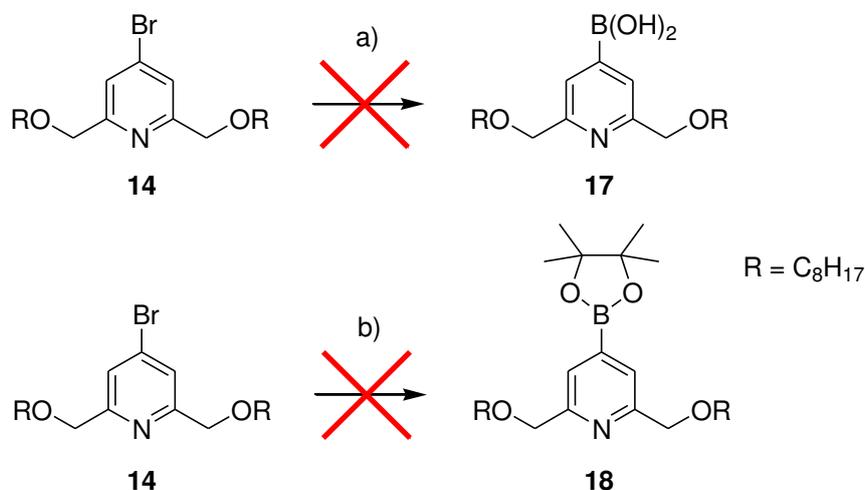


Figure II-9 : Schéma de synthèse de l'acide boronique **17** et de l'ester boronique **18**. a) THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, *n*-BuLi, $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$, TA ; b) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, pinacol borane, Et_3N , toluène.

Une autre alternative au passage par l'intermédiaire **3** consiste à insérer les chaînes latérales par des groupements esters en position 2,2',6 et 6' de la bipyridine. Le composé **19**, représenté dans la Figure II-10 a été obtenu en trois étapes. Le composé **2** a été saponifié en présence d'hydroxyde de lithium en milieu protique. Les groupements acides résultants ont été convertis en chlorure d'acyle en présence de chlorure d'oxalyle dans du dichlorométhane. Les chaînes octyles ont ensuite été ajoutées par estérification dans du dichlorométhane en présence de pyridine.

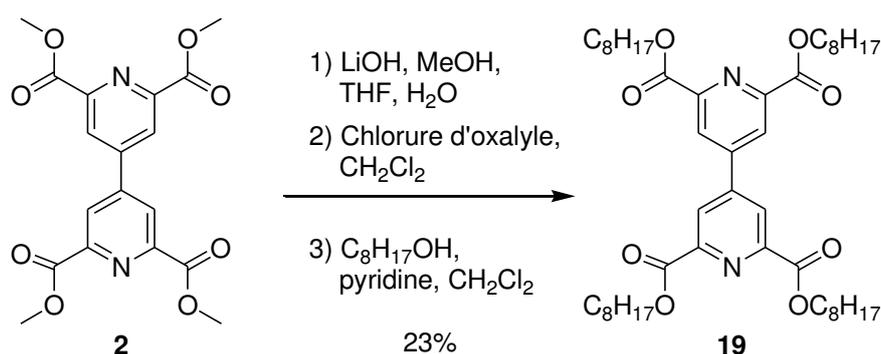


Figure II-10 : Schéma de synthèse du composé **19**

II-2.2. Alkylation de bipyridine en viologène

Malgré les difficultés rencontrées trois dérivés de bipyridine **8**, **9** et **19** portant des chaînes latérales ont pu être synthétisés. La dernière étape de synthèse consiste à méthyler l'azote afin d'obtenir les viologènes **20** et **21** représentés dans la Figure II-11 dont on pourra

ensuite étudier le comportement en solution. Les composés **8** et **19** ont chacun été mis à réagir avec de l'iodométhane dans de l'acétonitrile, après 72 heures à 40 °C le suivi CCM n'a montré aucun avancement de la réaction. Les produits de départ ont été entièrement récupérés.

Du fait de l'encombrement et des groupements électroattracteurs présents sur les bipyridines **8** et **19**, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de trifluorométhane sulfonate (triflate) de méthyle. Le triflate est un meilleur groupe partant que l'iodure, de plus le triflate de méthyle bout à 95 °C contre seulement 41 °C pour l'iodométhane. L'utilisation de ce réactif permet donc d'augmenter la température de la réaction. Le suivi CCM des réactions des composés **8** et **19** en présence de triflate de méthyle dans l'acétonitrile montre que tous les produits de départ ont été consommés après 7 jours sous argon. Les tentatives de purifications des viologènes correspondants ont entraîné de façon systématique une dégradation des composés formés dans le milieu réactionnel. Les composés **20** et **21** n'ont donc pas pu être isolés. Cette dégradation était accompagnée de changement de couleur de l'incolore au bleu/vert et au rouge/brun. Ces couleurs sont caractéristiques des viologènes réduits à un et deux électrons respectivement.

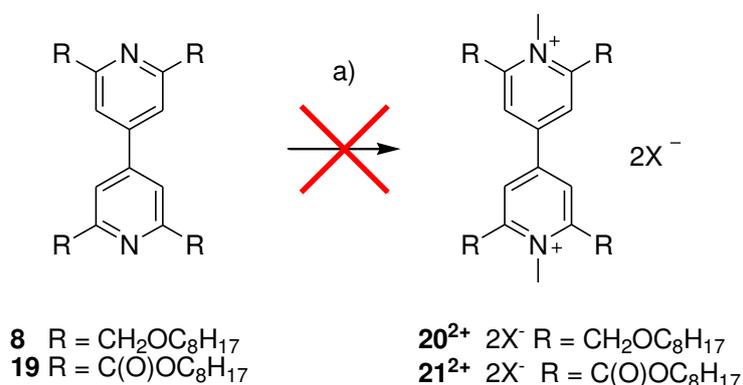


Figure II-11 : Schéma de synthèse des composés **20** et **21** ; a) MeOTf, MeCN, MW.

L'étude électrochimique d'un composé modèle nous permettra de nous assurer du potentiel de réduction des composés et de leur réversibilité. Le composé modèle choisi est le composé **22** dont le précurseur est facilement accessible. Le composé **22**²⁺2OTf⁻ a été obtenu à partir du composé **2** en présence de triflate de méthyle dans l'acétonitrile. Le viologène d'arrivée précipite à la fin de la réaction et a été isolé par filtration et lavage dans l'acétonitrile et l'acétone.

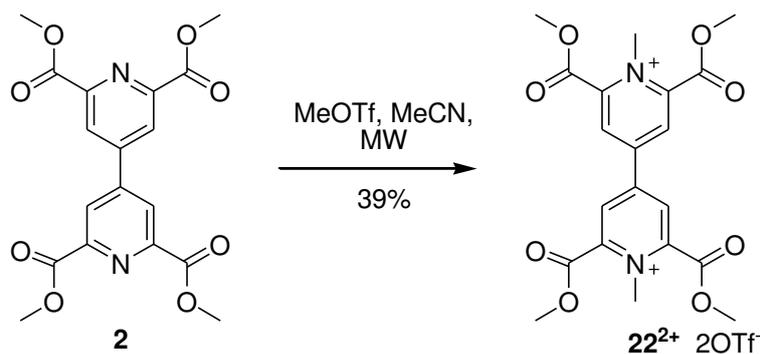


Figure II-12 : Schéma de synthèse du viologène $22^{2+}2OTf^{-}$

La caractérisation électrochimique du composé $22^{2+}2OTf^{-}$ a été réalisée par Corinne Boudon, du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corp Solide (UMR 7177). Dans un premier temps la voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile permet d'étudier les propriétés en oxydoréduction. Le voltampérogramme (Figure II-13) du composé $22^{2+}2OTf^{-}$ montre trois réductions réversibles. Les deux premières réductions à un électron chacune sont caractéristiques des viologènes et correspondent à la formation respectivement de la forme radical cation et neutre. Les potentiels observés sont de -0,13 V et -0,35 V (vs AgCl/Ag) respectivement pour la première et la seconde réduction. Ces potentiels sont très peu cathodiques ce qui peut s'expliquer par la présence des quatre groupements esters électroattracteurs. La troisième réduction diélectronique observée est, elle aussi réversible, mais elle n'est pas caractéristique des viologènes. L'origine de celle-ci n'a pas pu être déterminée à l'heure actuelle.

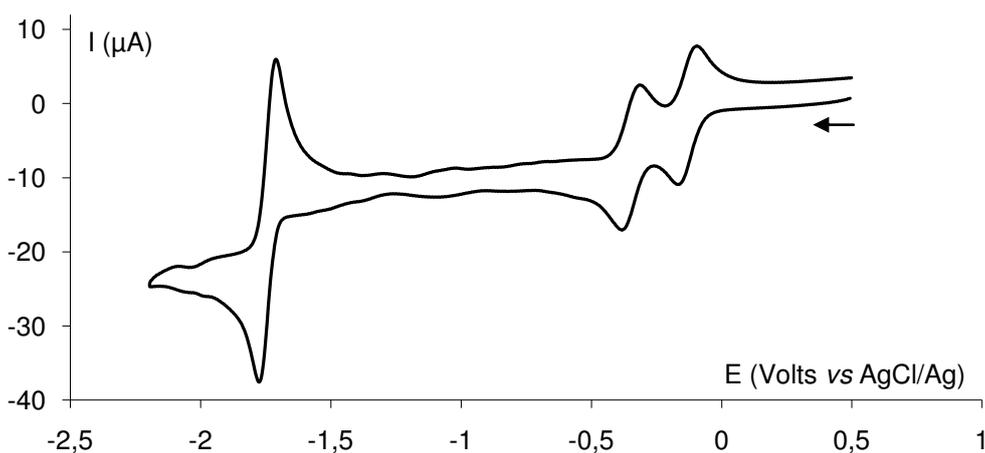


Figure II-13 : Voltampérogramme de 22^{2+} , dans l'acétonitrile en présence de NBu_4PF_6 (0,1 M) (Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Composé	E_{red1} (V vs AgCl/Ag)	E_{red2} (V vs AgCl/Ag)	E_{red3} (V vs AgCl/Ag)
20	-0,13 ($1e^-$)	-0,35 ($1e^-$)	-1,74 ($2e^-$)

Tableau II-1 : Potentiels de réduction du composé **20**²⁺

La spectroélectrochimie (Figure II-14) permet ensuite de déterminer les propriétés optoélectroniques du composé **22**²⁺2OTf⁻. Le radical cation **22**⁺ réduit avec un électron est bleu/vert ; la forme neutre réduite à deux électrons **22** est rouge/brune. L'absorption UV-visible de ces deux formes est caractéristique de l'absorption des viologènes à ces états redox. La bande d'absorption large centrée autour de 790 nm pour le radical cation n'a pas pu être identifiée jusqu'à maintenant. Une étude complémentaire à concentration variable permettrait de déterminer s'il s'agit d'une bande d'absorption spécifique au radical cation ou au π -dimère. Étant donné l'adsorption du composé neutre sur l'électrode de platine au cours de l'électrolyse, il est difficile de tirer des conclusions sur l'absorption UV-visible de la forme dianionique réduite à quatre électrons.

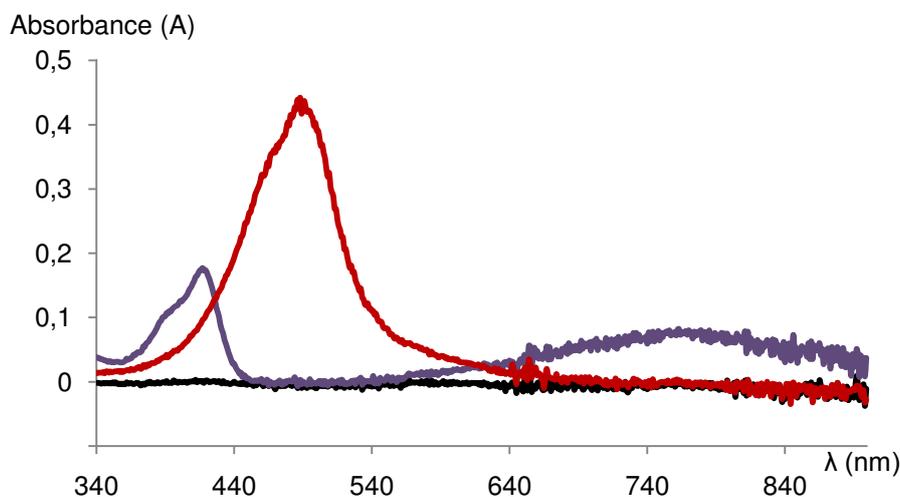


Figure II-14 : Spectroélectrochimie du composé **22**²⁺2OTf⁻ avant électrolyse en noir et après électrolyse à -0,25 V (vs AgCl/Ag) en violet, à -0,50 V (vs AgCl/Ag) en rouge (dans l'acétonitrile en présence de NBu₄PF₆ (0,1 M), électrode de travail en platine, l = 1 mm).

Suite à l'analyse spectroélectrochimique du composé **22**²⁺2OTf⁻, des solutions contenant le radical cation et la forme neutre obtenues après électrolyse respectivement à -0,25 V et -0,50 ont été exposées à l'oxygène de l'air. Aucune décoloration n'a été observée après 24 heures d'exposition. Les formes neutres et radical cation du composé **22**²⁺2OTf⁻ sont donc stables à l'air. A notre connaissance il s'agit du premier exemple de monomère de viologène stable à l'air dans trois états redox.

Le potentiel de réduction très peu cathodique du composé modèle $22^{2+}2OTf^-$ et la stabilité à l'air de ses formes radical cation et neutre expliquent les difficultés rencontrées pour l'isolation des viologènes correspondant à la méthylation des composés **8** et **19**. Nous n'avons pas tenté d'alkyler le composé **9** en viologène pour cette raison. Bien que ce composé modèle n'ait pas permis de résoudre les problèmes rencontrés pour la synthèse d'autres dérivés, il présente un intérêt particulier. Les propriétés physicochimiques du composé $22^{2+}2OTf^-$ en font un excellent candidat pour l'optoélectronique⁸⁹ et la détection d'amine,⁹⁰ qui pourront être confirmées par des analyses complémentaires.

II-2.3. Synthèse d'aryles viologènes

L'insertion de diversité sur les positions 2,2',6 et 6' des viologènes ayant trop d'influence sur leur potentiel, nous nous sommes orientés vers la synthèse de bis-aryle viologène (Figure II-15). En insérant les groupements voués à contrôler l'environnement des viologènes sur les aryles d'aryles viologènes, ils seront plus éloignés du cœur du viologène et auront donc moins d'influence sur le potentiel de réduction.

La formule générale des molécules cibles de cette approche est représentée dans la Figure II-15. Les viologènes bis-aryles comportent six chaînes latérales dont la nature permet de contrôler l'environnement. Les groupements aryles comportent chacun trois chaînes éthers latérales reliées par des groupements phényles.

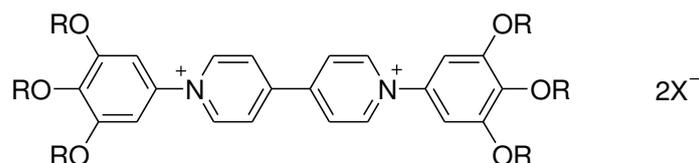


Figure II-15 : Formule générale des bis-aryles viologènes cibles

Les aryles viologènes sont obtenus par la réaction de Zincke⁹¹ entre un sel de *N,N*-bis-2,4-dinitrophenyl-4,4'-bipyridium, appelé sel de Zincke et une amine aromatique (Figure II-16). Les sels de Zincke sont obtenus à partir de la 4,4'-bipyridine et de 1-chloro-2,4-dinitrobenzene par substitution nucléophile aromatique. Le sel de Zincke peut ensuite réagir avec n'importe quelle amine primaire pour former un viologène. Si l'amine est une aniline, le produit de la réaction est un aryle viologène. Le mécanisme réactionnel de la réaction de Zincke est initié par l'addition nucléophile de l'amine primaire en α de l'azote de la pyridine. Cette étape est suivie de l'ouverture et de la fermeture du cycle aromatique et de l'élimination

de dinitroaniline. La réaction de Zincke s'effectue dans des conditions très douces et autorise donc l'insertion d'une grande variété de groupements secondaires.

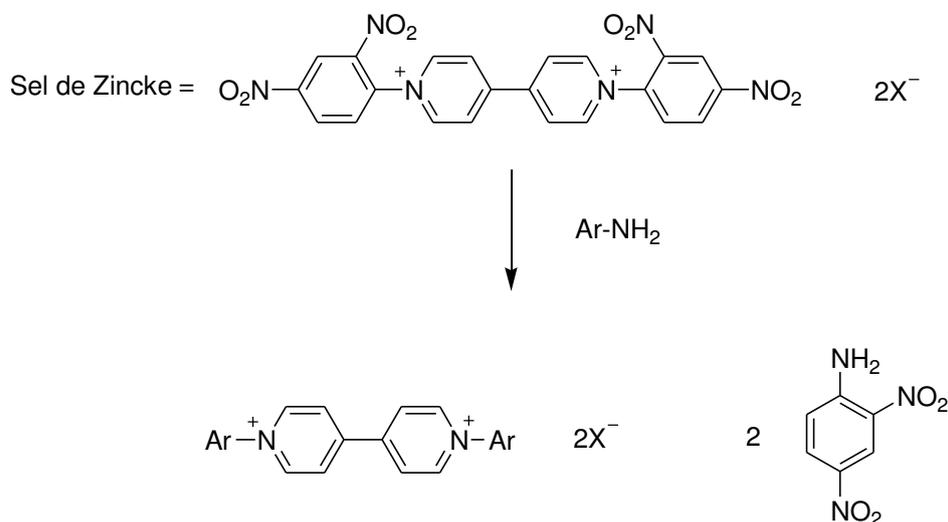


Figure II-16 : Schéma réactionnel général de la réaction de Zincke⁹¹

L'obtention des dérivés bis-aryles viologènes de la Figure II-15 nécessite dans un premier temps la synthèse d'une aniline trisubstituée. Une aniline portant des groupements octyloxys a été obtenue en quatre étapes à partir de l'acide gallique (Figure II-17). La première étape consiste en l'alkylation des phénols de l'acide gallique en présence de carbonate de potassium et de 1-bromooctane dans du DMF. Ces conditions induisent aussi l'estérification de la fonction acide. Cette dernière est régénérée par saponification en présence d'hydroxyde de lithium en milieu protique. Le groupement acide est ensuite substitué par un groupement nitro, dans des conditions adaptées d'une publication de l'équipe de Zhao.⁹² En présence d'acide acétique et d'acide nitrique dans du cyclohexane, le composé **25** est obtenu avec 81% de rendement. Le groupement nitro est ensuite réduit par hydrogénation catalysée par du palladium sur charbon en présence d'hydrazine. L'aniline **26** a été obtenue avec 77% de rendement.

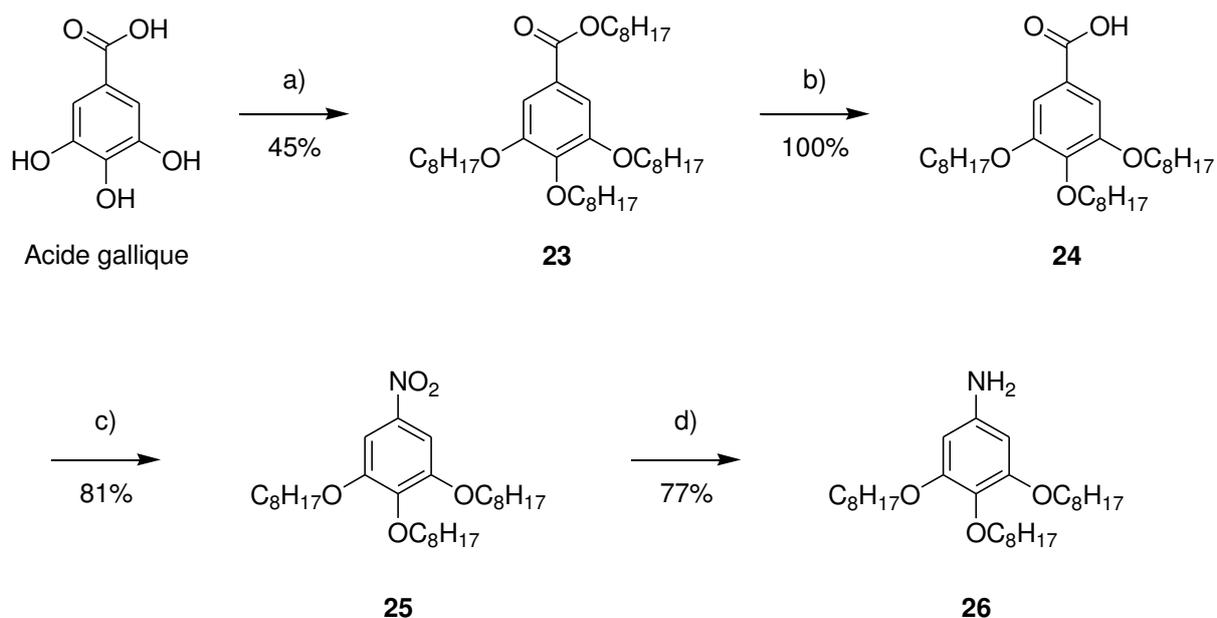


Figure II-17 : Schéma de synthèse de l'aniline **26**, a) K_2CO_3 , DMF, 1-bromooctane, b) LiOH, MeOH, THF, H_2O , c) HNO_3 , AcOH, cyclohexane, d) EtOH, hydrazine, Pd/C.

L'aniline **26** obtenue a ensuite été engagée dans une réaction de Zincke avec un sel de Zincke bis-hexafluorophosphate dans un mélange d'éthanol et d'acétonitrile (Figure II-18). Après purification le viologène bis-aryle $27^{2+}2PF_6^-$ a été obtenu avec 32% de rendement. Le composé **27** a été caractérisé par spectroscopie RMN du proton et du carbone. Malheureusement ce produit se dégrade. Après une semaine sous forme solide à température ambiante, une proportion non négligeable (~15%) du produit s'est décomposée. Le composé $27^{2+}2PF_6^-$ a été recristallisé mais sa conservation n'a pu être améliorée à $-10\text{ }^\circ\text{C}$, aussi bien en solution qu'à l'état solide.

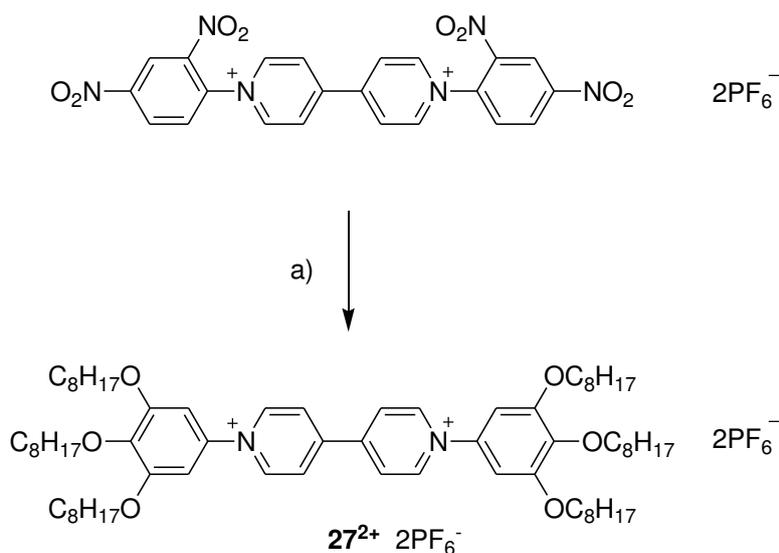


Figure II-18 : Schéma de synthèse du composé $27^{2+}2PF_6^-$, a) EtOH, MeCN, **26**, reflux 16 heures, 32%.

L'hypothèse la plus probable de cette instabilité est la présence du groupement alkoxy en position *para* de l'azote. La présence d'un groupement mésomère donneur sur cette position d'un bis-aryle viologène influence beaucoup son comportement.⁹³ La synthèse de bis-aryles viologènes sans groupement en position *para* a donc été entreprise, pour confirmer cette hypothèse.

Les anilines **32** à **34** portant deux chaînes octyles, dodécyles, et octadécyles ont été synthétisées en trois étapes à partir du phloroglucinol (Figure II-19). De l'ammoniac est condensé sur le phloroglucinol pour donner le 5-aminoresorcinol dont la fonction amine est ensuite protégée avec un phthalimide en présence d'anhydride phtalique et d'acétate de sodium dans l'acide acétique. Ces conditions réactionnelles ont été développées par le groupe de Babson,⁹⁴ le protocole décrit n'a pas été modifié pour obtenir le composé **28**. Le composé **28** a ensuite été alkylé en présence de carbonate de potassium dans du DMF avec le bromure d'alkyle correspondant. Cette réaction étant lente une quantité catalytique d'iodure de sodium a été ajoutée. Les composés **29**, **30** et **31** ont ainsi été obtenus avec respectivement 90%, 68% et 74% de rendement. L'amine a ensuite été déprotégée en présence d'un excès d'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol à reflux pour donner les anilines **32**, **33** et **34** avec un rendement de 100%, 95% et 85% respectivement.

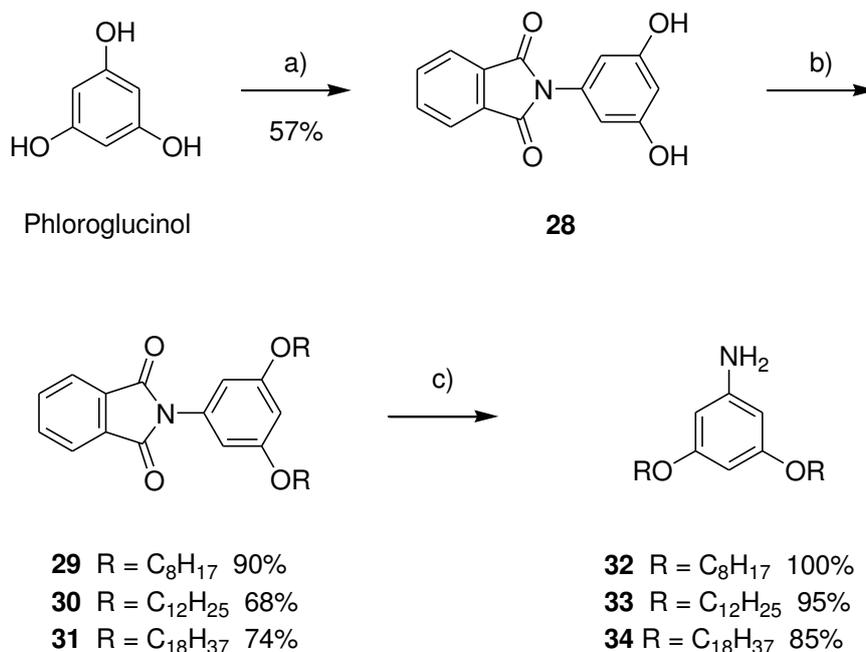


Figure II-19 : Schéma de synthèse des anilines **32** à **34** ; a) NH₃, Ar, 45 °C, puis AcOH, AcONa, anhydride phtalique, b) R-Br, K₂CO₃, NaI, DMF, 80 °C, c) hydrazine, EtOH.

Les anilines obtenues ont ensuite été engagées dans une réaction de Zincke avec un sel de Zincke bis-hexafluorophosphate dans un mélange d'éthanol et d'acétonitrile (Figure II-20). Les viologènes bis-aryles substitués par des groupements octyloxys $35^{2+}2PF_6^-$, dodecyloxys $36^{2+}2PF_6^-$ et octadecyloxys $37^{2+}2PF_6^-$ ont été obtenus après purification avec respectivement 54%, 69% et 89% de rendement.

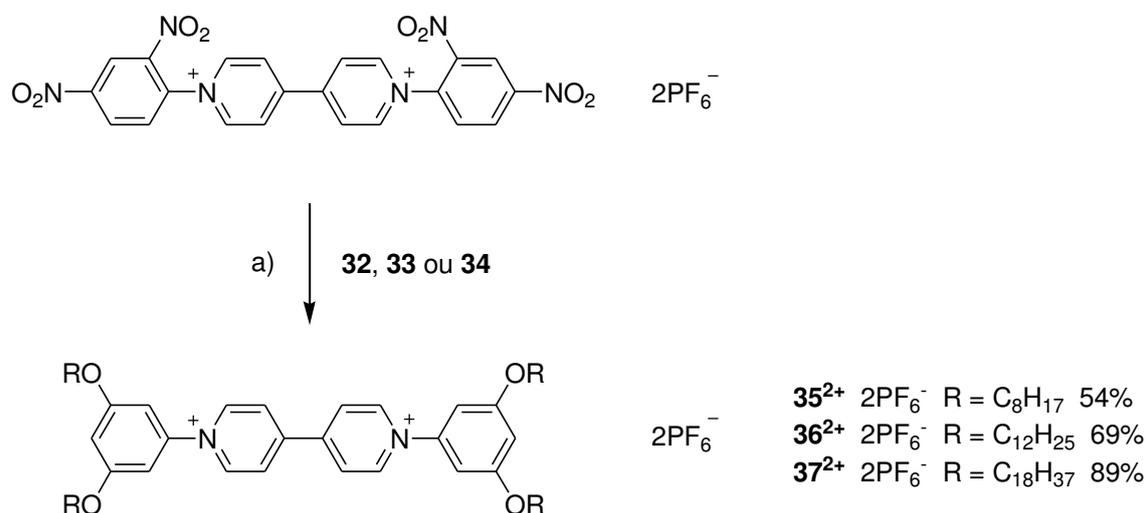


Figure II-20 : Schéma de synthèse des viologènes $35^{2+}2PF_6^-$, $36^{2+}2PF_6^-$ et $37^{2+}2PF_6^-$, a) EtOH, MeCN, aniline correspondante, reflux.

Contrairement au composé **27**, les composés $35^{2+}2PF_6^-$, $36^{2+}2PF_6^-$ et $37^{2+}2PF_6^-$ peuvent être conservés à température ambiante sans qu'aucune dégradation ne soit observée. Ce constat confirme donc notre hypothèse vis-à-vis de la décomposition du composé $27^{2+}2PF_6^-$ mettant en cause le groupement alkoxy en *para* de l'azote. Ce n'est pas le caractère électroattracteur inductif du groupement alkoxy qui est responsable de l'instabilité mais bien son caractère mésomère donneur qui est à l'origine de la décomposition du composé $27^{2+}2PF_6^-$. Les groupements alkoxy en *meta* n'étant pas en résonance avec l'azote des viologènes, ils sont un excellent moyen d'insérer de la diversité à la périphérie des viologènes bis-aryles.

II-2.4. Synthèse de bis-diaryles viologènes

L'étude des composés $35^{2+}2PF_6^-$, $36^{2+}2PF_6^-$ et $37^{2+}2PF_6^-$ permettra de mieux appréhender l'influence d'interactions hydrophobes à la périphérie des viologènes. L'objectif principal de ce travail étant de déterminer quelles interactions faibles sont les plus aptes à favoriser la π -dimérisation, des viologènes cumulant d'autres interactions faibles ont été

synthétisés. Nous nous sommes intéressés à l'introduction d'empilement π à la périphérie des unités viologènes en étendant leur partie aromatique. Un groupement phényle supplémentaire a été ajouté entre le phényle portant les chaînes grasses et le bipyridinium (Figure II-21). Le comportement de ces bis-diaryles viologènes pourra être comparé avec ceux des viologènes bis-aryles $35^{2+}2PF_6^-$, $36^{2+}2PF_6^-$ et $37^{2+}2PF_6^-$.

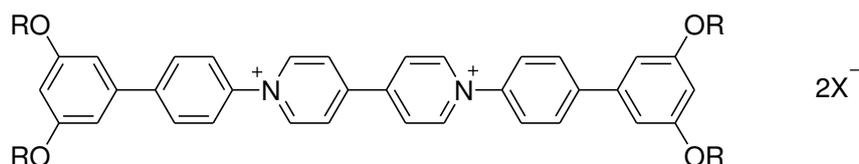


Figure II-21 : Structure générales des bis-diaryles viologènes cibles

Dans un premier temps les anilines correspondantes ont été obtenues en quatre étapes à partir de 1-bromo-3,5-diméthoxybenzène commercial (Figure II-22). Les groupements méthoxys de ce dernier ont été clivés en groupements phénoxy en présence de tribromure de bore dans du dichlorométhane. Le 4-bromorésorcinol a été obtenu avec 91% de rendement. Les groupements phénoxy ont été alkylés avec les bromures correspondant en présence de carbonate de potassium dans du DMF. Les composés **38**, **39** et **40** ont été obtenus avec respectivement 74%, 75% et 69% de rendement. Ces composés ont ensuite été engagés dans une réaction de Suzuki avec de l'acide boronique 4-(*N*-Boc-amino)phényle en présence de palladium tetrakis(triphényle phosphine) et de carbonate de potassium dans un mélange de toluène, méthanol et eau. Les composés **41**, **42** et **43** ont été obtenus avec respectivement 60%, 62% et 94% de rendement. L'amine des diphényles obtenue a ensuite été déprotégée en présence de TFA dans du dichlorométhane pour donner les amines primaires qui serviront à la réaction de Zincke. Les amines **44**, **45** et **46** ont été obtenues avec respectivement 92%, 93% et 93% de rendement.

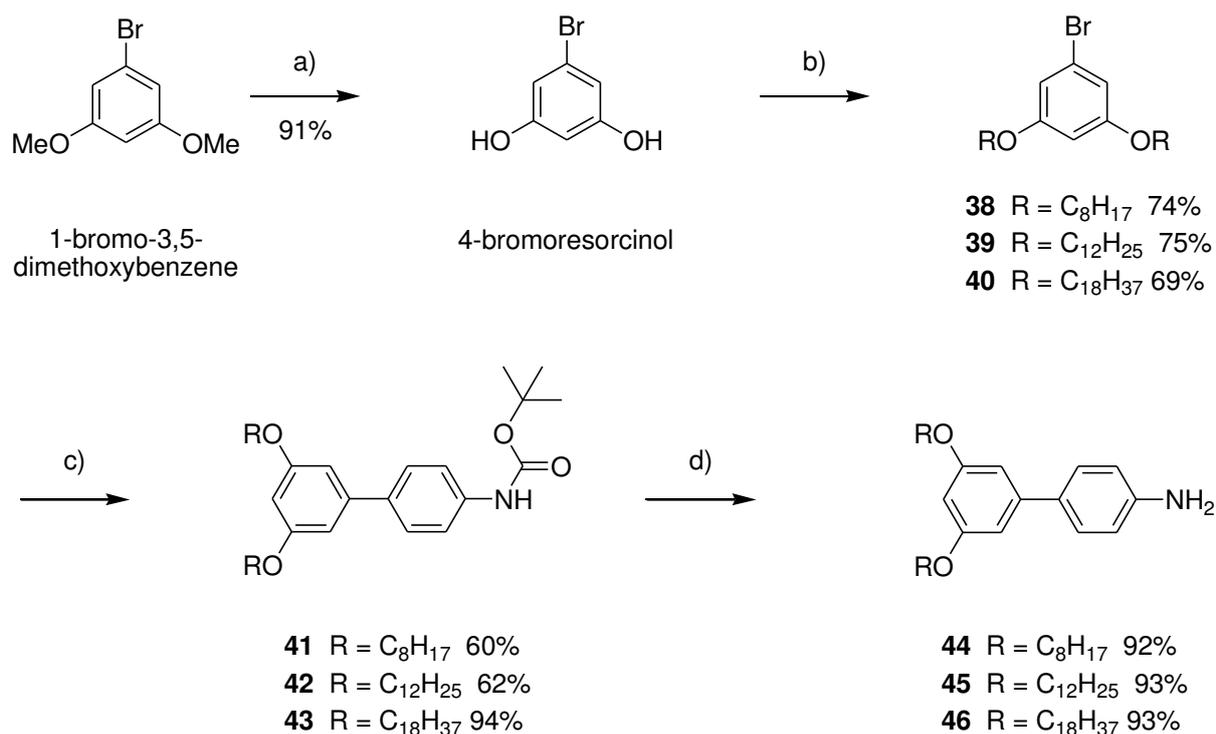


Figure II-22 : Schéma de synthèse des anilines **44**, **45** et **46**, a) BBr₃, dichlorométhane, b) RBr, K₂CO₃, DMF, 80 °C, c) acide boronique 4-(*N*-Boc-amino)phényle, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, MeOH, toluène, H₂O, d) TFA, dichlorométhane.

Les anilines obtenues ont ensuite été engagées dans une réaction de Zincke avec un sel de Zincke bis-hexafluorophosphate dans un mélange d'éthanol et d'acétonitrile (Figure II-23). Les viologènes bis-diaryles substitués par des groupements octyloxys **47**²⁺2PF₆⁻, dodécyloxys **48**²⁺2PF₆⁻ et octadécyloxys **49**²⁺2PF₆⁻ ont été obtenus après purification avec respectivement 61%, 62% et 91% de rendement.

Les composés **47**²⁺2PF₆⁻, **48**²⁺2PF₆⁻ et **49**²⁺2PF₆⁻ ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN du proton et du carbone, spectroscopie de masse, et analyse élémentaire. La caractérisation RMN du proton et du carbone du composé **49**²⁺2PF₆⁻ a toutefois été effectuée à 80 °C pour des raisons de solubilité. Ces trois composés tendent à précipiter lorsqu'ils sont en solution après quelques dizaines de minutes ou quelques heures selon la concentration. Une étude RMN DOSY est en cours pour déterminer si la précipitation est précédée par la formation d'agrégats en solution. Cette méthode permettra aussi d'évaluer la taille des agrégats en fonction de la concentration.

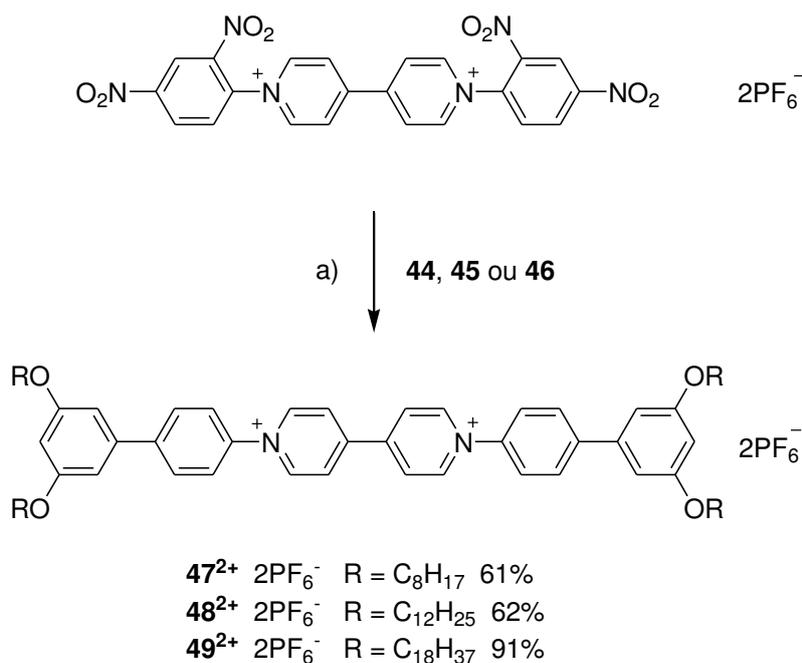


Figure II-23 : Schéma de synthèse des composés $47^{2+}2PF_6^-$, $48^{2+}2PF_6^-$ et $49^{2+}2PF_6^-$ a) EtOH, MeCN, aniline correspondante, 80 °C.

II-3. Conclusion et perspective

Les difficultés rencontrées au cours de la synthèse de bipyridines tétra-substituées ont été surmontées. Deux bipyridines substituées par des chaînes éther d'alkyles et une bipyridine substituée par des chaînes ester d'alkyles ont été obtenues. En raison de leur instabilité intrinsèque les viologènes correspondants n'ont pas pu être isolés. Un composé modèle $22^{2+}2OTf^-$ a été synthétisé et l'étude de son comportement en électrochimie montre qu'il s'agit du premier viologène dont les trois états redox sont stables à l'air. Des études physicochimiques plus poussées permettront de confirmer son fort potentiel pour diverses applications.

La réaction de Zincke s'est avérée être un outil synthétique polyvalent et performant pour synthétiser des bis-aryles viologènes substitués. Trois bis-aryles viologènes et trois bis-di-aryles viologènes ont été obtenus portant différentes longueurs de chaînes alkyles. On peut noter que ces six composés ont été obtenus à l'échelle du gramme, chaque étape de la synthèse pouvant être effectuée avec de grandes quantités. La caractérisation électrochimique et RPE de ces composés permettra de déterminer l'influence des chaînes alkyles et des groupements diaryles sur leur π -dimérisation. Par la suite les propriétés conductrices des assemblages pourront être caractérisées par électrocristallisation.

Chapitre III : Synthèse de bis-viologènes cycliques pour le contrôle redox de mouvements moléculaires

III-1. Introduction

La π -dimérisation des viologènes peut être utilisée comme liaison supramoléculaire réversible pour induire un mouvement moléculaire sous contrôle redox, comme cela a été démontré dans l'introduction. L'efficacité des machines moléculaires à base de viologène repose sur la présence d'une ou plusieurs liaisons mécaniques ou covalentes entre les unités viologènes. Dans le cas de viologènes reliés par une liaison covalente, l'amplitude et le type de mouvement dépend de la modularité de l'espaceur. Les interactions entre les viologènes varient en fonction de leur état redox, elles sont répulsives à l'état oxydé et attractives lorsque les viologènes sont réduits à l'état de radicaux cations. Le mouvement moléculaire induit par le changement d'état redox repose sur l'espaceur qui adapte sa conformation préférentielle afin d'optimiser ces interactions.

Un mouvement de pince peut être obtenu en utilisant un espaceur flexible comme illustré dans la Figure III-1. C'est le cas des bis-viologènes linéaires qui ont un espaceur alkyle souple,⁴¹ et des bis-viologènes reliés par un calixarène⁴⁷ présentés dans l'introduction.

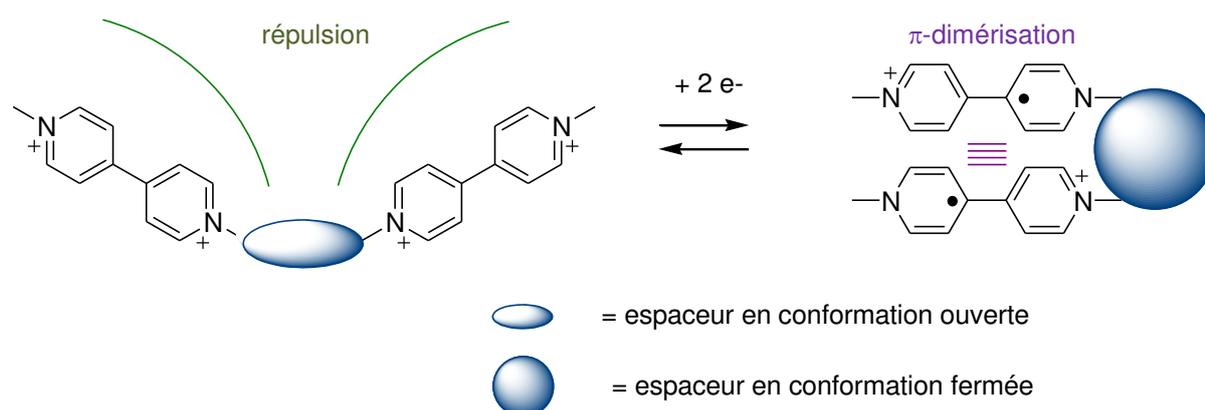


Figure III-1 : Représentation schématique du mouvement moléculaire sous contrôle redox des bis-viologènes linéaires

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'obtenir un mouvement moléculaire directionnel en utilisant des bis-viologènes cycliques (Figure III-2). La présence de deux espaceurs a pour but de maintenir les viologènes de façon parallèle. Le mouvement moléculaire, induit par le changement d'état redox des viologènes du cyclophane,

correspondra à une modification de la distance entre les viologènes induisant la contraction et l'extension du cyclophane perpendiculairement aux unités viologènes.

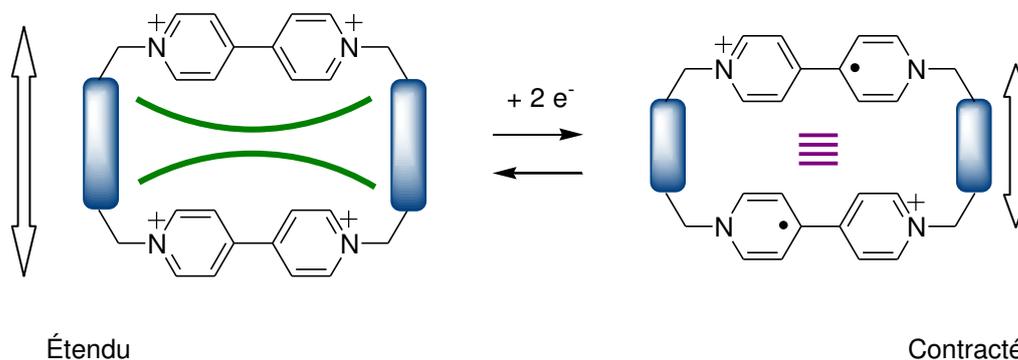


Figure III-2 : Représentation schématique du mouvement moléculaire des cyclophanes visé

A terme, les résultats obtenus pourraient être utilisés pour la synthèse de muscles moléculaires à base de polymères de bis-viologènes cycliques. Une autre application potentielle est envisageable dans la préparation de dispositif de stockage d'informations qui pourraient être écrites de façon réversible et lues de nombreuses manières grâce aux propriétés magnétiques, optiques et conductrices des π -dimères.

Dans le but de déterminer les conditions de synthèse de ces cyclophanes et la longueur d'espaceur la plus adaptée au mouvement moléculaire, des cyclophanes portant différentes longueurs de chaîne alkyle ont été synthétisés.

III-2. Synthèse de bis-viologènes cycliques

III-2.1. Cyclisation à partir de dérivés alkyles bromés

L'approche synthétique la plus simple pour la synthèse de bis-viologènes cycliques est d'ajouter des dibromures d'alkyles sur une 4,4'-bipyridine, en passant par un précurseur linéaire. Dans cette perspective deux approches, en deux étapes chacune, sont envisageables (Figure III-3). La voie A, passe par une première étape de synthèse d'un précurseur bis-bipyridine ; la deuxième étape : la réaction de cyclisation se fait en présence de dibromures d'alkyles. Cette voie de synthèse permet une éventuelle différenciation des espaceurs. La voie B, passe par une première étape de synthèse du précurseur alkyle viologène avec des extrémités bromées ; la deuxième étape : la réaction de cyclisation se fait en présence de 4,4'-bipyridine. Cette seconde voie de synthèse permet une éventuelle différenciation des unités viologènes du cyclophane. Les deux voies de synthèse utilisent les mêmes produits de départ.

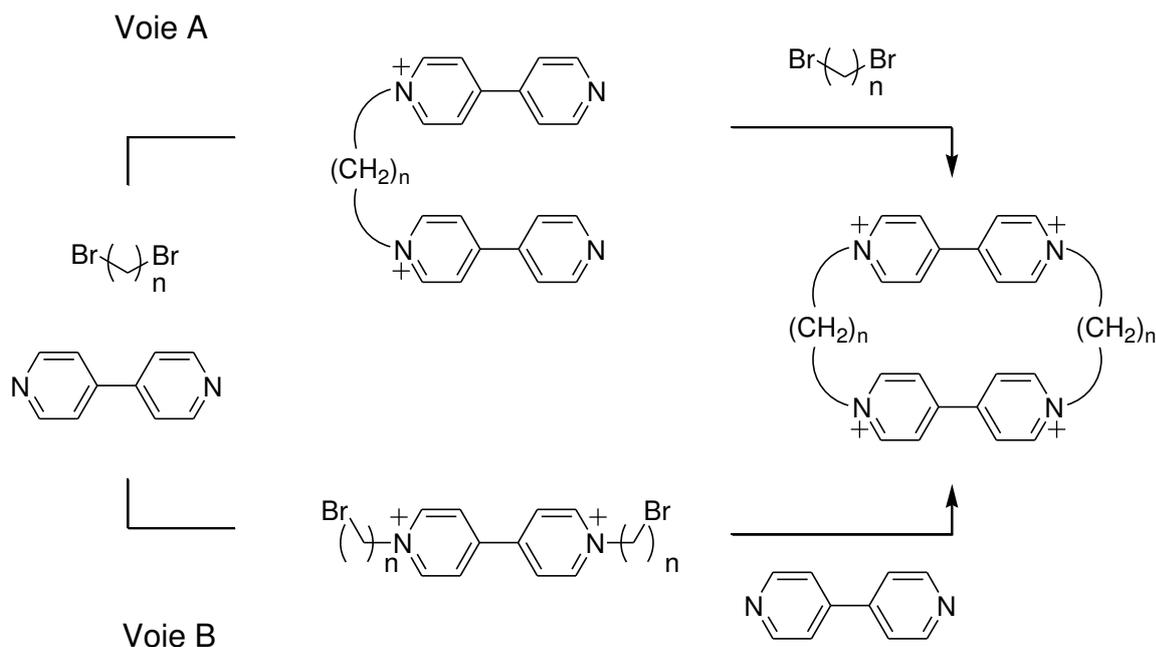


Figure III-3 : Voies de synthèse envisagées

Les précurseurs de la voie A ont été obtenus à partir de dibromures d'alkyles en présence d'un excès de 4,4'-bipyridine. Les composés $50^{2+}2PF_6^-$ à $55^{2+}2PF_6^-$, comportant des chaînes alkyles propyles à octyles, ont été obtenus avec des rendements moyens à faibles (Figure III-4). Ces rendements peuvent s'expliquer par le caractère statistique de la méthode de synthèse.

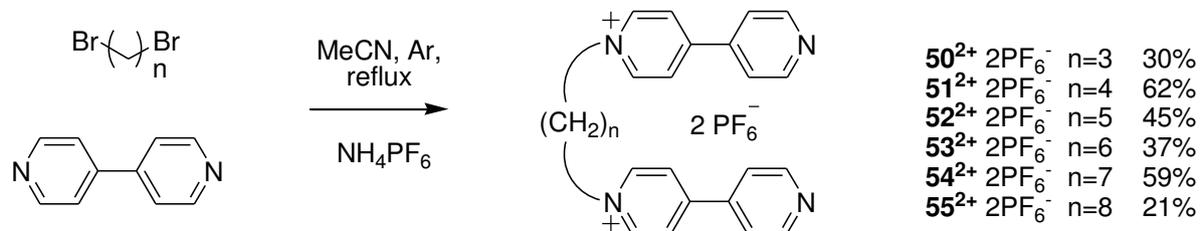


Figure III-4 : Schéma de synthèse des composés $50^{2+} 2PF_6^-$ à $55^{2+} 2PF_6^-$

Les précurseurs de la voie B ont été obtenus à partir de 4,4'-bipyridine en présence d'un excès de dibromures d'alkyles. Les composés $56^{2+}2PF_6^-$ à $60^{2+}2PF_6^-$, portant des chaînes alkyles butyles à octyles ont été obtenus avec des rendements allant de 42% à 76%.

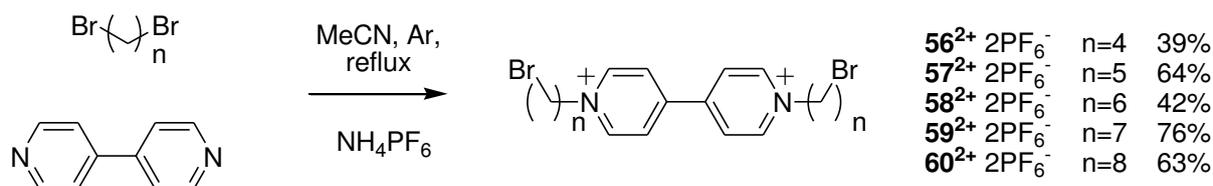


Figure III-5 : Schéma de synthèse des composés $56^{2+}2PF_6^-$ à $60^{2+}2PF_6^-$

Par la suite les conditions de cyclisation ont été déterminées en se basant sur les résultats obtenus après des essais de cyclisations menés avec les dérivés $52^{2+}2PF_6^-$ et $57^{2+}2PF_6^-$. Les tentatives de cyclisation en milieu aqueux hétérogène, inspirées du protocole de cyclisation de bis-viologènes publié par le groupe de Hünig,⁹⁵ ont été infructueuses.

Le protocole de synthèse utilisé avec succès s'inspire du protocole de synthèse de la « Blue-Box » publié par le laboratoire de Stoddart.⁵³ Les composés $52^{2+}2PF_6^-$ et $57^{2+}2PF_6^-$ ont été mis à réagir avec respectivement du 1,5-dibromopentane et de la 4,4'-bipyridine dans du DMF chauffé à 80 °C (Figure III-6). Après deux semaines de réaction le composé $61^{4+}4PF_6^-$ a été obtenu avec 4% de rendement à partir du composé $52^{2+}2PF_6^-$ (voie A) et 7% de rendement à partir du composé $57^{2+}2PF_6^-$ (Voie B). Les rendements faibles de ces réactions peuvent s'expliquer par la concurrence entre la formation du macrocycle et la formation de polymères et d'oligomères. Nous n'avons en revanche pas trouvé d'explication pouvant justifier la différence de rendement observée entre les deux voies A et B.

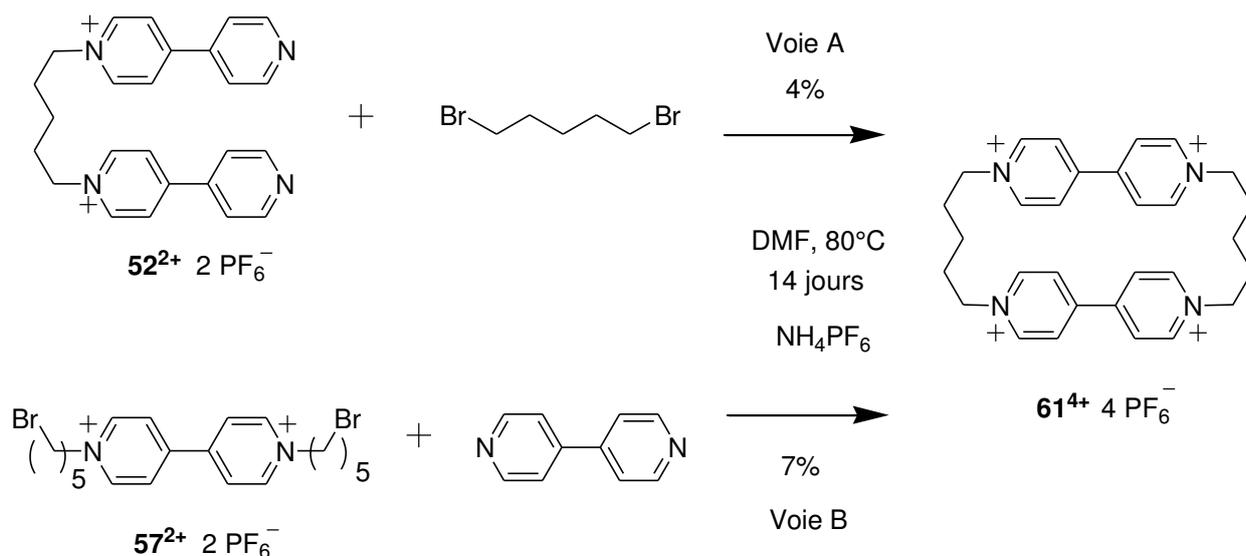


Figure III-6 : Schéma de synthèse du composé $61^{2+}4PF_6^-$

Ces conditions de réaction ont ensuite été utilisées avec les précurseurs comportant d'autres longueurs de chaînes alkyles. Le composé $62^{4+}4PF_6^-$ avec des espaceurs heptyles a été obtenu avec 5% de rendement à partir du composé $54^{2+}2PF_6^-$ (voie A) et 11% de rendement à partir du composé $59^{2+}2PF_6^-$ (voie B). Bien que les rendements de cyclisation soient faibles les cyclophanes peuvent être obtenus à l'échelle de la centaine de milligramme, car les précurseurs sont relativement accessibles.

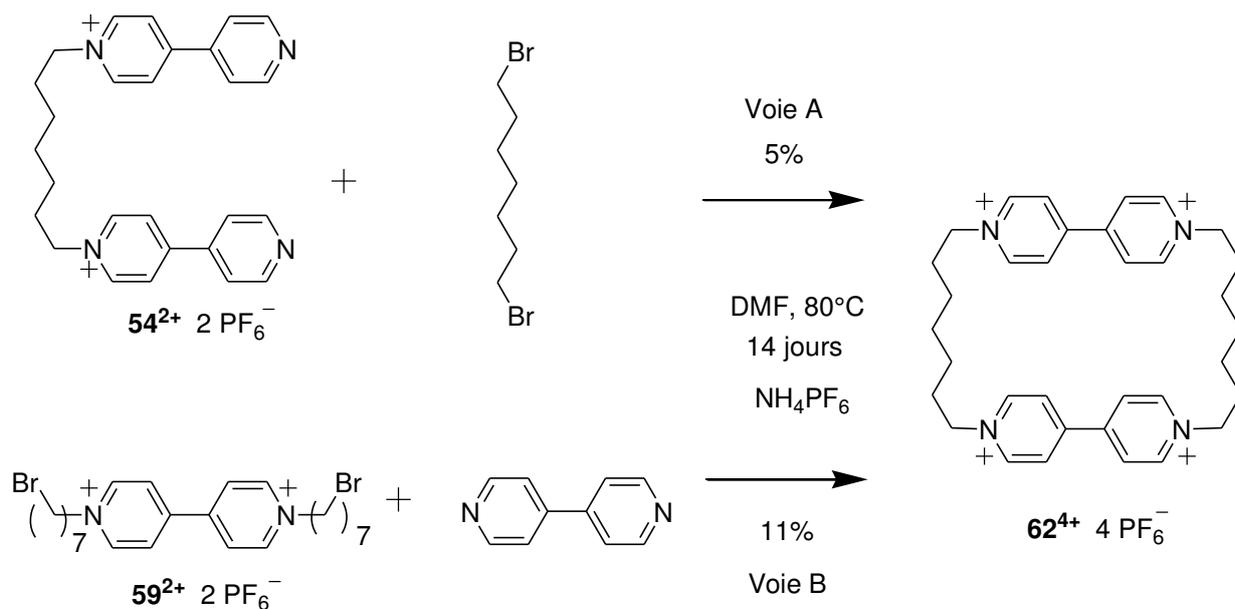


Figure III-7 : Schéma de synthèse du composé $62^{2+}4PF_6^-$

En revanche aucun produit de cyclisation n'a pu être obtenu dans les mêmes conditions à partir des précurseurs $56^{2+}2PF_6^-$, $58^{2+}2PF_6^-$ et $60^{2+}2PF_6^-$ par la voie de synthèse B. A la fin de la réaction l'analyse par spectrométrie de masse montre que seul un mélange d'oligomères et de polymères linéaires est présent dans le milieu. Ces précurseurs comportent tous un nombre de carbones pairs dans la chaîne alkyle de leurs espaceurs. Devant l'échec drastique de la cyclisation des cyclophanes à espaceurs pairs, nous n'avons pas jugé nécessaire de tenter des cyclisations par la voie B avec ces espaceurs.

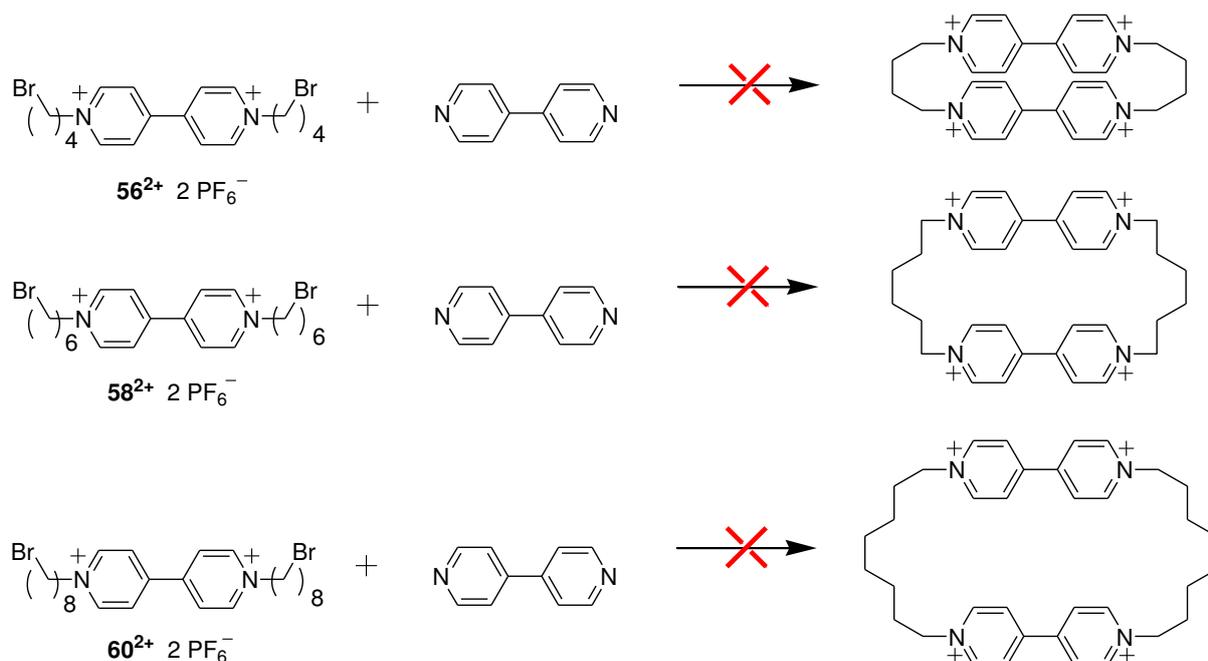


Figure III-8 : Tentatives de cyclisation par la voie de synthèse B avec les précurseurs $56^{2+}2PF_6^-$, $58^{2+}2PF_6^-$ et $60^{2+}2PF_6^-$

Notre hypothèse, pour expliquer ce résultat, est que les conformations des chaînes alkyles avec un nombre pair de carbones sont défavorables à la dernière étape de cyclisation intramoléculaire. Ces résultats nous ont amenés à conclure qu'il existe un effet pair/impair pour cette étape de cyclisation. On notera qu'un effet pair/impair comparable a déjà été observé pour la complexation de bis-viologènes linéaires à espaceurs alkyles avec du 2-naphtol.⁹⁶

Des tentatives de cyclisation avec des espaceurs différenciés ont été réalisées par la voie de synthèse A ($n \neq m$, Figure III-9). Aucun produit de cyclisation n'a pu être formé avec les différentes combinaisons possibles d'espaceurs : pair/pair, impair/pair, pair/impair et y compris impair/impair lorsqu'ils sont différenciés.

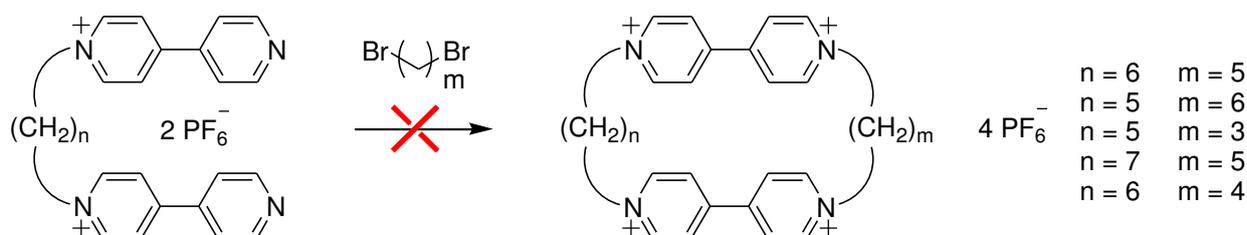


Figure III-9 : Essais de synthèse des cyclophanes à espaceurs différenciés

Le rendement de la cyclisation de la « blue-box » est augmenté de 12% à 62%, lorsque cette étape est réalisée en présence d'un dérivé de 1,5-dihydroxynaphtalène (Figure III-10) utilisé comme matrice de préorganisation (template).⁹⁷ Ce dérivé riche en électron forme un complexe de transfert de charge avec les unités viologènes de la « Blue-Box ». La structure de la « Blue-Box » et de nos cyclophane étant très proche, il est possible que l'effet template observé pour le composé **63** s'applique aussi à la cyclisation des cyclophanes $61^{2+}2PF_6^-$ et $62^{2+}2PF_6^-$.

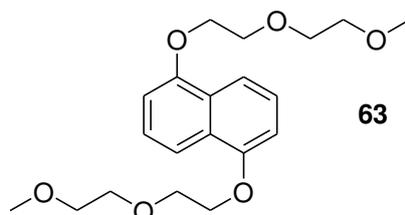


Figure III-10 : Dérivé de 1,5-dihydroxynaphtalène utilisé comme template dans la synthèse de la « Blue-Box »

Le composé **63** a été obtenu en deux étapes en suivant un protocole décrit, à partir de 1,5-dihydroxynaphtalène et de méthyl éther de diéthylène glycol commerciaux. Il a été

déterminé que dans les conditions optimales pour la synthèse de la « Blue-Box » à température ambiante les précurseurs doivent être à une concentration de 2×10^{-3} M, et le template a une concentration de 4×10^{-3} M.⁹⁸

La synthèse des composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ a été réitérée par la voie B en présence de trois équivalents de composé **63** dans l'objectif d'améliorer les faibles rendements de cyclisation. Les rendements obtenus dans ces conditions sont identiques aux rendements obtenus en l'absence de template. Deux paramètres peuvent expliquer ce constat.⁹⁹ D'une part, la réaction de cyclisation de la « Blue-Box » est réalisée à température ambiante, contrairement à la cyclisation des composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ qui est réalisée à 80 °C car les bromures d'alkyles utilisés sont moins réactifs que les bromures benzyliques. La formation d'un complexe de transfert de charge intermoléculaire reposant sur un équilibre thermodynamique, la formation du complexe est donc défavorisée par l'augmentation de la température. D'autre part, le suivi par spectroscopie UV-visible de l'addition de composé **63** à des solutions des cyclophanes $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ dans du DMF (à 2×10^{-3} M) ne révèle la formation d'aucun complexe donneur/accepteur habituellement caractérisé par une bande d'absorption de transfert de charge. Ces résultats laissent à penser que l'affinité du template pour les cyclophanes $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ est faible, voire nulle, dans ces conditions et donc insuffisante pour que le template ait un effet sur le rendement de cyclisation.

D'autres molécules riches en électrons peuvent former des complexes de transfert de charge avec les viologènes. C'est le cas du tétrathiafulvalène (Figure III-11) ; bien que l'affinité de celui-ci pour le cyclophane $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ n'ait pas encore été déterminée, une structure a été obtenue qui montre la formation d'un complexe d'inclusion. Cette structure sera présentée dans une autre partie de ce chapitre. Ces résultats laissent à penser que le tétrathiafulvalène pourrait être utilisé comme template lors de la cyclisation du composé $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$.

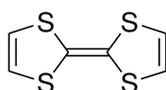


Figure III-11 : Structure du tétrathiafulvalène

Une tentative de cyclisation du composé $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ par la voie A a été effectuée en présence de deux équivalents de tétrathiafulvalène. A nouveau le rendement obtenu est égal à celui obtenu en l'absence de tétrathiafulvalène. Ce résultat peut s'expliquer par une constante d'affinité trop faible, qui reste à confirmer. De plus du fait que le précurseur de la réaction ne

soit pas un viologène il ne présente potentiellement que peu ou pas d'affinité avec le tétrathiafulvalène. Aucune pré-organisation ne peut donc être induite par le tétrathiafulvalène et de cette façon avoir un effet sur le rendement de la réaction.¹⁰⁰

III-2.2. Cyclisation par la réaction de Zincke

Dans le but d'obtenir des cyclophanes avec des espaceurs comportant un nombre pair de carbones une autre approche synthétique a été abordée (Figure III-12). Nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'un sel de Zincke⁹¹ comme précurseur, car l'addition nucléophile qui initie la réaction de cyclisation se produit en position 2 de la pyridine au lieu de la position 1 pour la substitution d'un bromure. D'autre part la réaction de Zincke passe par des intermédiaires diazaheptatriène linéaires moins rigides que les sous unités bipyridine. Cette réaction devrait donc être moins soumise aux gênes liées à la rigidité conformationnelle.

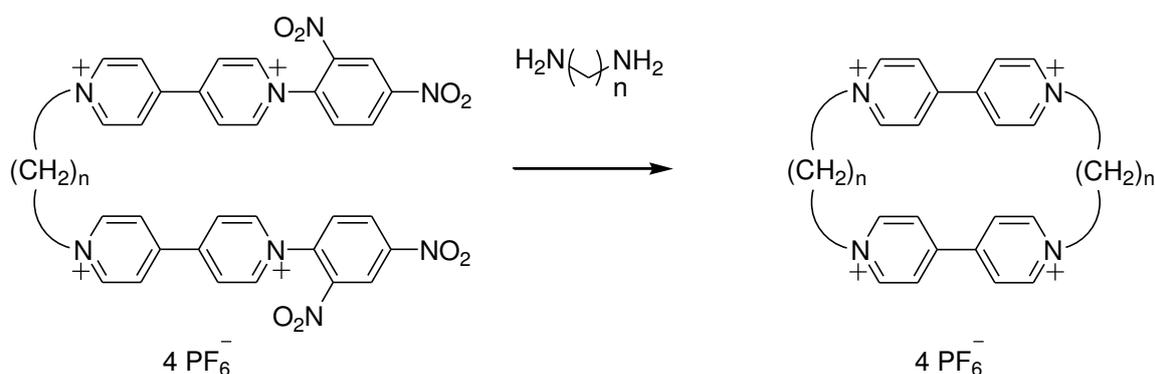


Figure III-12 : Nouvelle approche de synthèse des bis-viologènes cycliques

Cette voie de synthèse a d'abord été mise en œuvre pour la synthèse d'un cyclophane avec des espaceurs hexyles. Deux groupements dinitro-phényles ont été insérés sur le composé $53^{2+}2PF_6^-$ en présence de chloro-dinitro-benzène dans l'acétonitrile (Figure III-13). Le composé $64^{4+}4PF_6^-$ a été obtenu avec 81% de rendement. Le composé $64^{4+}4PF_6^-$ a ensuite été engagé dans une réaction de cyclisation en présence d'hexaméthylène diamine dans un mélange d'éthanol et d'acétonitrile ; la réaction a été effectuée à température ambiante. Le composé $65^{4+}4PF_6^-$ a été obtenu avec 1,5% de rendement. Le rendement très faible est représentatif de la présence de l'espaceur hexyle qui défavorise la cyclisation intramoléculaire, qui est en concurrence avec la formation d'oligomères et de polymères linéaires due au caractère statistique de la réaction.

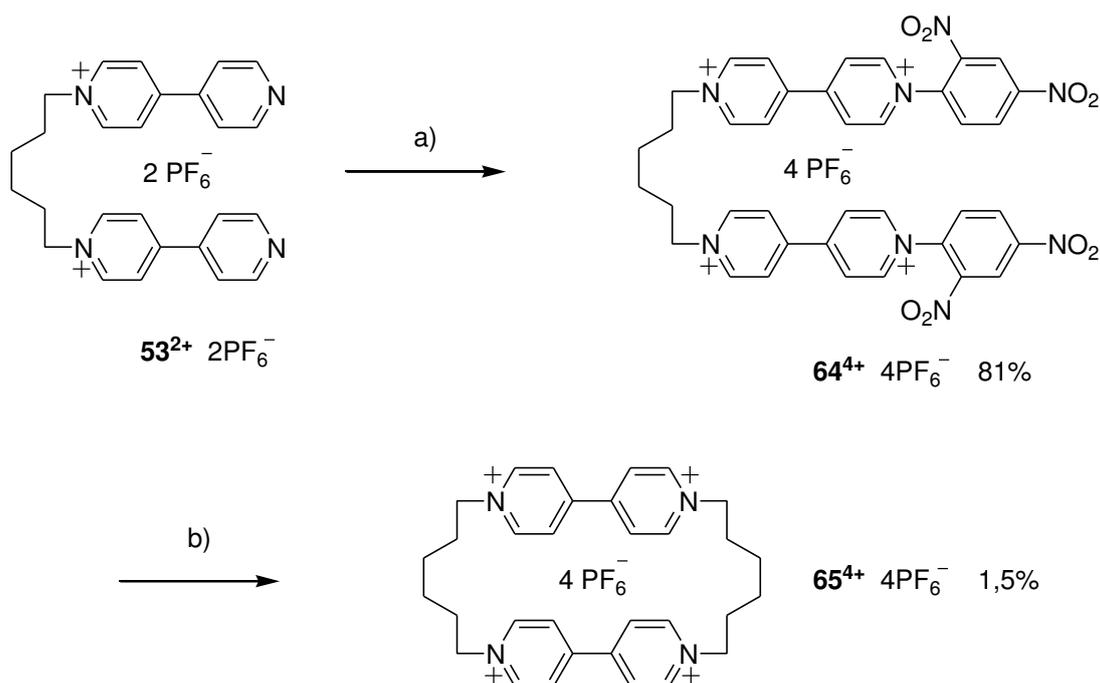


Figure III-13 : Schéma de synthèse du composé **65⁴⁺4PF₆⁻** ; a) chlorodinitrobenzène, MeCN, Ar, reflux, 7 jours, KPF₆ ; b) hexaméthylène diamine, EtOH, MeCN, Ar, T. A., 12 heures.

Dans le but d'augmenter le rendement de la réaction, le potentiel du tétrathiafulvalène en tant que template a été testé. Les réactifs ont été mis à réagir dans les mêmes conditions en présence de deux équivalents de tétrathiafulvalène (Figure III-14). Les chances de pouvoir pré-organiser le précurseur **64⁴⁺4PF₆⁻** sont accrues du fait qu'il s'agit d'un bis-viologène. L'objectif est de former un complexe entre le tétrathiafulvalène riche en électrons et les deux viologènes du composé **64⁴⁺4PF₆⁻** afin de rendre ces derniers cofaciaux. La configuration supposée du complexe donneur/accepteur formée est représentée à gauche de la Figure III-14. Dans ces conditions, le composé **65⁴⁺4PF₆⁻** a été obtenu avec 14% de rendement. Ce rendement dix fois supérieur à celui obtenu en l'absence de tétrathiafulvalène démontre de façon indéniable l'efficacité du tétrathiafulvalène dans le rôle de template.

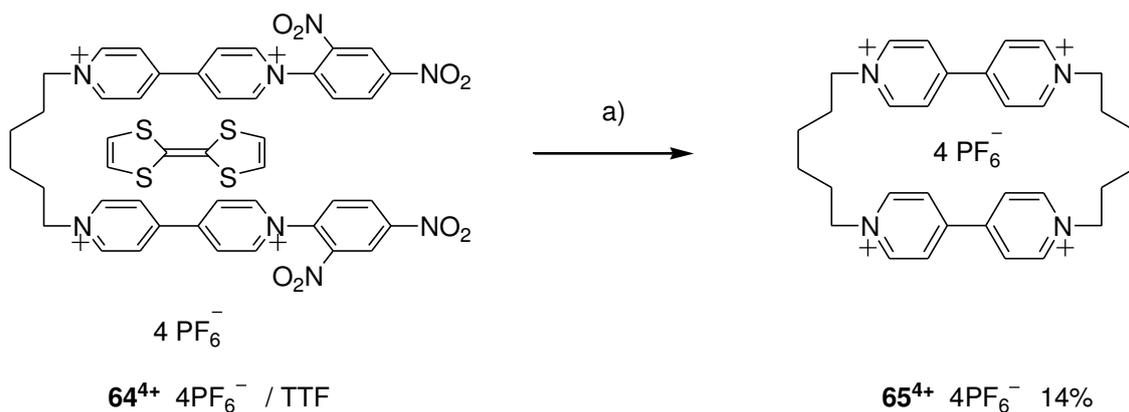


Figure III-14 : Schéma réactionnel de la synthèse de $65^{4+}4PF_6^{-}$ en présence de tétrathiafulvalène ; a) hexaméthylène diamine, tétrathiafulvalène (TTF), EtOH, MeCN, Ar, T. A., 12 heures.

Cet excellent résultat suggère que cette voie de synthèse est la plus appropriée pour la synthèse de bis-viologènes cycliques. L'efficacité et l'adaptabilité de cette voie de synthèse seront mises à l'épreuve dans un futur proche pour la synthèse d'autres bis-viologènes cycliques avec des espaceurs alkyles pairs, impairs, différenciés, xylyles ou autre.

III-3. Les bis-viologènes cycliques à l'état cristallin

Les cyclophanes $61^{4+}4PF_6^{-}$, $62^{4+}4PF_6^{-}$ et $65^{4+}4PF_6^{-}$ ont été caractérisés par cristallographie dans leur état tétracationique et diradical dicationique pour les composé $61^{2(+\bullet)}2PF_6^{-}$ et $62^{2(+\bullet)}2PF_6^{-}$. Les propriétés d'inclusion des cyclophanes ont pu être mises en évidence par l'obtention de monocristaux de complexe d'inclusion qui ont été caractérisés par cristallographie. Les différentes structures présentées ci-après ont été résolues par Lydia Karmazin et Corinne Bailly (Service de Radiocristallographie, GDS 3648, CNRS-Université de Strasbourg).

III-3.1. Structure des cyclophanes oxydés et réduits

Les trois composés les plus oxydés ou tétracationique ont chacun été cristallisés par diffusion lente de diisopropyl éther dans une solution de cyclophane dans l'acétonitrile pour les composés $61^{4+}4PF_6^{-}$ (Figure III-16) et $65^{4+}4PF_6^{-}$ (Figure III-18) et par diffusion de vapeur de diisopropyl éther dans le nitrométhane pour le composé $62^{4+} 4PF_6^{-}$ (Figure III-17).*

* A noter que pour la structure du composé $62^{4+} 4PF_6^{-}$ seul trois contre-ions hexafluorophosphates ont pu être localisés. Une partie de la densité électronique de la structure n'est pas résolue ; la nature et la position du quatrième contre-ion n'ont pas pu être déterminées. La structure et l'absence de couleur des cristaux indiquent malgré tout qu'il s'agit d'un tétracation.

Dans le but de déterminer si les espaceurs des cyclophanes sont adaptés à la π -dimérisation des unités viologènes, les composés ont été mis à cristalliser sous leurs formes diradicales dicationiques. Des monocristaux des composés $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Figure III-19) et $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Figure III-21) ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution filtrée des composés réduits avec de la poudre de zinc métallique dans de l'acétonitrile. Une autre structure du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Figure III-20) a été obtenue par diffusion lente de toluène dans une solution du composé réduit par le même procédé. Les distances interatomiques et les angles (Figure III-15) sont indiqués dans le Tableau III-1.

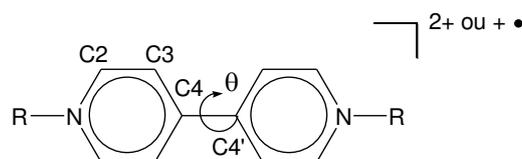


Figure III-15 : Nomenclature des distances et angles mesurés

	Distances interatomiques (Å)				Angle
	C ₂ -N	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C _{4'}	θ
$\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$	1,341(4)	1,377(4)	1,395(4)	1,485(6)	48°
$\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$	1,334(6)	1,361(6)	1,398(6)	1,489(5)	40,7(5)°
$\mathbf{65}^{4+}4\text{PF}_6^-$	1,343(5)	1,365(5)	1,391(5)	1,474(5)	38,8(6)°
$\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Et ₂ O)	1,361(8)	1,365(8)	1,416(9)	1,430(8)	0,0(10)°
$\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (PhMe)	1,377(6)	1,341(6)	1,432(6)	1,428(6)	0,5(7)°
$\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$	1,340(10)	1,355(10)	1,399(10)	1,434(10)	1,0(10)°

Tableau III-1 : Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes des composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$, $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$, $\mathbf{65}^{4+}4\text{PF}_6^-$, $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$.

Les structures des composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ (Figure III-16) et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ (Figure III-17) comportent beaucoup de similitudes. Les deux unités viologènes du même cyclophane sont arrangées de façon colinéaire et sont parfaitement superposables vues du dessus (Figure III-16C et Figure III-17C). Les chaînes alkyles qui relient les unités viologènes adoptent une conformation *anti*. Les unités viologènes appartenant à deux cyclophanes distincts sont arrangées face à face avec une distance interplanaire de 4,86 Å et 4,33 Å respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$. Ces distances interplanaires indiquent qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire. Il y a un angle de torsion entre les unités viologènes de deux cyclophanes distincts de 25° et 19° respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$. Les distances interatomiques et les angles des unités viologènes (Tableau III-1)

sont caractéristiques des viologènes à l'état oxydé ; en particulier l'angle dièdre prononcé entre les unités pyridines, qui est de 48° et $40,7^\circ$ respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$. De plus la longueur de la liaison $\text{C}_4\text{-C}_{4'}$ avec $1,48 \text{ \AA}$ pour les deux composés est la plus longue présente dans les unités viologènes. Ces mesures sont représentatives de l'absence de conjugaison entre les unités pyridines des viologènes à l'état oxydé.

La structure du composé $\mathbf{65}^{4+}4\text{PF}_6^-$ (Figure III-18) se distingue des structures des composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$. Il y a un angle de torsion de 27° entre les deux unités viologènes d'un même cyclophane. Cet angle semble imposé par la conformation *anti* des chaînes alkyles espaceurs. La distance interatomique la plus courte entre deux cyclophanes distincts est de $5,40 \text{ \AA}$ entre les carbones C_3 de deux unités distinctes, ce qui indique qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire. L'angle dièdre entre les unités pyridines est de $38,8^\circ$ et la distance $\text{C}_4\text{-C}_{4'}$ est de $1,47 \text{ \AA}$; ces mesures sont caractéristiques des viologènes à l'état oxydé.

La plus grande largeur mesurée pour les cyclophanes est de $9,67 \text{ \AA}$, $9,86 \text{ \AA}$ et $10,43 \text{ \AA}$ respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$, $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{65}^{4+}4\text{PF}_6^-$. La hauteur des cyclophanes augmente avec la longueur de l'espaceur ; elle est de $5,87 \text{ \AA}$, $7,97 \text{ \AA}$ et $6,15 \text{ \AA}$ respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$, $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{65}^{4+}4\text{PF}_6^-$.

Les structures du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Figure III-19 et Figure III-20) et celle du composé $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}4\text{PF}_6^-$ (Figure III-21) comportent aussi beaucoup de points communs. Dans les trois structures la longueur de la liaison $\text{C}_4\text{-C}_{4'}$ des unités viologènes est réduite par rapport aux structures à l'état oxydé et la distance entre les deux atomes est de $1,43 \text{ \AA}$ dans les trois cas. De plus l'angle dièdre entre les pyridines est lui aussi réduit, celui-ci varie de $0,0^\circ$ à $2,3^\circ$. Ces deux paramètres sont révélateurs de la délocalisation du radical sur l'ensemble de la structure des unités viologènes. Par ailleurs, dans les trois structures on observe une π -dimérisation intermoléculaire au lieu de la π -dimérisation intramoléculaire espérée. La distance intermoléculaire entre les unités viologènes est de $3,31 \text{ \AA}$ pour les structures du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ et $3,29 \text{ \AA}$ pour le composé $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$. Cette courte distance est accompagnée d'un alignement des unités viologènes qui interagissent ; l'angle de torsion entre ces unités est de 0° et 8° pour les structures du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ obtenues respectivement par diffusion lente d'éther et de toluène dans de l'acétonitrile. Dans le cas du composé $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$, cet angle est de $0,2^\circ$. Cette proximité spatiale permet d'optimiser le

recouvrement orbitalaire nécessaire à la π -dimérisation. La π -dimérisation intermoléculaire forme un assemblage continu dans la structure.

Les différences entre les trois structures sont liées à la conformation des chaînes alkyles espaceurs. Dans la structure du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$, obtenu par diffusion d'éther, deux types de cyclophanes différenciés par la conformation des chaînes alkyles sont présents. Pour l'un d'eux, la chaîne latérale a une conformation *anti* alors que les chaînes alkyles de l'autre cyclophane sont presque *trans* avec un angle dièdre de seulement 64° . Dans la structure du composé $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ obtenu par diffusion de toluène il n'existe qu'un type de cyclophane dont les chaînes alkyles comportent un angle dièdre de 60° et 66° respectivement pour chaque chaîne. Dans le cas de la structure du composé $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ la conformation de la chaîne alkyle est pratiquement inchangée par rapport à la structure du composé $\mathbf{62}^{4+}2\text{PF}_6^-$.

La conformation des chaînes latérales se répercute sur la hauteur des cyclophanes, ainsi la hauteur des cyclophanes réduit est de $5,34 \text{ \AA}$ et $4,70 \text{ \AA}$ pour la structure de $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Et_2O) et $4,75 \text{ \AA}$ et $7,77 \text{ \AA}$ respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (PhMe) et $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (Tableau III-2). La largeur des cyclophanes varie très peu comparativement aux structures à l'état oxydé : elles sont de $10,06 \text{ \AA}$ et $9,95 \text{ \AA}$ pour la structure de $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}4\text{PF}_6^-$ (Et_2O) et $10,02 \text{ \AA}$ et $10,23 \text{ \AA}$ respectivement pour les composés $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$ (PhMe) et $\mathbf{62}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$.

Structure	Hauteur (\AA)	Largeur (\AA)
$\mathbf{61}^{4+} 4\text{PF}_6^-$	5,98	9,67
$\mathbf{62}^{4+} 4\text{PF}_6^-$	7,97	9,86
$\mathbf{65}^{4+} 4\text{PF}_6^-$	6,15	10,43
$\mathbf{61}^{2(+\bullet)} 2\text{PF}_6^-$ (Et_2O)	5,43 et 4,70	10,06 et 9,95
$\mathbf{61}^{2(+\bullet)} 2\text{PF}_6^-$ (PhMe)	4,75	10,02
$\mathbf{62}^{2(+\bullet)} 2\text{PF}_6^-$	7,77	10,23

Tableau III-2 : Dimensions des cyclophanes à l'état cristallin

Ces dimensions suggèrent la possibilité de propriétés d'inclusions pour les cyclophanes aussi bien à l'état oxydé que réduit. L'étude de la formation de complexes d'inclusions avec différentes molécules hôtes a donc été effectuée.

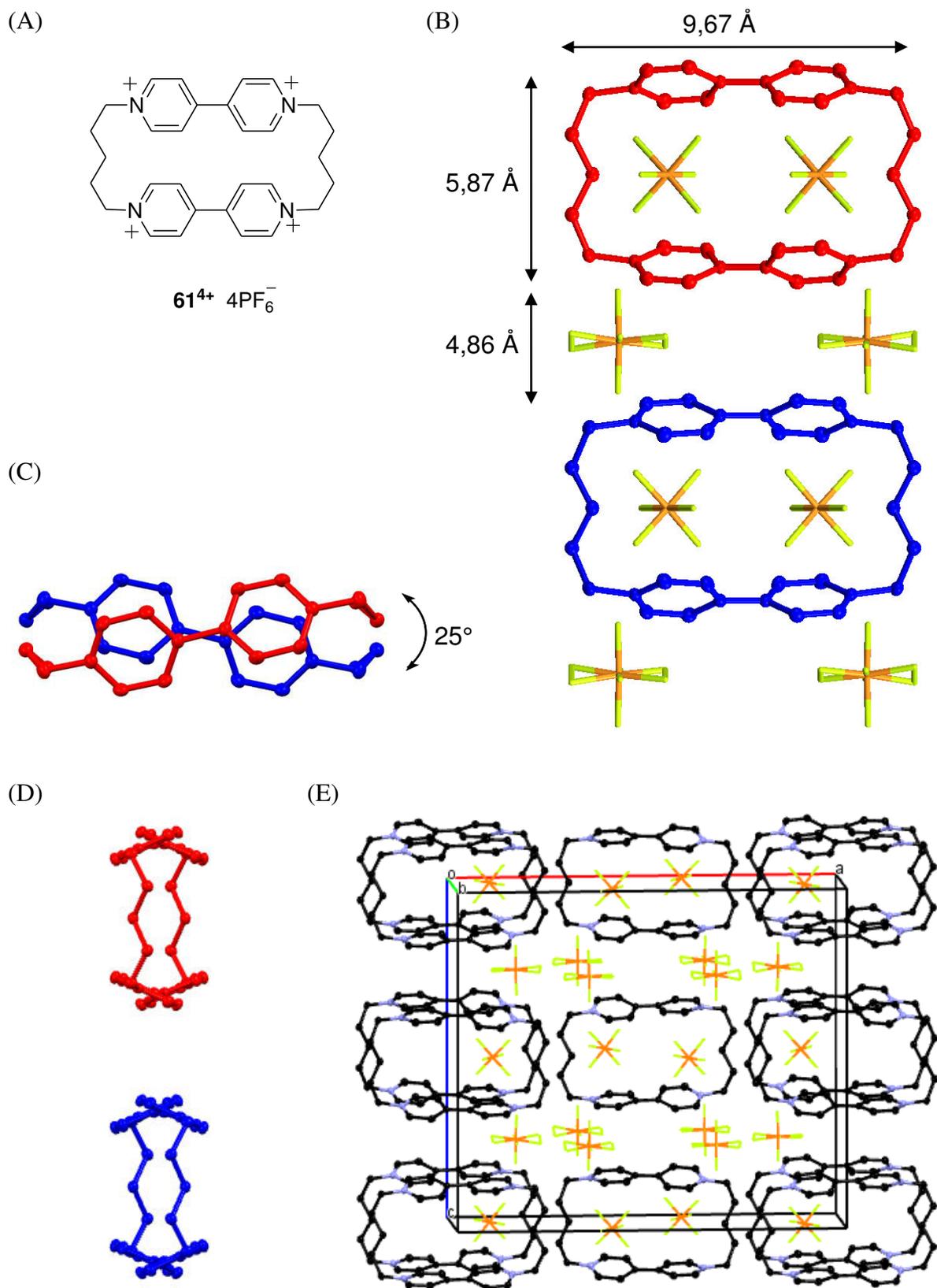


Figure III-16 : (A) Structure du composé $61^{4+}4PF_6^-$; (B) structure cristalline suivant l'axe b ; (C) structure cristalline suivant l'axe c ; (D) structure cristalline suivant l'axe a ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis).

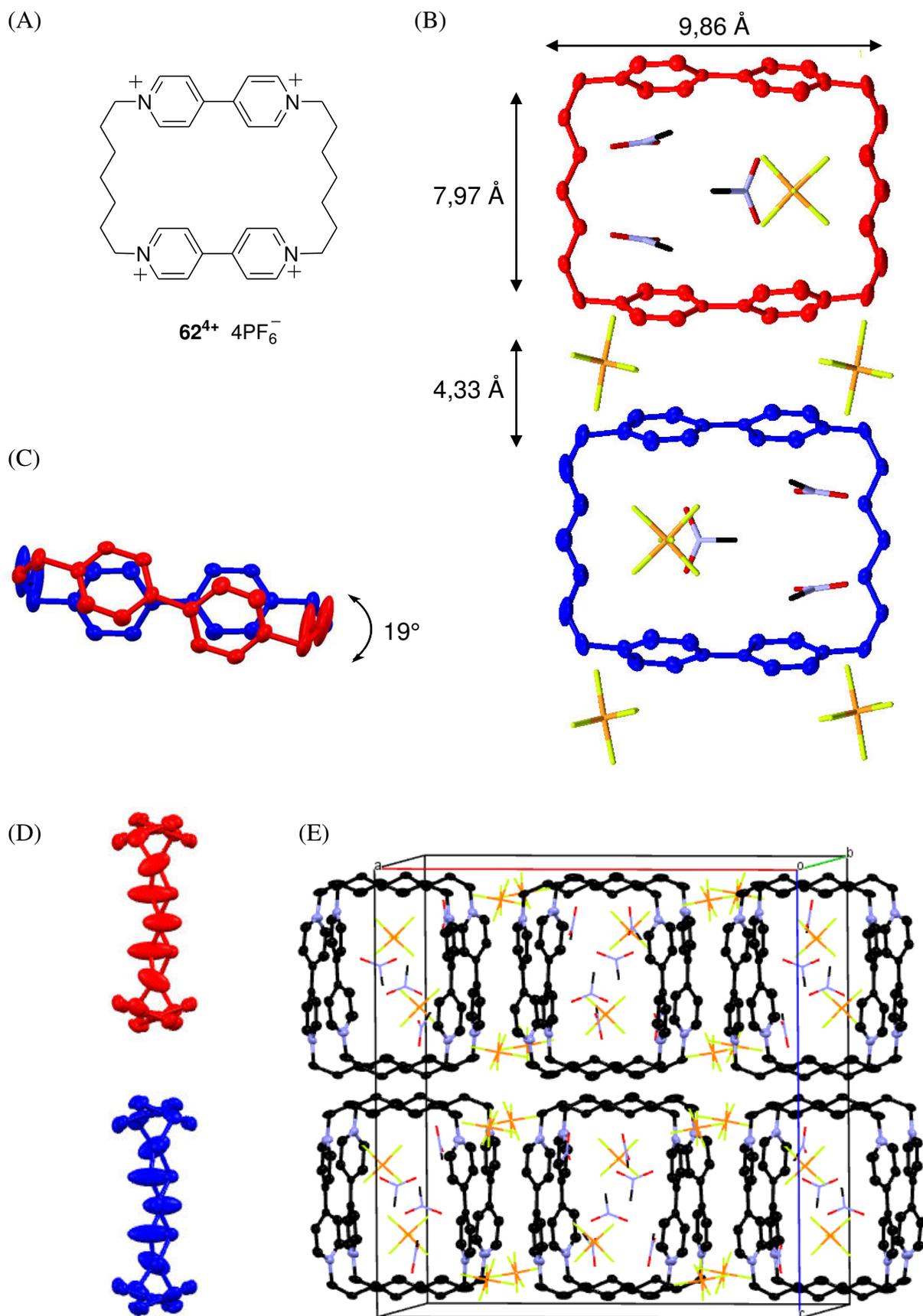


Figure III-17 : (A) Structure du composé $62^{4+}4PF_6^-$; (B) structure cristalline suivant l'axe b ; (C) structure cristalline suivant l'axe a ; (D) structure cristalline suivant l'axe c ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).

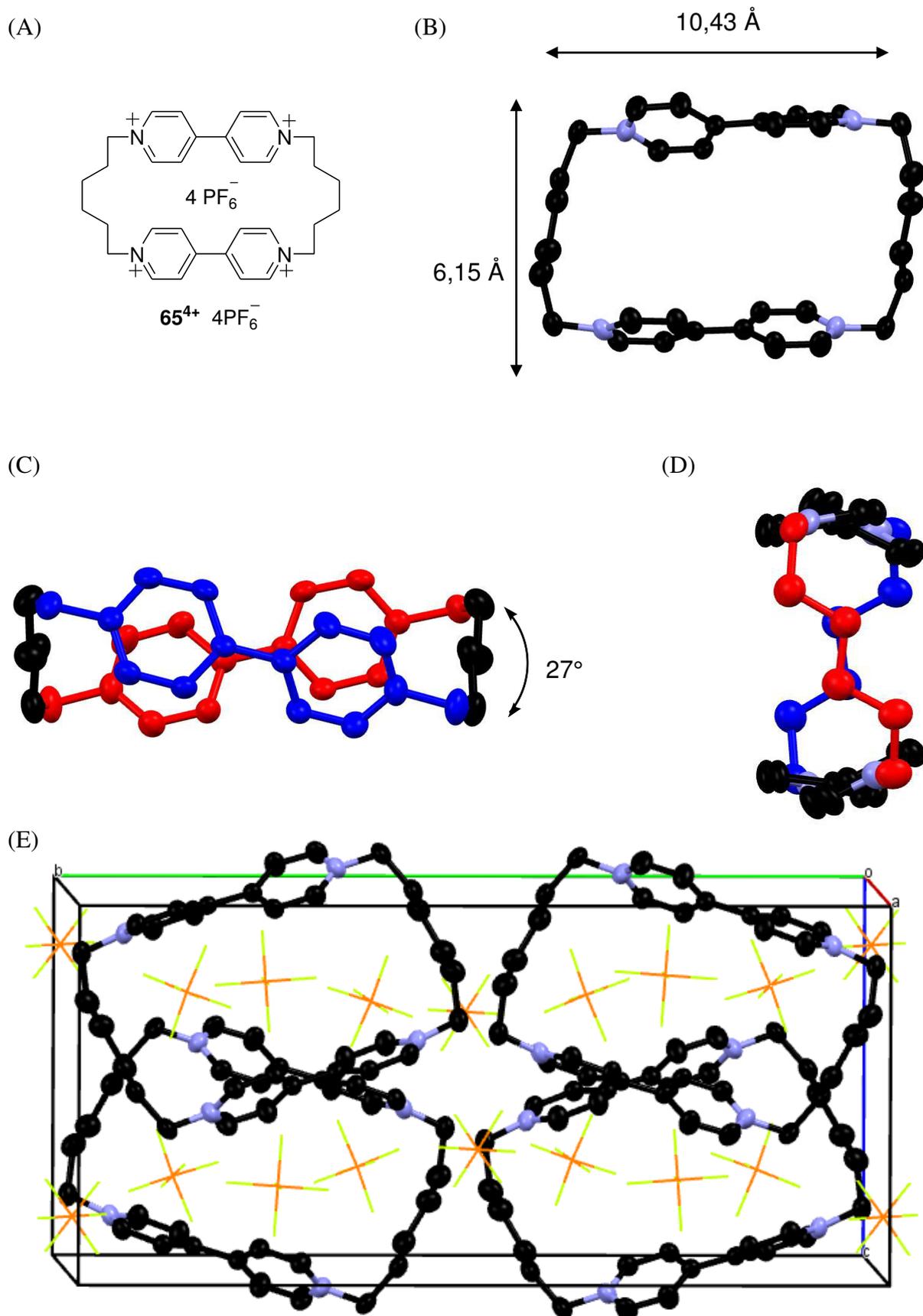


Figure III-18 : (A) Structure du composé $65^{4+}4PF_6^{-}$; (B) structure cristalline suivant l'axe a ; (C) structure cristalline mettant en évidence l'angle de torsion ; (D) structure cristalline mettant en évidence les chaînes ; (E) représentation de la maille associée ; (B, C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^{-} et les molécules de solvants ont été omis).

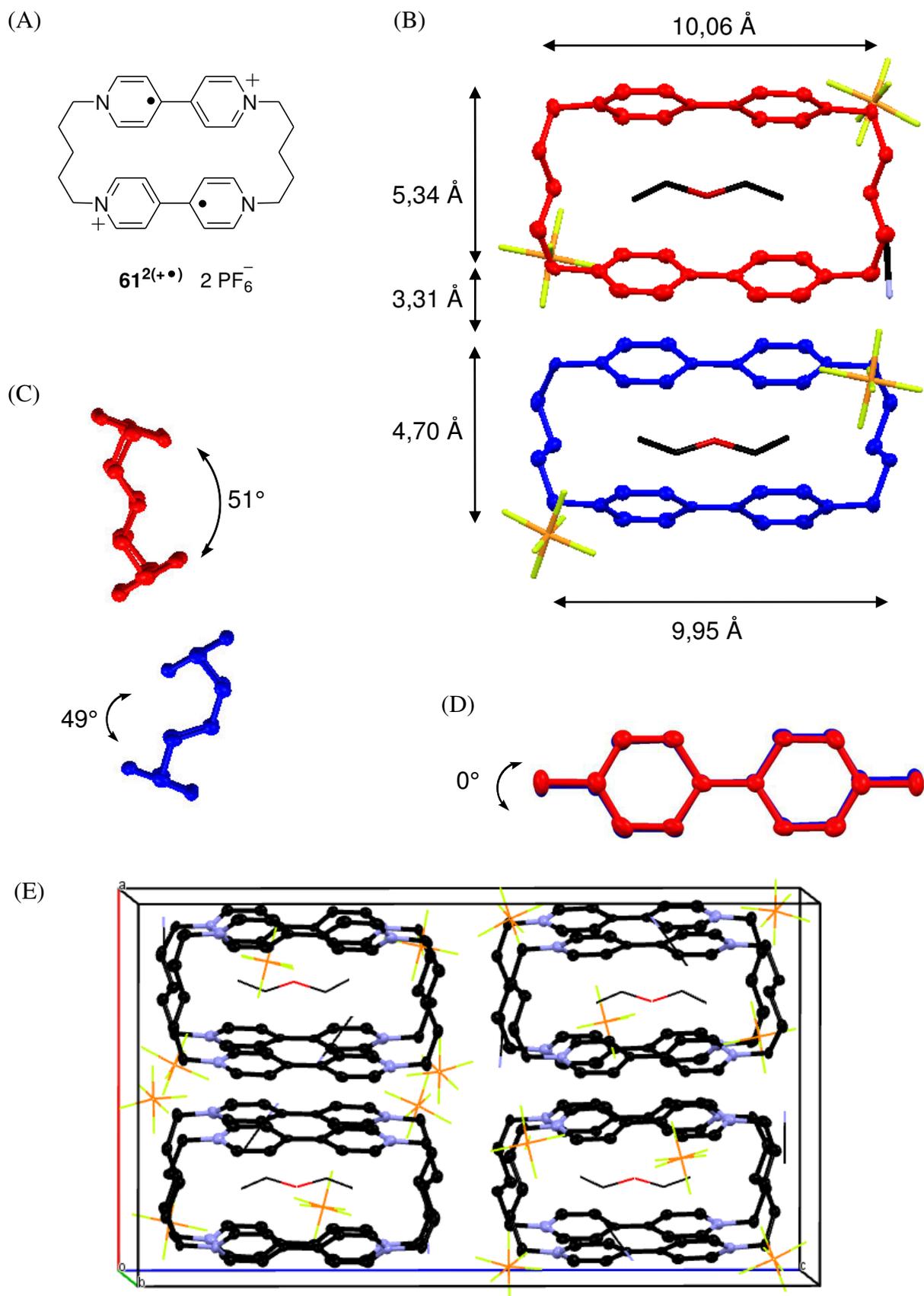


Figure III-19 : (A) Structure du composé $61^{2(+\bullet)} 2 PF_6^-$ obtenue par diffusion d'éther dans l'acétonitrile ; (B) structure cristalline suivant l'axe b ; (C) structure cristalline suivant l'axe c ; (D) structure cristalline suivant l'axe a ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).

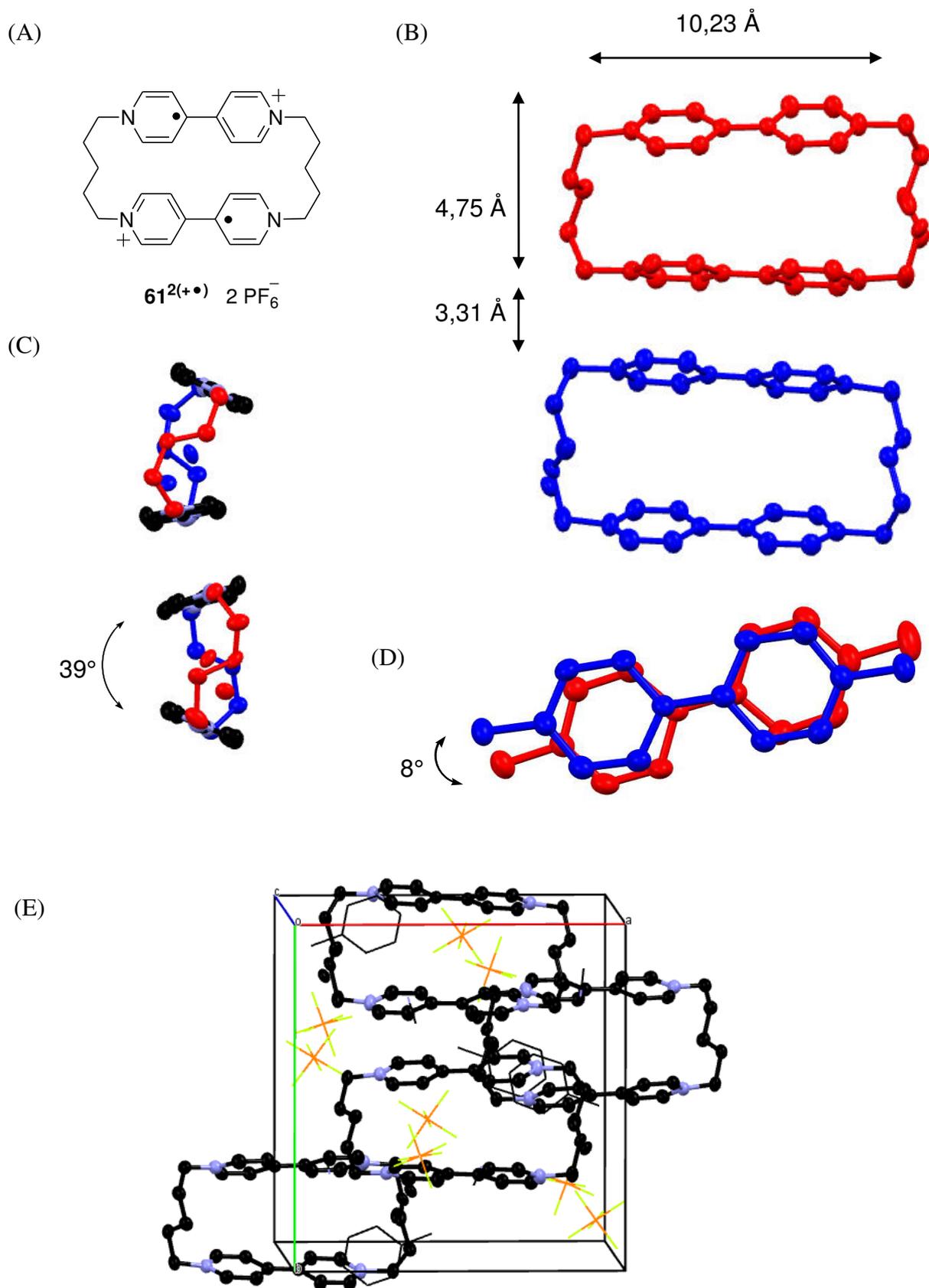


Figure III-20 : (A) Structure du composé $61^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ obtenue par diffusion de toluène dans l'acétonitrile; (B) structure cristalline suivant l'axe c ; (C) structure cristalline suivant l'axe a ; (D) structure cristalline suivant l'axe b ; (E) représentation de la maille associée ; (B, C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).

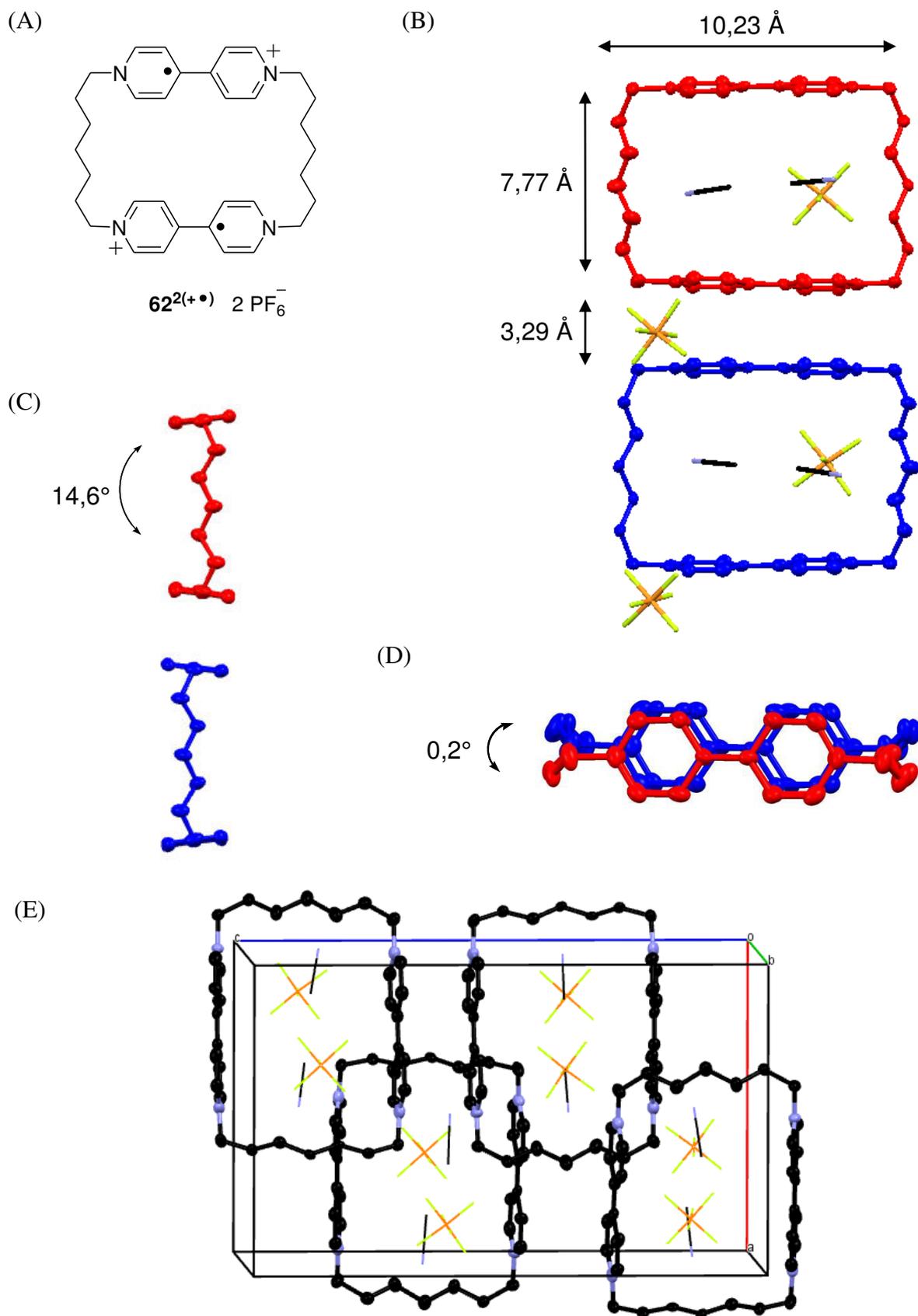
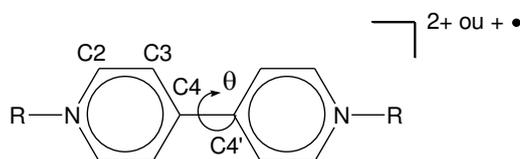


Figure III-21 : (A) Structure du composé $62^{2(+\bullet)}2PF_6^{-}$; (B) structure cristalline suivant l'axe b ; (C) structure cristalline suivant l'axe a ; (D) structure cristalline suivant l'axe c ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^{-} et les molécules de solvants ont été omis).

III-3.2. Structure des complexes d'inclusions

Les cyclophanes à l'état oxydé ont été mis à co-cristalliser avec du tétrathiafulvalène (TTF). Les cyclophanes à l'état diradical dicationique ont été mis à co-cristalliser avec du méthyl viologène radical cation. Aucune structure de complexe d'inclusion n'a pu être obtenue avec les composés $\mathbf{61}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et $\mathbf{61}^{2(+\bullet)}2\text{PF}_6^-$. Notre hypothèse est que la cavité de ce cyclophane est trop petite pour accueillir une molécule invitée.

La structure du complexe d'inclusion formée par le composé $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et le tétrathiafulvalène (Figure III-22) a été obtenue par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution du composé $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ et de tétrathiafulvalène dans de l'acétonitrile.



	Distances interatomiques (Å)				Angle
	C ₂ -N	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₄ '	θ
$\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$	1,334(6)	1,361(6)	1,398(6)	1,489(5)	40,7(5)°
$[\mathbf{62}/\text{TTF}]^{4+}4\text{PF}_6^-$	1,341(5)	1,374(5)	1,393(5)	1,484(5)	27,9(5)°

Tableau III-3 : Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes des composés $\mathbf{62}^{4+}4\text{PF}_6^-$ (à titre de rappel) et du complexe $[\mathbf{62}/\text{TTF}]^{4+}4\text{PF}_6^-$.

La même structure (Figure III-22) a été obtenue indépendamment à partir de solutions contenant un ou deux équivalents de tétrathiafulvalène. La molécule de tétrathiafulvalène est au centre de la cavité du cyclophane avec un angle de torsion entre les viologènes et le tétrathiafulvalène de 85,5°. La distance entre les viologènes et le tétrathiafulvalène est de 3,81 Å ; cette distance est cohérente avec l'existence d'interactions de type donneur/accepteur entre les deux entités. La structure du cyclophane est très peu affectée par l'inclusion du tétrathiafulvalène ; la conformation des chaînes alkyles espaceur est *anti* et les distances interatomiques des unités viologènes sont identiques à celles relevées pour le cyclophane seul. On peut tout de même constater que certains paramètres sont modifiés afin de s'adapter au mieux à la molécule invitée. L'angle dièdre entre les unités pyridines des viologènes n'est plus que de 27,9° au lieu de 40,7° dans la structure du cyclophane seul. De plus les dimensions de la cavité sont légèrement modifiées, dans ce cas le cyclophane est de 7,62 Å de haut sur 11,36 Å de large (Tableau III-2).

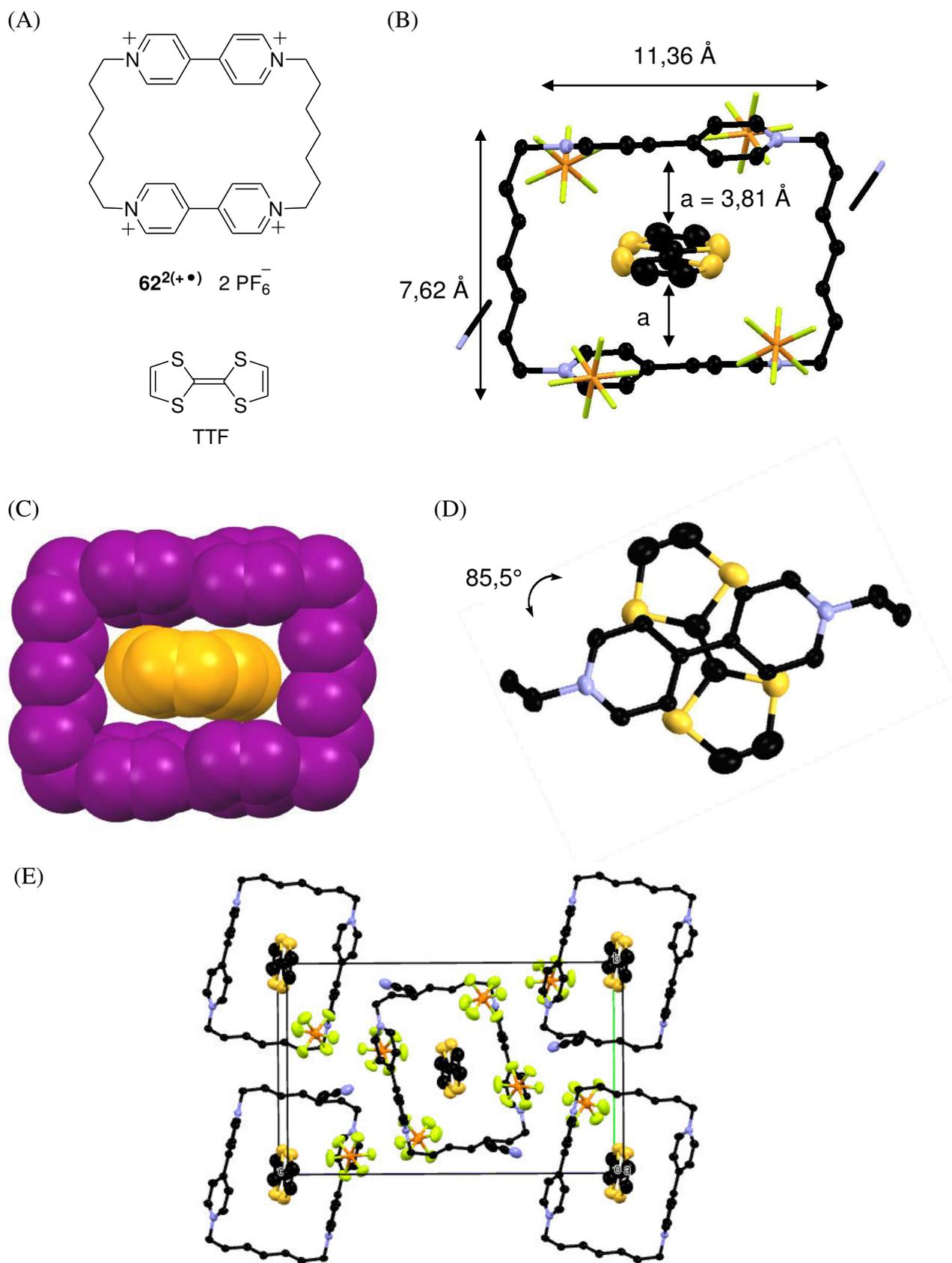
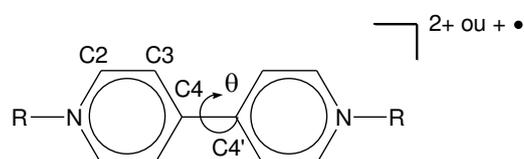


Figure III-22 : (A) Structure des composés $62^{4+}4PF_6^-$ et TTF ; (B) structure cristalline du complexe $[62/TTF]^{4+}4PF_6^-$ suivant l'axe a ; (C) représentation « space filling » du complexe ; (D) structure cristalline suivant l'axe c ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).

La structure du méthyl viologène (MV) inclus dans la cavité du composé **62** (Figure III-23) a été obtenue par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution de composé **62**⁴⁺4PF₆ et de méthyl viologène hexafluorophosphate réduit avec du zinc et filtré dans de l'acétonitrile. La structure présente deux méthyles viologènes pour un cyclophane et cinq contre-ions hexafluorophosphates correspondant à cinq charges positives pour quatre unités viologènes ; il s'agit donc d'une structure à valence mixte du complexe [62/MV₂]^{3(+•)2+}. Cette structure a été obtenue indépendamment à partir de solutions contenant un ou deux équivalents de méthyl viologène. Les unités viologènes forment un empilement continu dans lequel coexistent deux types de méthyles viologènes distincts, l'un à l'intérieur de la cavité du cyclophane (MV_{in}) et l'autre à l'extérieur (MV_{out}).



Structure	Sous-unités bipyridines des composés	Distances interatomiques (Å)				Angle
		C ₂ -N	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C _{4'}	θ
[62/MV ₂] ^{3(+•)2+}	62	1,357(3)	1,368(3)	1,417(2)	1,442(3)	4,6°
	MV _{in}	1,357(4)	1,359(4)	1,419(3)	1,434(6)	0°
	MV _{out}	1,354(3)	1,376(3)	1,414(3)	1,457(6)	9°

Tableau III-4 : Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes du complexe [62/MV₂]^{3(+•)2+}.

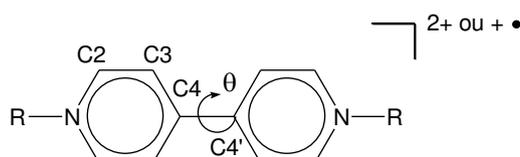
Les unités viologènes sont séparées par des distances interplanaires très courtes de 3,24 Å à l'intérieur de la cavité et 3,18 Å à l'extérieur de la cavité avec un angle de torsion continu de 60°. Des distances aussi courtes inférieures au rayon de van der Waals impliquent une forte communication entre les unités. La charge excédentaire est donc délocalisée sur les quatre unités viologènes présentes dans la structure. L'analyse détaillée des distances interatomiques et de l'angle dièdre des unités viologènes tend à montrer que la charge excédentaire est partiellement localisée sur le méthyl viologène situé à l'extérieur de la cavité. En effet le viologène MV_{out} est celui dont la distance C₄-C_{4'} est la plus importante avec 1,457 Å et dont l'angle dièdre est le plus important avec 9°. Ces valeurs restent néanmoins inférieures à celles observées pour un viologène à l'état oxydé (cf : Tableau III-1). D'autre part, la localisation partielle plus importante sur ce viologène peut s'expliquer par le degré de liberté conformationnelle plus important de celui-ci par rapport aux autres unités viologènes.

Une autre particularité remarquable de cette structure est que contrairement aux structures des composés $62^{4+}4PF_6^-$, $62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ et du complexe $[62/TTF]^{4+}4PF_6^-$, les chaînes alkyles n'ont pas une conformation *anti*. Le changement de conformation démontre que la cavité du cyclophane s'adapte pour interagir avec la molécule invitée. La hauteur du cyclophane est donc réduite à 6,48 Å soit 17% plus petite que la hauteur mesurée pour le composé $62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$. La contraction du cyclophane permet au méthyl viologène invitée d'être à équidistance des unités viologènes du cyclophane et donc d'interagir avec les deux.

Sous-unité viologène des composés	Hauteur (Å)	Largeur (Å)
$62^{4+}4PF_6^-$	7,97	9,86
$62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$	7,77	10,23
$[62/TTF]^{4+}4PF_6^-$	7,62	11,36
$[62/MV_2]^{3(+\bullet)2+}5PF_6^-$	6,48	12,68

Tableau III-5 : Dimensions des cyclophanes dans les complexes d'inclusion

Au cours des tentatives de cristallisation du composé $61^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ avec du méthyl viologène à l'état de radical cation, la structure du méthyl viologène à valence mixte $[MV_2]^{\bullet 3+}3PF_6^-$ a été obtenue (Figure III-24). Une structure similaire a déjà été publiée par le laboratoire de Pasquier²⁴ pour le méthyl viologène à valence mixte avec des contre-ions tétrafluoroborates.



Structure	Sous-unités bipyridines des composés	Distances interatomiques (Å)				Angle
		C ₂ -N	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C _{4'}	θ
$[MV_2]^{\bullet 3+}3PF_6^-$	MV ²⁺	1,347(2)	1,376(2)	1,402(2)	1,471(3)	0°
	MV ^{+•}	1,362(2)	1,357(3)	1,4251(19)	1,438(5)	10°
$[MV_2]^{\bullet 3+}3BF_4^-$	MV ²⁺	1,34	1,37	1,39	1,47	7,5°
	MV ^{+•}	1,36	1,35	1,44	1,40	0°

Tableau III-6 : Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes du complexe $[MV_2]^{\bullet 3+}3PF_6^-$ et du complexe $[MV_2]^{\bullet 3+}3BF_4^-$.²⁴

Bien que les deux structures soient particulièrement similaires, on peut noter que la structure avec des contre-ions hexafluorophosphates est plus régulière. En effet les viologènes sont parfaitement alignés et coplanaires ce qui n'est pas le cas dans la structure avec des contre-ions tétrafluoroborates. On peut donc en conclure que les ions hexafluorophosphates contribuent à l'organisation de la structure.

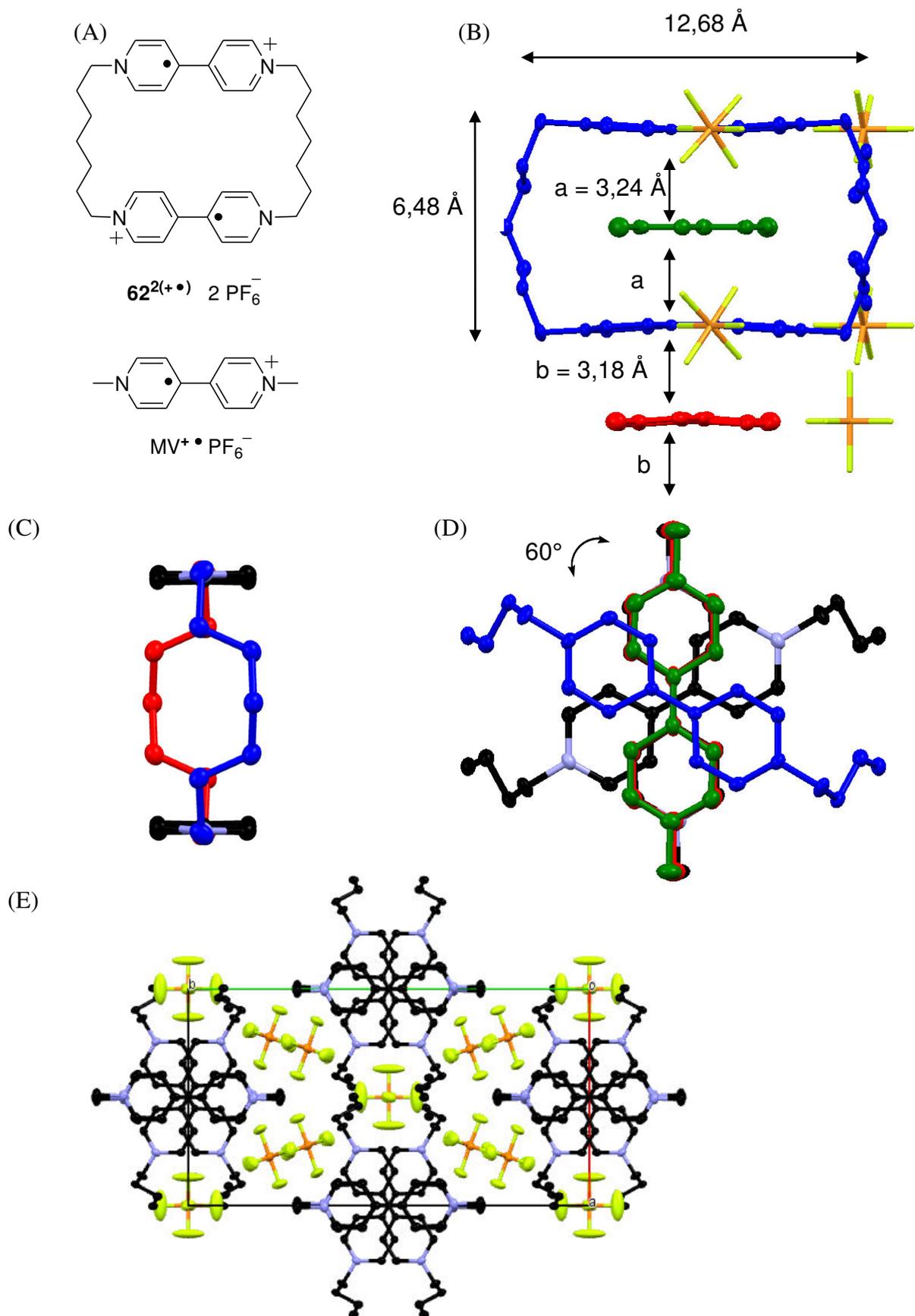


Figure III-23 : (A) Structures des composés $62^{2(+\bullet)}$ $2PF_6^-$ et $MV^{+\bullet}$ PF_6^- ; (B) structure cristalline du complexe $[62/MV_2]^{3(+\bullet)2+}$ $5PF_6^-$ suivant l'axe b ; (C) structure cristalline suivant l'axe a (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les méthyle viologènes ont été omis) ; (D) structure cristalline suivant l'axe c (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis) ; (E) représentation de la maille associée.

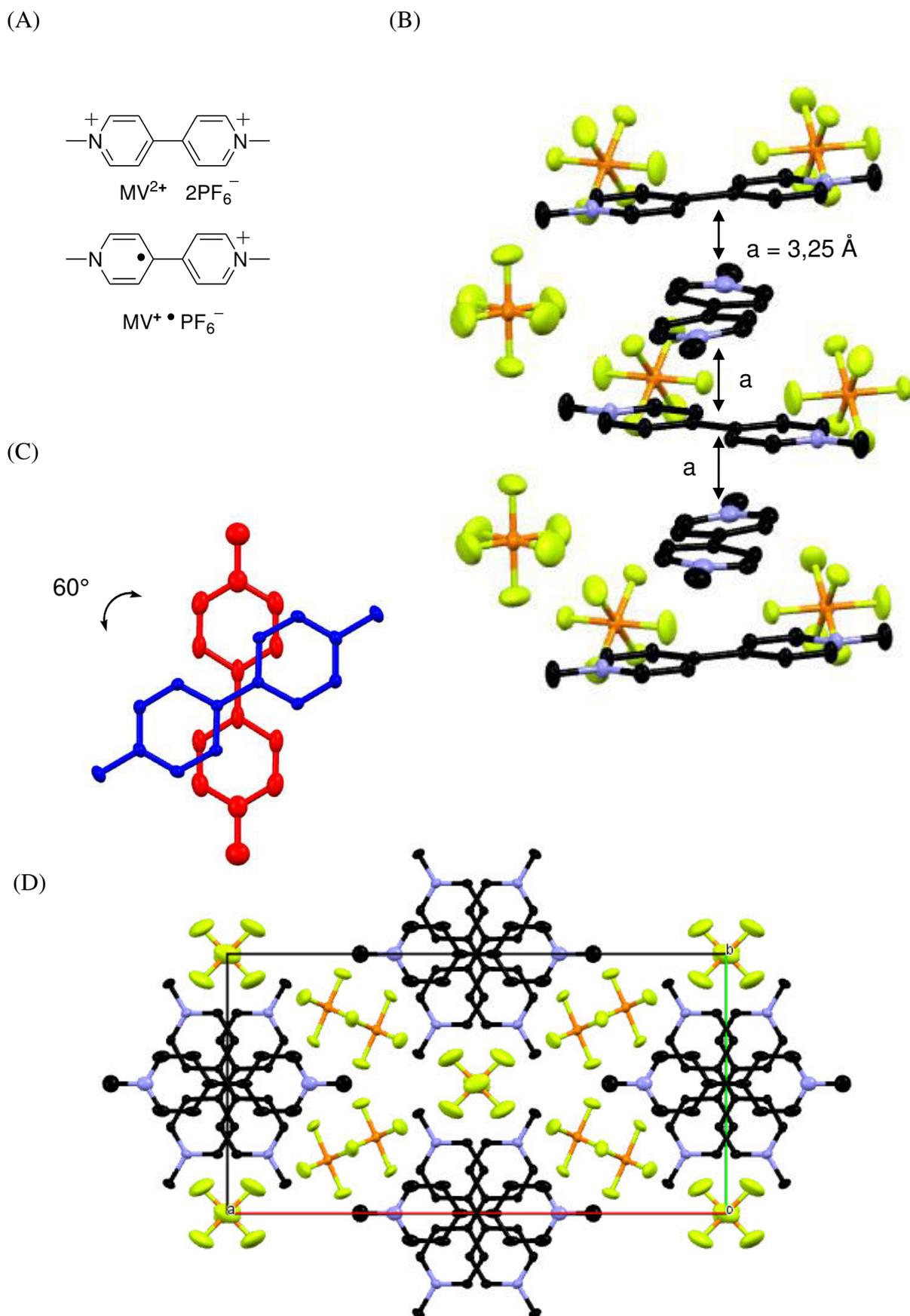


Figure III-24 : (A) Structure du méthyle viologène à valence mixte $[MV_2]^{3+}$; (B) structure cristalline du complexe $[MV_2]^{3+} 3PF_6^-$ suivant l'axe c ; (C) structure cristalline suivant l'axe a (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis) ; (D) représentation de la maille associée.

III-4. Études en solution des bis-viologènes cycliques

La caractérisation par électrochimie et spectroscopie UV-visible-proche infrarouge des dérivés de viologènes permet de mettre en évidence la formation de π -dimères intramoléculaire et intermoléculaire. Les composés 62^{4+} et 65^{4+} ont été étudiés par ces deux méthodes.

III-4.1. Comportement des bis-viologènes en solution

L'ensemble des caractérisations électrochimiques et spectroélectrochimiques a été réalisé par le professeur Corinne Boudon et le professeur Laurent Ruhlmann, du laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide (UMR 7177). Les résultats préliminaires sont présentés ci-dessous. La caractérisation du composé 61^{4+} n'a pas encore été effectuée.

Électrochimie

Dans un premier temps les composés $62^{4+}4Cl^-$ et $65^{4+}4Cl^-$ ont été étudiés dans l'eau par électrochimie, ce solvant est connu pour favoriser la formation de π -dimère.²⁶ Des contre ions chlorures ont été utilisés pour favoriser la solubilité dans l'eau. Les sels de chlore des deux cyclophanes ont été obtenus par précipitation à partir des sels d'hexafluorophosphate dans l'acétonitrile en présence de chlorure de tétrabutyl ammonium.

La voltampérométrie cyclique du composé $62^{4+}4Cl^-$ (Figure III-25) montre deux réductions consécutives à -0,62 V et -0,90 V (vs AgCl/Ag), correspondant chacune à deux électrons. Le pic à -0,62 V peut être attribué à la formation du diradical dication et le pic à 0,90 V peut être attribué à la formation de l'espèce neutre totalement réduite. Le processus de réoxydation montre deux pics anodiques à de -0,52 V et -0,70 V. La forme des pics de réoxydation est symptomatique d'une forte adsorption du composé à l'électrode.

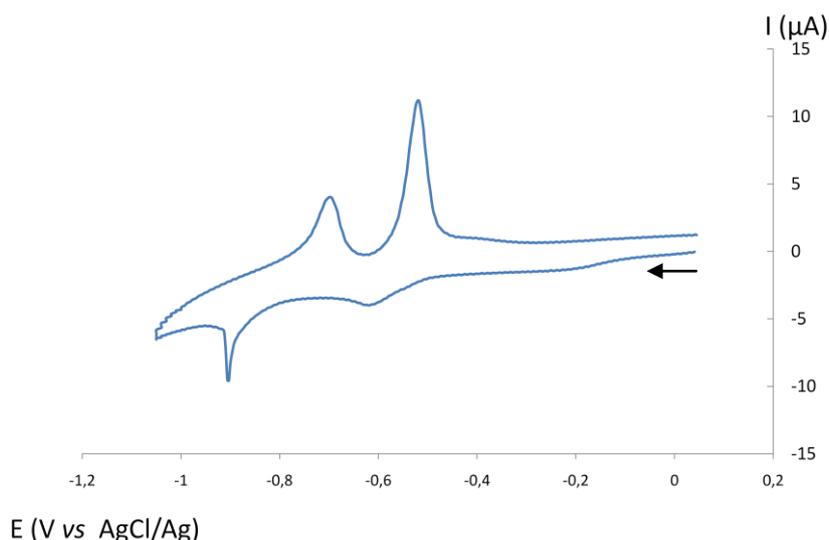


Figure III-25 : Voltampérogramme cyclique du composé $62^{4+}4Cl^{-}$ à $2,0 \times 10^{-4}$ M dans H_2O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en platine).

La voltampérométrie cyclique du composé $65^{4+}4Cl^{-}$ dans l'eau (Figure III-26) montre deux réductions consécutives avec à $-0,52 \text{ V}$ et $-0,88 \text{ V}$ (vs AgCl/Ag), correspondant chacune au transfert de deux électrons. Le pic à $-0,52 \text{ V}$ peut être attribué à la formation du diradical dication et le pic à $-0,88 \text{ V}$ peut être attribué à la formation de l'espèce neutre totalement réduite. Le processus de réoxydation montre deux pics anodiques à $-0,57 \text{ V}$ et $-0,76 \text{ V}$. La forme des pics de réoxydation est à nouveau symptomatique d'une adsorption du composé à l'électrode. On notera que la première réduction seule (en rouge sur la Figure III-26) est réversible avec un ΔE_p de 59 mV, le potentiel d'équilibre est égal à $-0,55 \text{ V}$.

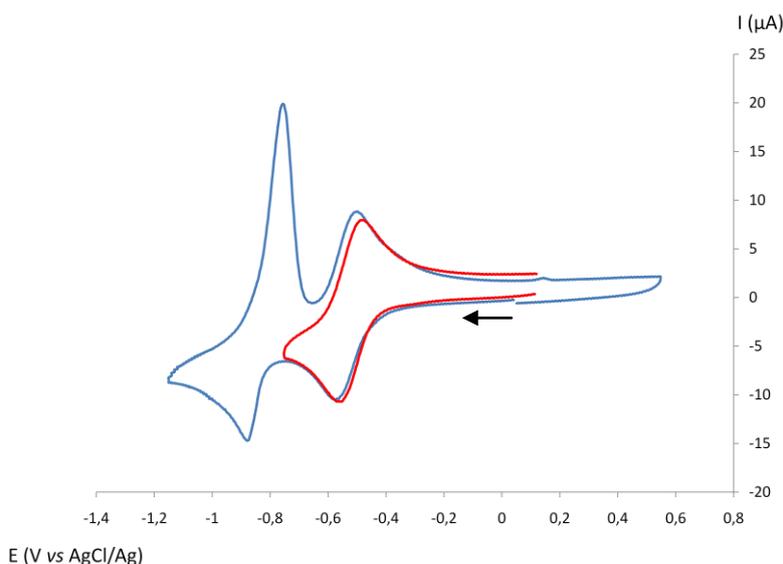


Figure III-26 : Voltampérogramme cyclique du composé $65^{4+}4Cl^{-}$ à $5,8 \times 10^{-4}$ M dans H_2O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

La voltampérométrie cyclique du composé $65^{4+}4PF_6^-$ dans l'acétonitrile (Figure III-27) a aussi été réalisée afin de mettre en évidence l'influence du solvant sur la π -dimérisation du composé. Le voltampérogramme montre deux réductions consécutives à deux électrons chacune. Ces réductions sont réversibles avec un ΔE_p^1 de 66 mV pour le premier processus de réduction et un ΔE_p^2 de 83 mV pour le deuxième. La première réduction dont le potentiel de demi vague E_{red1}^0 est de -0,28 V (vs AgCl/Ag) peut être attribuée à la formation du diradical dication. La deuxième réduction dont le potentiel de demi vague (E_{red2}^0) est de -0,74 V (vs AgCl/Ag) peut être attribuée à la formation de l'espèce neutre totalement réduite.

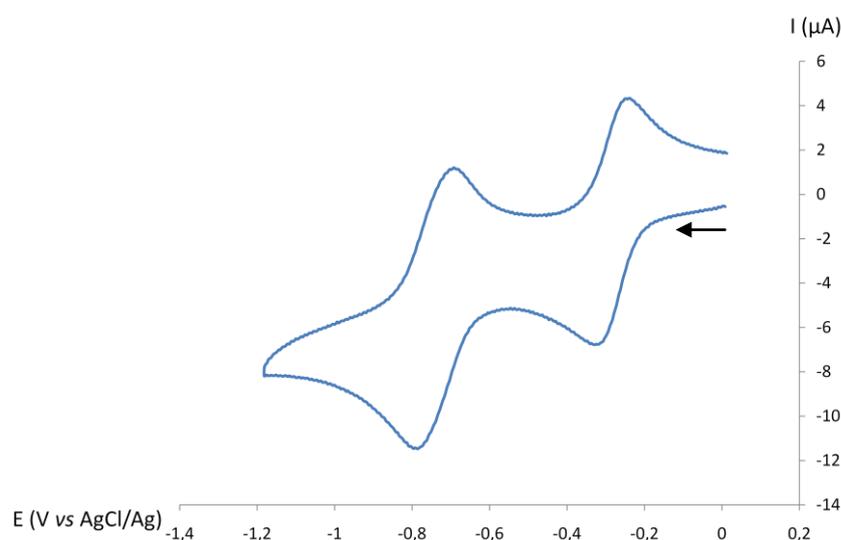


Figure III-27 : Voltampérogramme cyclique du composé $65^{4+}4PF_6^-$ à $3,5 \times 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile en présence de TBAPF₆ à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux).

Les potentiels mesurés pour les cyclophanes sont tous plus anodique que celui du méthyl viologène utilisé comme référence (Tableau III-7 et Tableau III-8). Ces modifications des potentiels peuvent refléter un processus de π -dimérisation. Néanmoins le déplacement des potentiels dû à la π -dimérisation s'accompagne d'une diminution de la valeur de ΔE_p , et ce paramètre est difficilement observable à cause de l'adsorption des composés. Cette hypothèse pourra donc être confirmée ou infirmée par l'étude par spectroscopie UV-visible-proche infrarouge des cyclophanes à l'état de diradical dication.

Composé	Potentiels (V vs AgCl/Ag)				ΔE_p (V)	
	E_{pc}^1	E_{pc}^2	E_{pa}^1	E_{pa}^2	ΔE_p^1	ΔE_p^2
$62^{4+}4Cl^-$	-0,62 ^a	-0,90 ^a	-0,52 ^a	-0,70 ^a	0,10 ^a	0,20 ^a
$65^{4+}4Cl^-$	-0,52 ^b	-0,88 ^b	-0,57 ^b	-0,76 ^b	0,05 ^b	0,12 ^b
$MV^{2+}2Cl^-$ †	-0,67	-1,02	-0,61	-0,96	0,06	0,06

Tableau III-7 : Potentiels mesurés par voltampérométrie cyclique des composés $62^{4+}4Cl^-$, $65^{4+}4Cl^-$, et du dichlorure de méthyl viologène ($MV^{2+}2Cl^-$) dans l'eau en présence de KCl 0,1 M, ^aélectrode de travail en carbone en platine, ^bélectrode de travail en carbone vitreux.

Composé	Potentiels (V vs AgCl/Ag)	
	E_{Red1}^0	E_{Red2}^0
$65^{4+}4PF_6^-$	-0,28	-0,74
$MV^{2+}2PF_6^-$	-0,40	-0,82

Tableau III-8 : Potentiels mesurés par voltampérométrie cyclique des composés $65^{4+}4PF_6^-$ en présence de TBAPF₆ à 0,1 M, électrode de travail en carbone vitreux, et du bis-hexafluorophosphate de méthyl viologène ($MV^{2+}2PF_6^-$) dans l'acétonitrile.¹⁰¹

† D'après le Voltampérogramme de $MV^{2+}2Cl^-$ à 5×10^{-4} M dans H₂O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage 0,1 V.s⁻¹, électrode de travail en platine).

Spectroélectrochimie

Les mesures d'absorption UV-visible proche infrarouge ont été réalisées à une concentration en cyclophane de 2×10^{-4} M afin d'éviter l'observation d'interactions intermoléculaires. Le spectre du méthyl viologène radical cation (Figure III-28) a été mesuré à 4×10^{-4} M, c'est-à-dire à la concentration équivalente en unités viologènes. Dans ces conditions le spectre du méthyl viologène après réduction à un électron ne montre pas d'absorption au-delà de 800 nm habituellement observée pour les π -dimères.³¹ On peut donc en conclure que les interactions que l'on pourra observer à cette concentration en unités viologènes seront intramoléculaires.

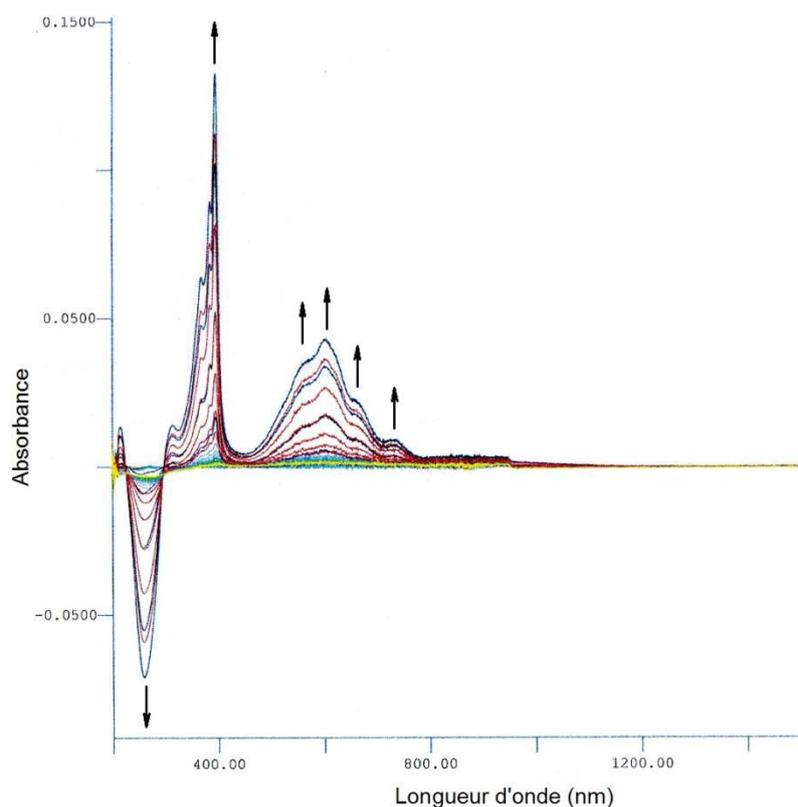


Figure III-28 : Spectre différentiel UV-visible-proche infrarouge enregisté au cours de la réduction à un électron du $MV^{2+}2Cl^-$ à 4×10^{-4} M dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$)

Le spectre d'absorption UV-visible-proche infrarouge du composé $62^{4+}4Cl^-$, enregistré dans l'eau, au cours de la réduction à deux électrons (un par unité viologène) est représenté dans la Figure III-29. Le composé $62^{4+}4Cl^-$ montre une bande d'absorption intense à 262 nm caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ des viologènes à l'état oxydé. Au cours de la réduction à deux électrons, la bande d'absorption initiale à 262 nm décroît et de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 370 et 387 nm et 550 et 601 nm. Ces bandes d'absorption peuvent être attribuées au diradical dication $62^{2(+\bullet)}$. L'absence de bande d'absorption au-delà de 800 nm indique l'absence de π -dimérisation intramoléculaire. Le spectre enregistré après réoxydation électrochimique à deux électrons est identique au spectre initial, ce qui montre la réversibilité de la réduction.

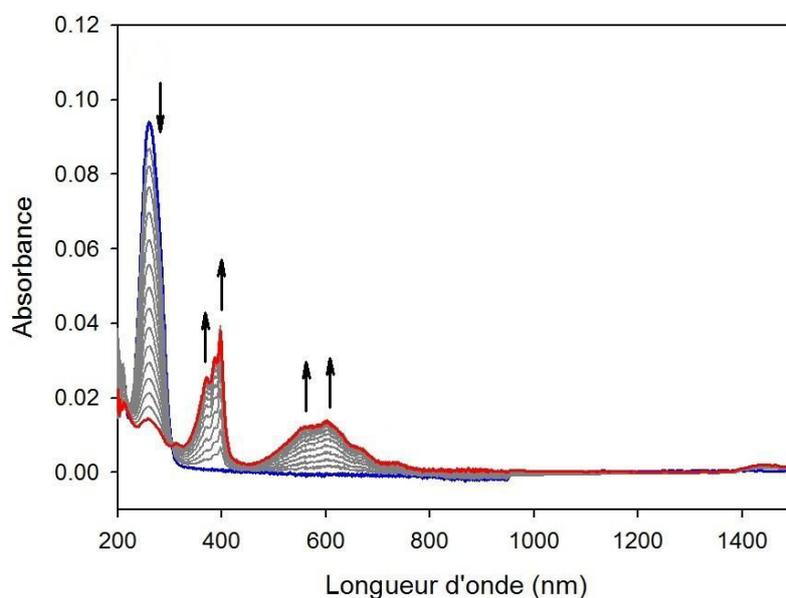


Figure III-29 : Spectre UV-visible-proche infrarouge au cours de la réduction à deux électrons du composé $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} M dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$)

Le spectre d'absorption UV-visible-proche infrarouge du composé $65^{4+}4Cl^-$, dans l'eau, enregistré au cours de la réduction à deux électrons est représenté dans la Figure III-30. Le composé $65^{4+}4Cl^-$ montre une bande d'absorption intense à 262 nm caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ des viologènes à l'état oxydé. Au cours de la réduction à deux électrons la bande d'absorption initiale à 262 nm décroît et de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 372 nm, 549 nm et une bande large centrée à 878 nm. Les bandes d'absorption à 372 nm et 549 nm peuvent être attribuées au diradical dication $65^{2(+\bullet)}$. La bande d'absorption large

centrée autour de 878 nm peut être attribuée à la formation de π -dimère. L'absence de π -dimérisation pour le composé $62^{2(+\bullet)}$ et le méthyl viologène à la même concentration en unité viologène indique que la π -dimérisation observée pour la composé $65^{2(+\bullet)}$ est intramoléculaire. Le spectre enregistré après réoxydation électrochimique à deux électrons est identique au spectre initial, ce qui montre la réversibilité de la réduction.

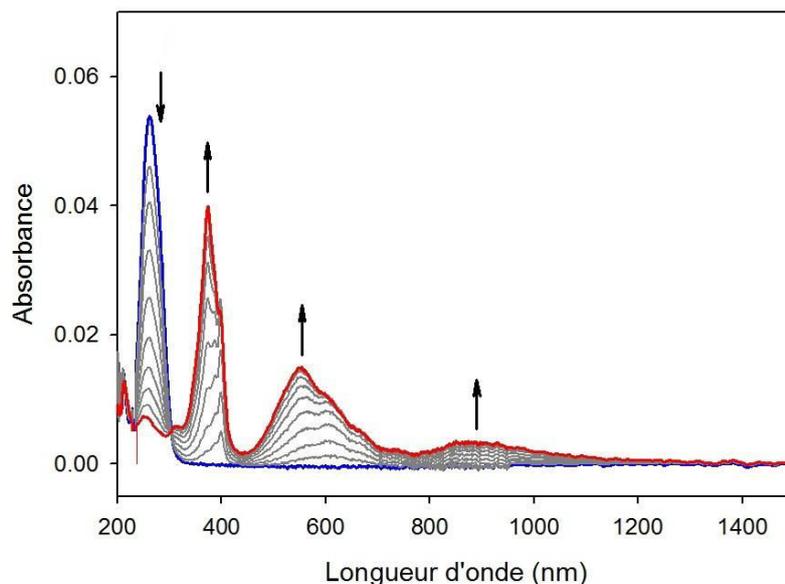


Figure III-30 : Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons du composé $65^{4+}4Cl^{-}$ à 2×10^{-4} M dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$).

A titre de comparaison, pour évaluer la force de l'interaction de π -dimérisation intramoléculaire du composé $65^{2(+\bullet)}$ son spectre d'absorption a été enregistré dans l'acétonitrile. A l'état oxydé le spectre est comparable à celui mesuré dans l'eau avec une bande d'absorption à 260 nm. Le spectre d'absorption du composé $65^{4+}4PF_6^{-}$ dans l'acétonitrile enregistré au cours de la réduction à deux électrons est représenté Figure III-31. Les bandes d'absorption pouvant être attribuées au diradical dication $65^{2(+\bullet)}2PF_6^{-}$ se forment à 370 nm et 568 nm au cours de la réduction à deux électrons (un par unité viologène) du composé. L'absence de bande d'absorption au-delà de 800 nm indique l'absence de π -dimérisation.

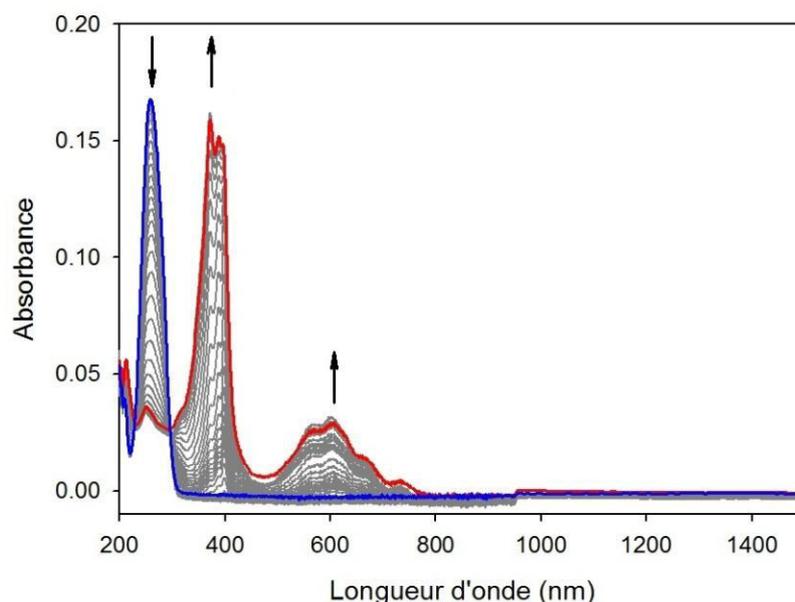


Figure III-31 : Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons du composé $65^{4+}4PF_6^-$ à 2×10^{-4} M dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de TBAPF₆, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$).

La présence d'interaction de π -dimérisation intramoléculaire dans l'eau pour le composé $65^{2(+\bullet)}$ et son absence pour le composé $62^{2(+\bullet)}$ peut être interprétée d'après deux hypothèses. La première hypothèse est que les espaceurs heptyles imposent une distance trop importante entre les unités viologènes pour permettre des interactions intramoléculaires. Notre seconde hypothèse est que le changement conformationnel de l'espaceur pour permettre la π -dimérisation est soumis à un effet pair/impair ; c'est-à-dire que les espaceurs comportant un nombre pair de carbones favorisent la π -dimérisation alors que les espaceurs impairs la défavorisent. L'analyse électrochimique et par spectroscopie UV-visible-proche infrarouge du composé $61^{4+}4Cl^-$ permettra de déterminer laquelle de ces hypothèses se vérifie. La formation de π -dimère intramoléculaire pour le composé $65^{2(+\bullet)}$ dans l'eau indique que les caractéristiques structurales du composé favorisent l'interaction des unités viologènes et permettent un mouvement moléculaire de contraction et d'extension. Ce constat doit malgré tout être modéré par la dépendance au solvant observé pour l'interaction. L'analyse du composé $65^{2(+\bullet)}$ dans l'eau par RPE permettra de déterminer sa constante de π -dimérisation intramoléculaire.

III-4.2. Propriétés d'inclusion des bis-viologènes cycliques en solution

L'étude par électrochimie et spectroélectrochimie du cyclophane $62^{4+}4Cl^-$ en présence de méthyl viologène a pour objectif de déterminer les propriétés d'inclusion en solution. Ces méthodes d'analyse peuvent aussi mettre en évidence l'éventuelle formation de complexe à valence mixte en solution comme c'est le cas dans la structure cristalline du complexe $[62/MV_2]^{(3+\bullet)2+} 5PF_6^-$.

La voltampérométrie cyclique du composé $62^{4+} 4Cl^-$ en présence d'un équivalent de chlorure de méthyl viologène dans l'eau montre deux réductions consécutives dont la forme des pics est symptomatique d'une très forte adsorption à l'électrode. La première réduction (Figure III-32), pour laquelle l'adsorption est moins importante, présente un épaulement au cours de la réduction et au cours de la réoxydation. Le potentiel du pic cathodique E_{pc}^1 est de -0,55 V et le potentiel de l'épaulement E_{pc}^2 est de -0,66 V (vs AgCl/Ag). Les pics anodiques au cours de la réoxydation E_{pa}^1 et E_{pa}^2 ont respectivement un potentiel de -0,59 V et de -0,62 V. L'ensemble de cette première réduction correspond au transfert de trois électrons, et l'intensité du courant de l'épaulement augmente avec la quantité de méthyl viologène présent. Cette réduction à -0,55 V peut donc être attribuée à la formation de l'espèce diradical dicationique du composé $62^{2(+\bullet)}$ et l'épaulement à 0,66 V à la formation du radical cation du méthyl viologène.

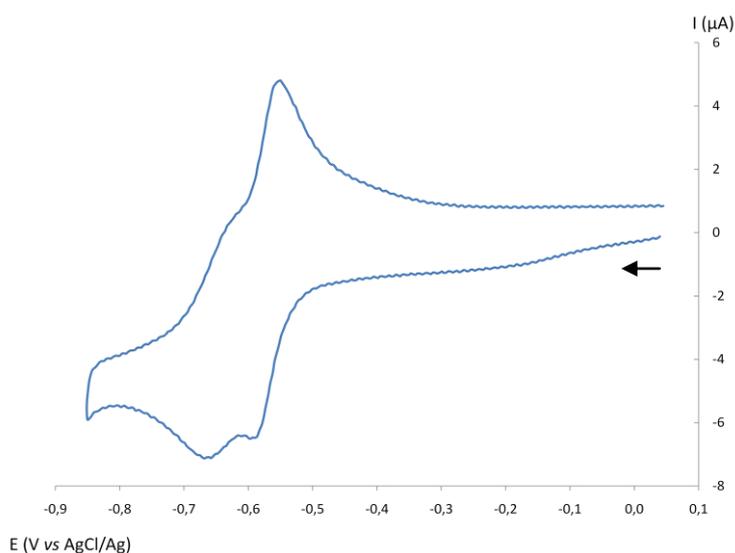


Figure III-32 : Voltampérogramme cyclique d'un mélange des composés $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} et de $MV^{2+}2Cl^-$ à 2×10^{-4} dans H_2O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 V.s^{-1}$, électrode de travail en platine).

On observe un décalage des potentiels dans le mélange équimolaire en comparaison des potentiels relevés pour les deux composés indépendamment. La formation d'interactions intermoléculaires pourrait être à l'origine du décalage. L'enregistrement du voltampérogramme cyclique à différentes vitesses de balayage pourrait permettre de déterminer la cinétique de formation de l'interaction.

Composé	Potentiel (V vs AgCl/Ag)			
	$62-E_{pa}^I$	$MV-E_{pa}^I$	$62-E_{pc}^I$	$MV-E_{pc}^I$
$62^{4+} 4Cl^-$	-0,62		-0,52	
$MV^{2+} 2Cl^-$		-0,67		-0,61
$62^{4+} 4Cl^- / MV^{2+} 2Cl^-$	-0,55	-0,66	-0,59	-0,62

Tableau III-9 : Potentiels mesuré par voltampérométrie cyclique correspondant au composé $62^{4+} 4Cl^-$ et au méthyl viologène mesurés indépendamment et dans un mélange équimolaire dans l'eau en présence de KCl à 0,1 M sur électrode de platine.

L'analyse par spectroélectrochimie permet de déterminer la nature de l'interaction. Le spectre d'absorption UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à un électron par unité viologène d'un mélange équimolaire de $62^{4+} 4Cl^-$ et de méthyl viologène est représenté Figure III-33. Le spectre initial présente une bande d'absorption forte à 260 nm associée aux unités viologènes oxydées. Au cours de la réduction, la bande à 260 nm décroît et cinq nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 362 et 394 nm, 550 nm et 600 nm et 934 nm. Les bandes d'absorption à 362 et 394 nm et 550 et 600 nm sont caractéristiques des unités viologènes réduites. La bande d'absorption à 934 nm reflète la formation de π -dimère. A noter que le spectre enregistré après réoxydation électrochimique à deux électrons est identique au spectre initial, ce qui montre la réversibilité de la réduction

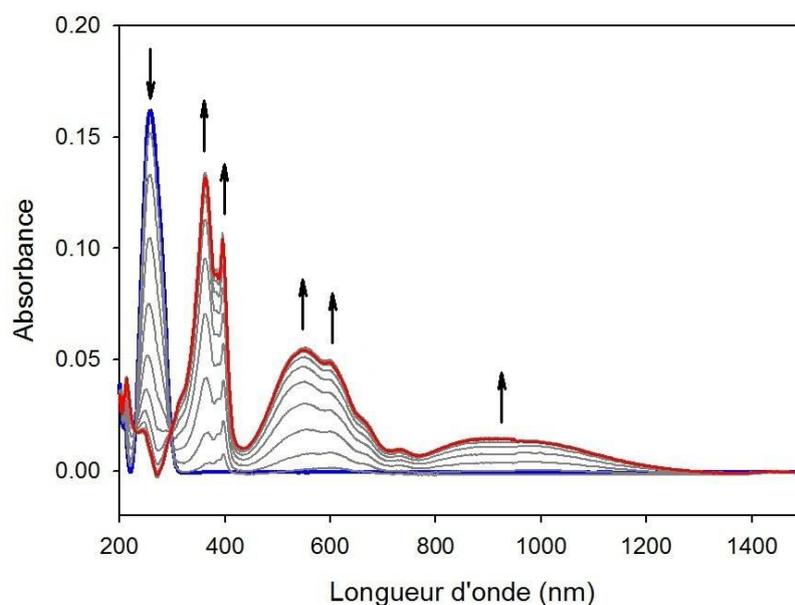


Figure III-33 : Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction d'un mélange équimolaire des composés $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} M et de $MV^{2+}2Cl^-$ à 2×10^{-4} M dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$).

Étant donné que ni le composé $62^{2(+\bullet)}$ ni le $MV^{\bullet+}$ ne π -dimérisent à cette concentration, il nous est possible de conclure que le cyclophane $62^{2(+\bullet)}$ forme un complexe d'inclusion avec le méthyl viologène. Cette conclusion est aussi appuyée par la structure cristalline du complexe d'inclusion des deux composés. Il est difficile à l'heure actuelle de conclure sur la nature de l'interaction de π -dimérisation ou de π -mérisation qui a lieu en solution. On ne peut que supposer qu'il s'agisse de π -dimérisation d'après la longueur d'onde de la bande d'absorption puisqu'aucun π -mère de viologène en solution n'a pu être observé jusqu'à présent. Le spectre d'absorption du mélange équimolaire ayant été enregistré au cours d'une voltampérométrie cyclique on ne peut être certain que la réduction des espèces en solution est quantitative pour un électron par unité viologène. L'étude du spectre d'absorption du mélange équimolaire après électrolyse exhaustive ou par réduction chimique quantitative permettrait de confirmer la nature de l'interaction. En effet, l'interaction de π -mérisation nécessite la coexistence de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée et ne peut donc pas être observée dans une solution réduite quantitativement. La disparition de la bande d'absorption dans le proche infrarouge dans ces conditions serait caractéristique de π -mérisation tandis que sa présence serait caractéristique de π -dimérisation. Par la suite la stœchiométrie du complexe formé pourra être confirmée par titration calorimétrique isotherme.

III-5. Conclusion

Un effet pair/impair a été mis en évidence au cours de la synthèse des bis-viologènes cycliques. Deux cyclophanes comportant des chaînes espaceurs pentyles **61**⁴⁺ et heptyles **62**⁴⁺ ont été obtenus par la première voie de synthèse explorée, inspirée de la synthèse de la « Blue-Box ». L'effet pair/impair a pu être contourné par une méthode de cyclisation par la réaction de Zincke ; un cyclophane avec des espaceurs hexyles **65**⁴⁺ a été obtenu par cette méthode. Au-delà de résoudre les difficultés de synthèse, ce protocole permet aussi l'utilisation de template afin d'optimiser les rendements de cyclisation. Les structures cristallographiques des composés **61**^{2(+•)}}2PF₆⁻ et **62**^{2(+•)}}2PF₆⁻ révèlent la formation de π -dimères intermoléculaires et d'assemblages comportant des interactions continues entre les cyclophanes. L'analyse par électrochimie a démontré que le composé **65**^{2(+•)}} π -dimérise en solution aqueuse contrairement au composé **62**^{2(+•)}}. La formation de π -dimère intramoléculaire du composé **62**^{2(+•)}} prouve que les espaceurs hexyles permettent un mouvement moléculaire efficace de contraction et d'extension sous contrôle redox. Le composé **62** quant à lui montre d'excellentes propriétés d'inclusion à l'état solide et en solution, aussi bien à l'état oxydé que sous la forme diradicale dicationnique. Les résultats des analyses préliminaires sont donc encourageants et doivent être complétés afin d'étoffer notre compréhension des propriétés des bis-viologènes cycliques.

IV. Conclusion générale

L'association des radicaux π -conjugués est une interaction dont l'utilisation est émergente dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Celle-ci présente un potentiel indéniable pour la construction de matériaux interactifs pouvant répondre à des stimuli redox. Dans cette optique nous avons voulu tirer parti des propriétés des viologènes. Les viologènes présentent l'avantage, dans leur état oxydé, de rendre accessibles des interactions répulsives, en complément des interactions de π -dimérisations attractives, à l'état partiellement réduit. Cette caractéristique peut être exploitée pour générer des systèmes avec des propriétés et un comportement ajustés par leur état redox. La modulation des interactions répulsives et attractives peut amener à l'assemblage et au désassemblage d'architectures à base de monomère ou au mouvement moléculaire dans des systèmes ditopiques. Ces deux thèmes intrinsèquement liés qui ne se différencient que par la présence ou non d'espaceur ont été abordés dans les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

Dans l'objectif d'accéder à des viologènes pouvant former des assemblages grâce à l'interaction de π -dimérisation, l'insertion de diversité à leur périphérie s'est imposée comme une nécessité pour maximiser cette interaction faible. La première approche mise en œuvre a mené à l'isolation d'un viologène tétraester dont les trois états redox sont stables à l'air ce qui est à notre connaissance une première dans le domaine. Bien qu'il soit fort probable que ce viologène puisse servir quelques applications dans la détection ou l'optoélectronique, son intérêt relève surtout de la performance dans le domaine de l'électronique moléculaire. Ces propriétés sont néanmoins associées à des difficultés synthétiques qui laissent peu de place à la diversité et limitent les opportunités de modification structurale. Une seconde approche a donc été abordée pour introduire des groupements périphériques. L'aboutissement de ces travaux nous a permis d'identifier un protocole de substitution des viologènes par la réaction de Zincke. Celle-ci permet d'insérer de la diversité sans interférer avec les propriétés redox indispensables du groupement viologène. Six dérivés bis-aryles et bis-diaryles viologènes ont ainsi été obtenus. L'étude de leurs propriétés en solution permettra de déterminer si les groupements périphériques sont aptes à favoriser la π -dimérisation. D'autres dérivés de ce type pourront aussi être préparés avec d'autres groupements tels que des chaînes éthylènes glycols, des groupements urée ou amide pour comparer leurs propriétés d'assemblage.

Une seconde partie a été consacrée à l'élaboration de bis-viologènes permettant d'obtenir un mouvement moléculaire directionnel sous contrôle redox. Dans cet optique, des bis-

viologènes cycliques avec des espaceurs alkyles ont été synthétisés. Le premier protocole de synthèse à partir de bromure d'alkyle a mis en évidence un effet pair/impair lors de la cyclisation. Deux cyclophanes ont été obtenus par cette méthode comportant des chaînes pentyles et heptyles, mais aucun homologue comportant un nombre pair de carbone dans l'espaceur n'a été obtenu. Cet effet pair/impair a pu être contourné par une autre approche basée sur la réaction de Zincke. Un bis-viologène cyclique comportant des espaceurs hexyles a ainsi été obtenu. L'étude préliminaire des composés avec des espaceurs heptyles et hexyles met en évidence la π -dimérisation intramoléculaire du second cyclophane contrairement à son homologue. L'observation de π -dimérisation intramoléculaire pour le cyclophane avec des espaceurs hexyles signifie que celui-ci répond aux impulsions redox par une contraction et une extension de sa hauteur, ce qui constitue un mouvement moléculaire directionnel. L'étude de l'ensemble des composés synthétisés permettra de déterminer les critères nécessaires à la π -dimérisation intramoléculaire dans ce type de cyclophane. Il a aussi été démontré que le cyclophane avec des espaceurs heptyles, bien que ne formant pas de π -dimère de façon intramoléculaire, présente des propriétés d'inclusion dans plusieurs états redox. La préorganisation des viologènes permet de favoriser la π -dimérisation ; intramoléculaire dans le cas du cyclophane avec des espaceurs hexyles et intermoléculaire entre le cyclophane avec des espaceurs heptyles et le méthyl viologène. En revanche il a été constaté que l'efficacité de la préorganisation reste entièrement dépendante du solvant aqueux, aucune π -dimérisation n'ayant pu être observée dans les solvants organiques. Connaissant ce critère, les méthodes de cyclisations efficaces et la longueur d'espaceur adaptée à la π -dimérisation intramoléculaire, tous les éléments sont maintenant réunis pour préparer des matériaux électrostimulables performants à base de bis-viologène cyclique.

V. Experimental part

V-1. General methods and materials

Commercially available reagents and solvents were used as purchased without purification. Dichloromethane was distilled over CaH_2 . Column chromatography was performed with silica gel from Merk (silica gel 60, 0.04-0.063 nm). The following compounds were prepared as described in the literature: chelidonic acid,⁷⁷ chelidamic acid,⁷⁸ 4-chloro-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate,⁷⁹ 4-bromo-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate,⁷⁹ bis(triphenylphosphine) nickel dichloride,⁸¹ 5-phthalimidoresorsinol,⁹⁴ 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate,¹⁰² 5-bromoresorsinol,¹⁰³ 1,3-propanediyl bis(trifluoromethanesulfonate),¹⁰⁴ 1,5-bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-naphthalene.⁹⁷

Proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectra were recorded on 300, 400 or 500 MHz Bruker instruments. Data are presented as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet), coupling constants (J in Hz) and integration. Chemical shifts were determined by taking the solvent as a reference: CHCl_3 (7.26 ppm), MeCN (1.94 ppm), MeOH (3.31 ppm), Me_2SO (2.50 ppm).

Electrochemical and spectroelectrochemical measurement

NMR spectra were recorded at the Service de RMN, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. X-ray structures were solved by Lydia BreLOT and Corinne Bailly from the Service de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Mass spectra were performed by the Service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Elemental analyses were performed at the Service de Microanalyse, Université de Strasbourg (France). Electrochemical and spectroelectrochemical studies were performed by Corinne Boudon and Laurent Ruhlmann (Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg). Spectroelectrochemical studies were performed by Laurent Ruhlmann (Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg).

Electrochemical experiments were performed as follows. All compounds were studied in CH_3CN 0.1 mM [*n*- Bu_4N] PF_6 or in H_2O + 0.1 KCl. [*n*- Bu_4N] PF_6 (Fluka, electrochemical grade), KCl (Prolabo, Normapur) and CH_3CN (Riedel-deHaën, Spectranal®,) were used as

received. The electrochemical measurements were carried out at room temperature (20 °C) in CH₃CN containing 0.1 M [*n*-Bu₄N]PF₆ or in H₂O + 0.1 KCl in a classical three-electrode cell. The electrolyte was degassed by bubbling argon through the solution for at least 5 min, and an argon flow was kept over the solution during measurements. The electrochemical cell was connected to a computerized multipurpose electrochemical device (Autolab, Eco Chemie BV, The Netherlands) controlled by a GPES software (v. 4.7) running on a PC computer. In CH₃CN+ 0.1 mM [*n*-Bu₄N]PF₆, the working electrode was a glassy carbon (GC) disk electrode (diameter: 3 mm). In H₂O + 0.1 KCl, the working electrode was a platinum disk electrode (diameter: 2 mm). The disk were used either motionless for cyclic voltammetry (100 mV s⁻¹ to 10 V s⁻¹) or as a rotating disk electrode. The auxiliary electrode was a Pt wire, and the pseudo reference electrode a Pt wire. All potentials are given vs. AgCl/Ag and are uncorrected from ohmic drop. Note: the reference used in H₂O + 0.1 KCl was the Saturated Calomel Electrode (SCE).

UV-Vis-NIR spectroelectrochemical experiments were performed with an optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell (University of Reading UK, Hartl, F.)¹⁰⁵ equipped with a Ptminigrad working electrode (AgCl/Ag as reference) and CaF₂ optical windows. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical analyses have been carried out with a Zeiss MCS 601 UV-vis-NIR diode array spectrometer. Spectrophotometric analyses of the films have been conducted using a 0.1 mol L⁻¹ solution of KCl in H₂O. Water used for all electrochemical measurements was obtained by passing it through a Milli-RO4 unit and subsequently through a Millipore Q water purification set.

Chemical reduction of compounds for crystallization

The cyclophanes **61**⁴⁺ and **62**⁴⁺ were reduced to their diradical dicationic species by vigorously stirring a degassed solution of the cyclophane in CH₃CN (1 mg/mL) with zinc dust for 1 h under argon. For the inclusion complexes, a 1:1 ratio of cyclophane and MV²⁺ was reduced with zinc dust for 1 h under argon. The dark blue mixture was then filtered through a 0.45 μm filter and transferred by cannula to a degassed crystallization tube. Depending on the density of the co-solvent used for crystallization, the degassed co-solvent was transferred via cannula to the tube either before or after transferring reduced species **61**^{2(+•)} or **62**^{2(+•)} or MV^{+•}. The tube was sealed and crystals were grown by slow diffusion.

X-ray crystallography

The crystals were placed in oil, and a single crystal was selected, mounted on a glass fiber and placed in a low-temperature N₂ stream. X-Ray diffraction data collection was carried out on a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device, using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal-detector distance was 38 mm. The cell parameters were determined (APEX2 software)[‡] from reflections taken from three sets of 12 frames, each at 10 s exposure. The structure was solved by direct methods using the program SHELXS-2013.[§] The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-2013.^{**} The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F². A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX2;[‡] transmission factors: T_{min}/T_{max} = 0.6690/0.7456; 0.6790/0.7456; 0.5892/0.7458; 0.6714/0.7460; 0.6575/0.7458; 0.6915/0.7456 and 0.6432/0.7456 for compounds **61**⁴⁺, **62**⁴⁺, **61**^{2(+•)}, [(**62**)(**MV**)₂]^{3(+•)(2+), 2(+•)}, **61**^{2(+•)} toluene, and **62**⁴⁺⊂**TTF**, respectively. For compound **62**⁴⁺, the SQUEEZE instruction in PLATON^{††} was applied. The residual electron density was assigned to half a molecule of nitromethane.

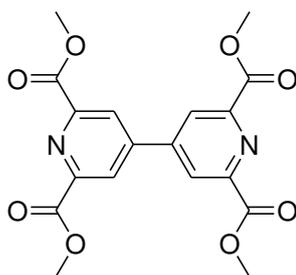
[‡] “M86-E01078 APEX2 User Manual”, Bruker AXS Inc., Madison, USA, 2006.

[§] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.

^{**} G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

^{††} A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, *36*, 7-13.

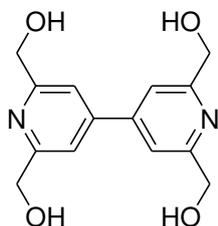
V-2. Experimental procedure section



Compound **2**¹⁰⁶

Zinc powder (0.66 g, 10.5 mmol) was added to a solution of bis(triphenylphosphine)nickel dichloride (6.67 g, 10.5 mmol) in DMF (60 mL). After 2 h of stirring the green solution turned red. Tetraethylammonium iodide (2.69 g, 10.5 mmol) and 4-chloro-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate (2.00 g, 8.7 mmol) were added and the mixture was stirred under argon at 70 °C for 10 min. After cooling to r.t. water (100 mL) and dichloromethane (100 mL) were added. Air was bubbled through the stirred mixture until the aqueous phase turned blue and the organic phase turned pale yellow. The aqueous layer was extracted twice with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water. Sodium EDTA (about two spatulas) was added to break the emulsion if necessary. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude product was purified by recrystallization in dichloromethane and ether to afford compound **2** as a white powder (3.25 g, 8.4 mmol, 88%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 4.09 (s, 12H), 8.67 (s, 4H).

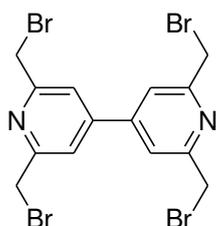


Compound **3**⁷⁶

Sodium borohydride (1.68 g, 44.0 mmol) was added in portions to a solution of Compound **2** (2.00 g, 5.6 mmol) in ethanol (50 mL) at 0 °C. The solution was allowed to warm to r.t. and turned deep blue. The solution was heated twice in a microwave for 10 min at 250 W. After cooling to r.t. saturated aqueous solution of Na₂CO₃ was added (20 mL) and the white mixture was heated at 60 °C for 12 h. The mixture became biphasic. The upper layer

was recovered and concentrated to afford compound **3**, which was used without further purification for the next step unless indicated otherwise. (Due to low purity the overall yield was calculated after the next step).

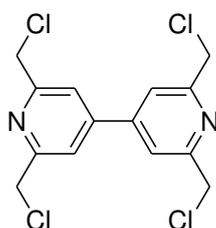
^1H NMR (400 MHz, MeOD, 25 °C) δ = 4.78 (s, 8H), 7.80 (s, 4H).



Compound **4**⁷⁶

A solution of compound **6** (0.29 g, 0.32 mmol), sodium bromide (0.33 g, 3.20 mmol) and tetrabutylammonium bromide (0.11 g, 0.35 mmol) in acetone (5.5 mL) was refluxed under argon for 5 h. A white precipitate formed. After cooling to r.t. water (100 mL) and dichloromethane (100 mL) were added. The aqueous phase was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified over a short column silica (CH_2Cl_2) to afford quantitatively compound **4** as a white powder (0.17 g, 0.32 mmol).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 4.62 (s, 8H), 7.60 (s, 4H).

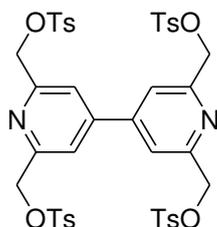


Compound **5**⁷⁶

Compound **3** was filtered through a short column (SiO_2 , MeOH) and dried under vacuum. Thionyl chloride (50 mL, 68.5 mmol) was added to a solution of compound **3** (about 5.6 mmol) in DMF (1 mL) under argon. The solution was stirred for 16 h. The solution was cooled in an ice bath while water (200 mL) was slowly added. Then solid NaHCO_3 was added by portions until the solution was brought to pH 8. The mixture was extracted three times with dichloromethane. The combined organic phases were dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /

cyclohexane (3/1)) to afford compound **5** as a white powder (0.51 g, 1.5 mmol, 26% for two steps starting from compound **3**).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 4.75 (s, 8H), 7.69 (s, 4H).



Compound **6**

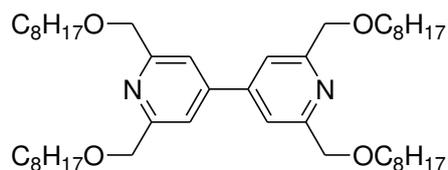
Tosyl chloride was added to a mixture containing crude compound **3** (about 5.6 mmol) potassium hydroxide (24 g, 42.9 mmol), water (24 mL) and distilled dichloromethane (56 mL) at 0 °C. After 10 min of stirring at 0 °C, the mixture was allowed to warm to r.t. and stirred for 90 min. Then water (200 mL) and distilled dichloromethane (200 mL) were added and the mixture was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (199/1)) to afford compound **6** as a white solid (1.75 g, 1.96 mmol, 38% for two steps starting from compound **3**).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 2.43 (s, 12H), 5.14 (s, 8H), 7.36 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 7.41 (s, 4H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 21.9, 71.1, 119.3, 128.3, 130.3, 132.7, 145.6, 147.4, 155.1.

ESI MS: Calc. $[\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_4]^+ = 893.15$, Found $[\text{MH}^+] = 893.16$.

Compound **8**



Method A

Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.385 g, 9.6 mmol) was added to solution of 1-octanol (1.5 mL, 9.6 mmol) in DMF (8mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C under argon for 1 h. The mixture was cooled to -10 °C with an ice and sodium chloride bath and compound **6** (0.85 g, 1 mmol) was added. The reaction was stirred overnight and slowly allowed to warm to r.t.. Water (100 mL) was added and the aqueous phase was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH (199/1)) to afford compound **8** as a white solid (0.40 g, 0.6 mmol, 57%).

Method B

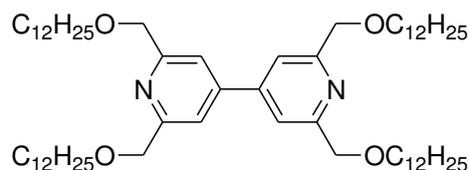
Compound **3** was passed through a short column (SiO₂, MeOH) and dried under vacuum. Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.514 g, 12.9 mmol) was added to solution of compound **3** (about 2.6 mmol) in DMSO (25mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C under argon for 1 h then 1-bromooctane (2.2 mL, 12.9 mmol) was added to the mixture which was heated at 80 °C under argon for 12 h. After cooling to r.t. water (100 mL) was added the aqueous phase was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases was washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH (199/1)) to afford compound **8** as a white solid (0.65 g, 0.9 mmol, 35% for two steps).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.27 (m, 32H), 1.38 (m, 8H), 1.67 (tt, J = 7.0 Hz, J = 6.8 Hz, 8H), 3.58 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 4.67 (s, 8H), 7.62 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 29.5, 29.7, 29.9, 32.0, 71.6, 73.81, 117.9, 147.7, 159.5.

ESI MS: Calc. [C₄₆H₈₁N₂O₄]⁺ = 725.62, Found [MH⁺] = 725.62.

Compound **9**



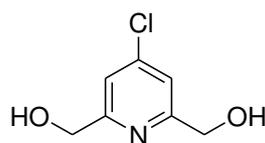
Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.08 g, 1.9 mmol) was added to a solution of 1-dodecanol (0.5 mL, 1.9 mmol) in MeCN (8 mL) at 0 °C and stirred for 10 min. The mixture was stirred at 40 °C under argon for 1 h compound **4** (0.17 g, 0.3 mmol) was added, and the solution was stirred at 45 °C overnight. After cooling to r.t. the solution was concentrated. Water (100 mL) was added to the residue and the aqueous phase was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH (199/1)) to afford compound **9** as a white solid (0.18 g, 0.2 mmol, 59%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 12H), 1.27 (m, 72H), 1.67 (tt, J = 7.3 Hz, J = 6.7 Hz, 8H), 3.59 (t, J = 6.7 Hz, 8H), 4.67 (s, 8H), 7.62 (s, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.4, 29.6, 29.7, 29.85, 29.87 (several peaks), 29.91, 29.95, 32.1, 71.7, 73.8, 117.9, 147.7, 159.6.

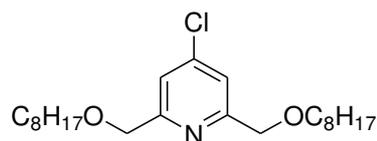
ESI HRMS: Calc. [C₆₂H₁₁₃N₂O₄]⁺ = 949.8695, Found [MH⁺] = 949.8652.

Compound **10**⁸³



Sodium borohydride (3.14 g, 82.9 mmol) was added in portions to a solution of 4-chloro-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate (4.00 g, 17.5 mmol) in ethanol (100 mL) at 0 °C. The orange solution was refluxed for 20 h under argon. After cooling to r.t., acetone was added (24 mL) and the solution was refluxed for 1 h. After cooling to r.t., saturated aqueous solution of Na₂CO₃ was added (24 mL) and refluxed for 1 h. The solution turned green then colorless. After cooling to r.t. water was added (100 mL), and the solution was continuously extracted with chloroform for 48 h. After cooling to r.t., the compound recrystallized in the organic phase to afford compound **10** as white needles (2.44 g, 14.1 mmol, 80%).

¹H NMR (400 MHz, MeOD, 25 °C) δ = 4.65 (s, 4H), 7.44 (s, 2H).

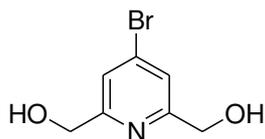
Compound 11

Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.461 g, 11.5 mmol) was added to a solution of compound **10** (0.5 g, 2.9 mmol) in DMF (15mL) at 0 °C and stirred under argon for 1 h. The solution was allowed to warm to r.t. and 1-bromooctane (2 mL, 11.5 mmol) was added. The mixture was stirred under argon at r.t. for 18 h. Then water was added (50 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (25 mL). The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ (from 3/1 to 0/1)) to afford Compound **11** as a white solid (0.86 g, 2.3 mmol, 80%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.29 (m, 20H), 1.65 (tt, J = 7.2 Hz, J = 6.7 Hz, 4H), 3.54 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 4.47 (s, 4H), 7.36 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.6, 23.1, 26.6, 29.7, 29.8, 30.1, 32.3, 71.9, 73.5, 120.3, 148.0, 160.6.

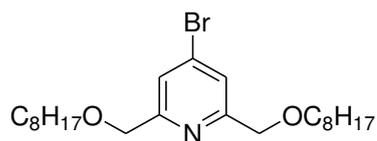
ESI MS: Calc. [C₂₃H₄₀ClNO₂Na]⁺ = 420.26, Found [MNa⁺] = 420.26, Calc. [C₄₆H₈₀Cl₂N₂O₄Na]⁺ = 817.54, Found [M₂Na⁺] = 817.54.

Compound 13⁸⁴

Sodium borohydride (1.81 g, 47.7 mmol) was added in portions to a solution of 4-bromo-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate (2.91 g, 10.6 mmol) in ethanol (70 mL) at 0 °C. The orange solution was refluxed for 20 h under argon. After cooling to r.t. acetone was added (10 mL) and the solution was refluxed for 1 h. After cooling to r.t. saturated aqueous solution of Na₂CO₃ was added (10 mL) and the solution was refluxed for 1 h. The solution turned green then colorless. After cooling to r.t. water was added (50 mL) and the solution was continuously extracted with chloroform for 48 h. After cooling to r.t. the compound recrystallized in the organic phase to afford compound **13** as white needles (1.90 g, 8.8 mmol, 82%).

¹H NMR (400 MHz, MeOD, 25 °C) δ = 4.65 (s, 4H), 7.60 (s, 2H).

Compound **14**¹⁰⁷



Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.37 g, 9.2 mmol) was added to a solution of compound **13** (0.5 g, 2.3 mmol) in DMF (11 mL) at 0 °C and stirred under argon for 1 h. The solution was allowed to warm to r.t. and 1-bromooctane (1.6 mL, 9.2 mmol) was added. The mixture was stirred under argon at r.t. for 18 h. Then water was added (50 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (25 mL). The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ (from 3/1 to 1/1)) to afford compound **14** as a white solid (0.70 g, 1.6 mmol, 68%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.26 (m, 20H), 1.64 (tt, J = 7.2 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.52 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.56 (s, 4H), 7.52 (s, 2H).

Compound **15**

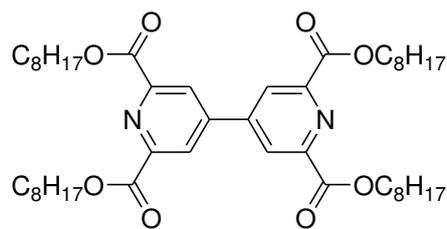


Sodium hydride dispersion in mineral oil (0.37 g, 9.2 mmol) was added to a solution of compound **13** (0.5 g, 2.3 mmol) in DMF (11 mL) at 0 °C and stirred under argon for 1 h. The solution was allowed to warm to r.t. and 1-bromododecane (2.2 mL, 9.2 mmol) was added. The mixture was stirred under argon at r.t. for 18 h. Then water was added (50 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (25 mL). The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ (from 1/0 to 1/3)) to afford compound **15** as a white solid (1.14 g, 1.6 mmol, 89%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.25 (m, 36H), 1.63 (tt, J = 7.0 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.52 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.54 (s, 4H), 7.50 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9 (several peaks), 32.1, 71.6, 73.2, 123.0, 134.5, 160.1.

ESI MS: Calc. [C₃₁H₅₆BrNO₂Na]⁺ = 576.34, Found [MNa⁺] = 576.33, Calc. [C₆₂H₁₁₂Br₂N₂O₄Na]⁺ = 1129.68, Found [M₂Na⁺] = 1129.67.



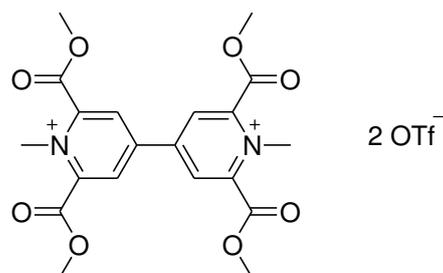
Compound **19**

A solution of compound **2** (2.00 g, 5.2 mmol) and lithium hydroxide (0.49 g, 20.6 mmol) in a mixture of THF/MeOH/H₂O (14/4/14 mL) was stirred at r.t. for 16 h. The solution was concentrated and dried under vacuum. The completeness of the reaction was confirmed by NMR. Distilled dichloromethane (120 mL), DMF (0.5 mL), and oxalyl chloride (3.6 mL, 41.2 mmol) were added to the residue and the solution was refluxed under argon for 16 h. The mixture was concentrated and the excess of oxalyl chloride was removed by distillation under reduced pressure. The residue was dissolved in distilled dichloromethane (40 mL) and transferred by a cannula to a solution of 1-octanol (4.9 mL, 30.9 mmol) and pyridine (2.5 mL, 30.0 mmol) in distilled dichloromethane at 0 °C. The mixture was allowed to warm to r.t. and stirred under argon for 14 h. Water (100 mL) was added to the residue and the aqueous phase was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ (from 1/0 to 0/1)) to afford compound **19** as a white solid (0.92 g, 1.2 mmol, 23%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 12H), 1.26 (m, 40H), 1.85 (tt, J = 7.1 Hz, J = 7.5 Hz, 8H), 4.45 (t, J = 7.1 Hz, 8H), 8.56 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.8, 26.1, 28.8, 29.4, 29.5, 32.0, 67.1, 125.5, 146.8, 150.3, 164.5.

ESI HRMS: Calc. [C₄₆H₇₂N₂O₈Na]⁺ = 803.5181, Found [MNa⁺] = 803.5154.



Compound **22**²⁺ 2OTf⁻

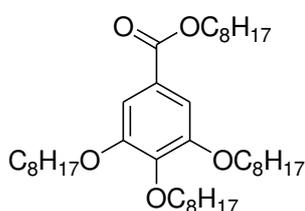
To a suspension of compound **2** (0.40 g, 1.3 mmol) in chlorobenzene (8 mL), methyl triflate (0.6 mL, 5.6 mmol) was added. The mixture was heated twice under argon in a microwave for 10 min at 450 W. After cooling to r.t. toluene (4 mL) was added and the excess methyl triflate was removed by distillation under reduced pressure. The resulting precipitate was filtered, sonicated in acetone and filtered again. The solid residue was dried under vacuum to afford compound **22**²⁺ 2OTf⁻ as a pale beige solid (0.39 g, 0.5 mmol, 39%).

¹H NMR (500 MHz, MeCN, 25 °C) δ = 4.15 (s, 12H), 4.58 (s, 6H), 9.01 (s, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 47.4, 56.1, 122.1 (q, J = 321.6 Hz, OTf), 131.2, 148.4, 151.1, 160.3.

ESI HRMS: Calc. [C₂₀H₂₂N₂O₈]²⁺ = 209.0683, Found [M²⁺] = 209.0686, Calc. [C₂₀H₂₂N₂O₈]⁺ = 418.1371, Found [M⁺] = 418.1390.

Elemental Analysis (%) calcd for C₃₂H₄₂N₄P₄F₂₄ (716.04): C 36.88, H 3.09, N 3.91, found: C 36.76, H 3.21, N 3.71.



Compound **23**

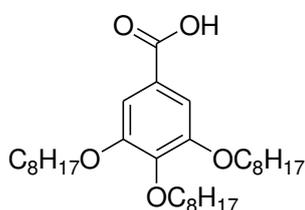
Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing gallic acid (2.00 g, 11.8 mmol) and K₂CO₃ (13.62 g, 70.5 mmol) in DMF (250 mL). Then 1-bromooctane (5.8 mL, 47.0 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 24 h. After cooling to r.t., water was added (500 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (250 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified

by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt (from 1/0 to 44/1)) to afford compound **23** as a white solid (3.28 g, 5.3 mmol, 45%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (m, 12H), 1.26 (m, 40H), 1.75 (m, 8H), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 4.26 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 7.23 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.26, 26.3, 29.0, 29.4, 29.5 (several peaks), 29.7, 30.5, 32.0, 32.05, 32.1, 65.4, 69.4, 73.7, 108.1, 125.3, 142.4, 153.0, 166.7.

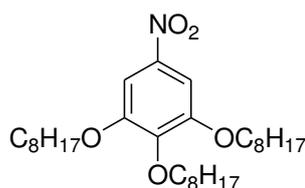
ESI HRMS: Calc. [C₃₉H₇₀O₅Na]⁺ = 641.5115, Found [MNa⁺] = 641.119.



Compound **24**¹⁰⁸

A solution of compound **23** (3.28 g, 5.3 mmol) and lithium hydroxide (0.25 g, 10.6 mmol) in a mixture of THF/MeOH/H₂O (15/5/15 mL) was stirred at r.t. for 48 h. The solution was concentrated and water was added. The suspension was extracted three times with dichloromethane (75 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt (4/1)) to afford quantitatively compound **24** as a white solid (2.69 g, 5.3 mmol).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (m, 9H), 1.29 (m, 30H), 1.79 (m, 6H), 4.04 (m, 6H), (t, 7.33 (s, 2H).

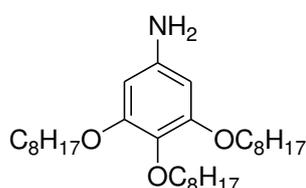


Compound **25**¹⁰⁹

A mixture of nitric acid 66% (2.1 mL) and acetic acid (4.4 mL) was added to a solution of compound **24** (2.68 g, 5.3 mmol) in cyclohexane (30 mL) at 0 °C. The solution was allowed to warm to r.t. and stirred overnight. The solution was poured into a saturated

aqueous solution of Na_2CO_3 (150 mL). The suspension was extracted three times with dichloromethane (50 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/AcOEt (4/1)) to afford compound **25** as a white solid (2.19 g, 4.3 mmol, 81%).

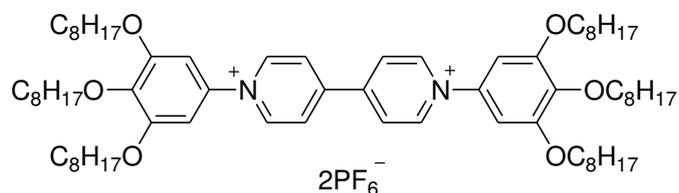
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (m, 9H), 1.29 (m, 30H), 1.74 (tt, J = 6.7 Hz, J = 7.5 Hz, 2H), 1.83 (tt, J = 6.7 Hz, J = 7.3 Hz, 4H), 4.03 (m, 6H), 7.47 (s, 2H).



Compound **26**¹⁰⁹

To a suspension of compound **25** (2.19 g, 4.3 mmol) and 10% palladium on carbon (0.11 g, 0.9 mmol) in ethanol (25 mL), hydrazine monohydrate (1.3 mL, 50.1 mmol) was added. The solution was refluxed under argon for 5 h. After cooling to r.t., the mixture was filtered through a small pad of celite. The filtrate was concentrated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/AcOEt (4/1)) to afford compound **26** as a white solid (1.58 g, 3.3 mmol, 77%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (m, 9H), 1.29 (m, 30H), 1.77 (m, 6H), 3.46 (br. s, 2H), 3.84 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 5.91 (s, 2H).



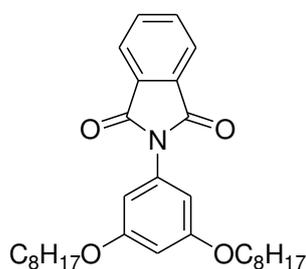
Compound **27**²⁺ 2PF_6^-

Compound **26** (0.74 g, 1.6 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (1.01 g, 1.3 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (80 mL, 1/1). The dark brown solution was refluxed for 24 h under argon. After cooling to r.t. the solution was concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/AcOEt (1/3)). Recrystallisation in hot ethanol afforded

compound **27**²⁺ 2PF₆⁻ as a bright yellow solid (0.56 g, 0.4 mmol, 32%). The compound began to decompose within one week.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.87 (m, 18H), 1.29 (m, 48H), 1.45 (m, 12H), 1.80 (m, 12H), 4.02 (m, 12H), 6.87 (s, 4H), 8.45 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 8.94 (d, J = 6.8 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3 (two peaks), 22.88, 22.92, 26.2 (two peaks), 29.3, 29.48, 29.55, 29.6, 29.7, 30.5, 32.0, 32.1, 69.9, 74.1, 102.3, 127.8, 137.5, 140.9, 145.0, 150.9, 154.6.



Compound **29**

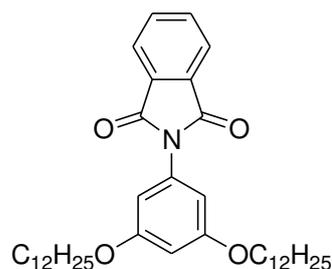
Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-phthalimidoresorsinol (1.50 g, 5.9 mmol), sodium iodide (0.10 g, 0.7 mmol) and K₂CO₃ (2.43 g, 17.6 mmol) in DMF (34 mL). Then 1-bromooctane (3.0 mL, 17.6 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 36 h. After cooling to r.t., water was added (200 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (50 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane (2/1)) to afford compound **29** as a colorless oil (2.53 g, 5.3 mmol, 90%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.26 (m, 16H), 1.44 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.9 Hz, 4H), 1.77 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.94 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.49 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.95 (m, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 32.0, 68.5, 101.8, 105.7, 123.9, 132.0, 133.1, 134.6, 160.7, 167.4.

ESI HRMS: Calc. [C₃₀H₄₂NO₄]⁺ = 480.3108, Found [MH⁺] = 480.3075.

Compound **30**¹¹⁰



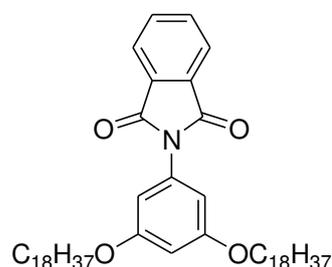
Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-phthalimidoresorsinol (1.50 g, 5.9 mmol), sodium iodide (0.10 g, 0.7 mmol) and K_2CO_3 (2.43 g, 17.6 mmol) in DMF (34 mL). Then 1-bromododecane (4.2 mL, 17.6 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 36 h. After cooling to r.t., water was added (200 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (50 mL). The combined organic phases were washed with water twice and with brine, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was dissolved in hot chloroform then methanol was added. The resulting precipitate was filtered and dried under vacuum to afford compound **30** as a light beige solid (2.38 g, 4.0 mmol, 68%).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 32H), 1.43 (tt, J = 7.4 Hz, J = 7.1 Hz, 4H), 1.77 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.94 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.49 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.95 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.2, 29.4, 29.57, 29.59, 29.71, 29.81, 29.85, 29.88, 32.1, 68.5, 101.7, 105.6, 123.9, 132.0, 133.1, 134.6, 160.7, 167.4.

ESI MS: Calc. $[C_{38}H_{58}NO_4]^+$ = 592.4360, Found $[MH^+]$ = 592.4348.

Compound **31**



Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-phthalimidoresorsinol (1.50 g, 5.9 mmol), sodium iodide (0.10 g, 0.7 mmol) and K_2CO_3 (2.43 g, 17.6 mmol) in DMF (34 mL). Then bromododecane (6.0 mL, 17.6 mmol) was added to the mixture and heated at 80 °C under argon for 36 h. After cooling to r.t., water was added (200 mL) and the

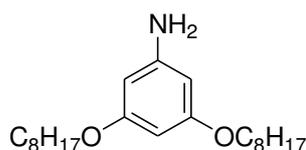
suspension was extracted three times with chloroform (50 mL). The combined organic phases were washed with water twice and with brine, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was dissolved in hot chloroform then methanol was added. The resulting precipitate was filtered and dried under vacuum to afford compound **31** as a light beige solid (3.30 g, 4.3 mmol, 74%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 60H), 1.77 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.5 Hz, 4H), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 6.49 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.95 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.2, 29.4, 29.6, 29.9 (several peaks), 32.2, 68.5, 101.8, 105.6, 123.9, 132.0, 133.1, 134.6, 160.7, 167.4.

ESI HRMS: Calc. $[\text{C}_{50}\text{H}_{81}\text{NO}_4\text{Na}]^+ = 782.6058$, Found $[\text{MNa}^+] = 782.6013$.

Compound **32**

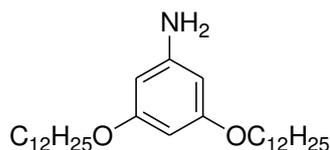


Hydrazine hydrate (3 mL, 64.3 mmol) was added to a solution of compound **29** (1.00 g, 2.1 mmol) in ethanol (50 mL). The solution was refluxed under argon for 90 min. After 1 h a white precipitate was formed. After cooling to r.t. the mixture was filtrated on celite and washed with dichloromethane (100 mL). The filtrate was concentrated and purified on column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /pentane from (1/1) to (1/0)) to afford quantitatively compound **32** as a white solid (0.75 g, 2.1 mmol, 100%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.26 (m, 16H), 1.42 (tt, J = 7.2 Hz, J = 7.5 Hz, 4H), 1.74 (tt, J = 7.2 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.61 (br. s, 2H), 3.88 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 5.85 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 5.91 (t, J = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 29.47, 29.49, 29.6, 32.0, 68.1, 92.2, 92.5, 148.4, 161.4.

ESI MS: Calc. $[\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{NO}_2]^+ = 350.3054$, Found $[\text{MH}^+] = 350.3099$.

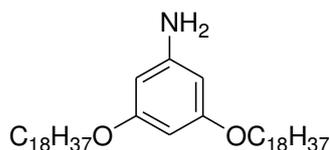
Compound 33

Hydrazine hydrate (3 mL, 64.3 mmol) was added to a solution of compound **30** (1.00 g, 1.7 mmol) in ethanol (50 mL). The solution was refluxed under argon for 90 min. After 1 h, a white precipitate was formed. After cooling to r.t., the mixture was filtered on celite and washed with dichloromethane (100 mL). The filtrate was concentrated and purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/pentane from (1/1) to (1/0)) to afford compound **33** as a white solid (0.74 g, 1.6 mmol, 95%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.26 (m, 32H), 1.42 (tt, J = 7.2 Hz, J = 7.5 Hz, 4H), 1.74 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.61 (br. s, 2H), 3.88 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 5.85 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 5.91 (t, J = 2.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 29.5, 29.57, 29.62, 29.81, 29.83, 29.86, 29.9, 32.1, 68.1, 92.2, 94.5, 148.4, 161.4.

ESI HRMS: Calc. [C₃₀H₅₆NO₂]⁺ = 462.4306, Found [MH⁺] = 462.4328.

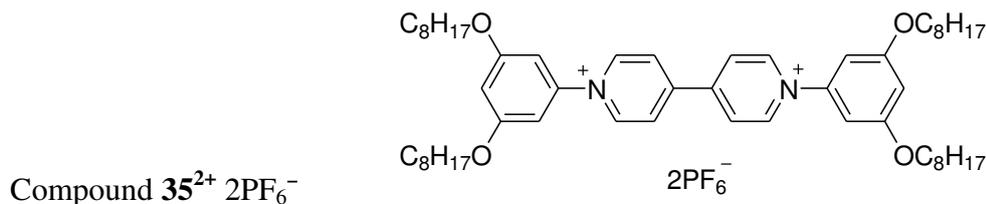
Compound 34

Hydrazine hydrate (3 mL, 64.3 mmol) was added to a solution of compound **31** (1.30 g, 1.8 mmol) in ethanol (50 mL) and chloroform (50 mL). The solution was refluxed under argon for 90 min. After 1 h, a white precipitate was formed. After cooling to r.t., the mixture was filtered on celite and washed with chloroform (200 mL). The filtrate was concentrated and purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/pentane from (1/1) to (1/0)) to afford compound **34** as a white solid (0.95 g, 1.5 mmol, 85%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 56H), 1.41 (tt, J = 6.9 Hz, J = 7.5 Hz, 4H), 1.73 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.61 (br. s, 2H), 3.88 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 5.85 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 5.91 (t, J = 2.1 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.3, 29.5, 29.59, 29.63, 29.82, 29.84, 29.92 (several peaks), 32.2, 68.1, 92.2, 94.5, 148.4, 161.4.

ESI HRMS: Calc. $[\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{NO}_2]^+ = 630.6184$, Found $[\text{MH}^+] = 630.6159$.



Compound **32** (0.62 g, 1.8 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.68 g, 0.8 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (80 mL, 1/1). The dark brown solution was refluxed for 16 h under argon. After cooling to r. t., the solution was concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$ from (1/1) to (1/0)). The compound was recrystallized in hot methanol to afford compound $35^{2+} 2\text{PF}_6^-$ as a yellow solid (0.51 g, 0.5 mmol, 54%).

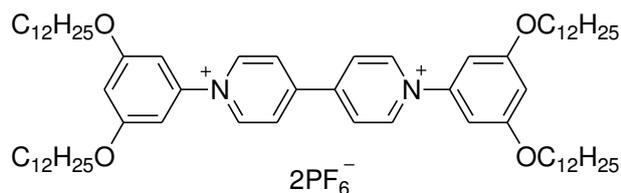
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H), 1.27 (m, 32H), 1.42 (tt, J = 7.6 Hz, J = 7.2 Hz, 8H), 1.75 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 8H), 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 8H), 6.67 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 1.6 Hz, 4H), 8.46 (d, J = 6.4 Hz, 4H), 8.91 (d, J = 6.4 Hz, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.1, 29.2, 29.4, 29.5, 32.0, 69.3, 102.6, 105.1, 128.0, 143.8, 144.9, 151.7, 161.9.

ESI HRMS: Calc. $[\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{PF}_6]^+ = 967.5911$, Found $[\text{M}^{2+} \text{PF}_6^-] = 967.5884$ and m/z Calc. $[\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4]^{2+} = 411.3132$, Found $[\text{M}^{2+}] = 411.3175$.

Elemental Analysis (%) calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$ (1113.17): C 58.26, H 7.42, N 2.52, found: C 57.93, H 7.40, N 2.48.

Compound **36**²⁺ 2PF₆⁻



Compound **33** (0.739 g, 1.6 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.59 g, 0.8 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (80 mL, 1/1). The dark brown solution was refluxed for 16 h under argon. After cooling to r. t., the solution was concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH from (44/1)). The compound was recrystallized in hot methanol to afford compound **36**²⁺ 2PF₆⁻ as a yellow solid (0.62 g, 0.5 mmol, 69%).

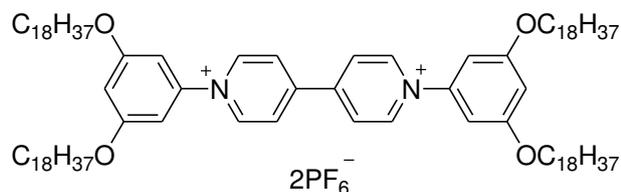
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H), 1.26 (m, 64H), 1.42 (tt, J = 7.6 Hz, J = 7.5 Hz, 8H), 1.75 (tt, J = 7.6 Hz, J = 6.5 Hz, 8H), 3.97 (t, J = 6.5 Hz, 8H), 6.67 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 8.46 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 8.91 (d, J = 6.7 Hz, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.2, 29.2, 29.60, 29.62, 29.8, 29.88 (two peaks), 29.92, 32.1, 69.3, 102.6, 105.1, 128.0, 143.8, 144.9, 151.7, 161.9.

ESI HRMS: Calc. m/z [C₇₀H₁₁₄N₂O₄]²⁺ = 523.4384, Found [M²⁺] = 523.4342.

Elemental Analysis (%) calcd for C₇₀H₁₁₄N₂O₄P₂F₁₂ (1337.59): C 62.86, H 8.59, N 2.09, found: C 63.01, H 8.61, N 2.06.

Compound **37**²⁺ 2PF₆⁻



Compound **34** (0.945 g, 1.5 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.56 g, 0.7 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH/CHCl₃ (100 mL, 2/2/1). The dark brown solution was refluxed for 16 h under argon. After cooling to r.t., the solution was concentrated. The crude material was purified by successive recrystallisation in hot chloroform/methanol and then in hot *n*-hexane/methanol to afford compound **37**²⁺ 2PF₆⁻ as a beige solid (1.060 g, 0.6 mmol, 89%).

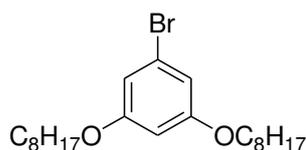
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.28 (m, 112H), 1.43 (tt, J = 7.4 Hz, J = 7.4 Hz, 8H), 1.76 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.4 Hz, 8H), 3.98 (t, J = 6.4 Hz, 8H), 6.68 (t, J = 1.9 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 8.48 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 8.91 (d, J = 6.7 Hz, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.2, 29.2, 29.60, 29.64, 29.8, 29.9, 30.0 (several peaks), 32.2, 69.3, 102.6, 105.2, 128.1, 143.8, 144.9, 151.7, 161.9.

ESI HRMS: Calc. m/z [$\text{C}_{94}\text{H}_{162}\text{N}_2\text{O}_4$] $^{2+}$ = 691.6262, Found [M^{2+}] = 691.6229.

Elemental Analysis (%) calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{162}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}$ (1674.23): C 67.43, H 9.75, N 1.67, found: C 67.32, H 9.73, N 1.66.

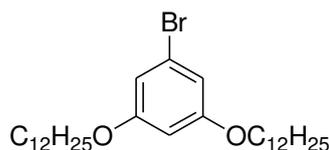
Compound **38**¹¹¹



Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-bromoresorsinol (0.65 g, 3.5 mmol) and K_2CO_3 (1.44 g, 10.4 mmol) in DMF (17 mL). Then 1-bromooctane (1.8 mL, 10.4 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 16 h. After cooling to r.t., water was added (200 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (50 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane) to afford compound **38** as a colorless oil (1.07 g, 2.6 mmol, 74%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.29 (m, 16H), 1.43 (tt, J = 7.1 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 1.75 (tt, J = 7.1 Hz, J = 6.5 Hz, 4H), 3.90 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 6.36 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 2.2 Hz, 2H).

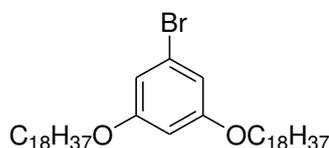
Compound **39**¹¹²



Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-bromoresorsinol (1.50 g, 7.9 mmol) and K_2CO_3 (3.29 g, 23.8 mmol) in DMF (45 mL). Then 1-bromododecane (5.7 mL, 23.8 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 24 h. After cooling to r.t., water was added (300 mL). The suspension was extracted three times with dichloromethane (100 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane) to afford compound **39** as a colorless oil (3.16 g, 6.0 mmol, 75%).

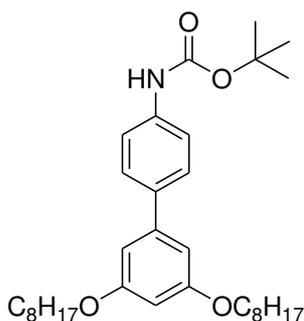
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.26 (m, 36H), 1.75 (tt, J = 7.2 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.89 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.36 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.63 (d, J = 2.2 Hz, 2H).

Compound **40**¹¹³



Argon was bubbled for 30 min in a suspension containing 5-bromoresorsinol (1.50 g, 7.9 mmol) and K_2CO_3 (3.29 g, 23.8 mmol) in DMF (45 mL). Then 1-bromooctadecane (6.61 g, 19.9 mmol) was added and the mixture was heated at 80 °C under argon for 16 h. After cooling to r.t. water was added (300 mL) and the suspension was extracted three times with dichloromethane (100 mL). The combined organic phases were washed with water twice, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO_2 , pentane). Then recrystallisation from toluene and methanol afforded compound **40** as a white solid (3.47 g, 5.0 mmol, 69%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 56H), 1.43 (tt, J = 7.1 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 1.75 (tt, J = 7.1 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.90 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.36 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 2.2 Hz, 2H).



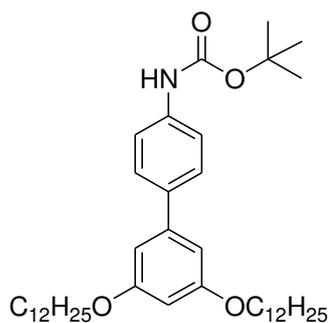
Compound **41**

Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.42 g, 0.3 mmol) was added to degassed solution of 4-(*N*-Boc-amino)phenylboronic acid (1.72 g, 7.3 mmol), potassium carbonate (4.02 g, 29.1 mmol) and compound **38** (1.50 g, 3.6 mmol) in a mixture of toluene/methanol/water (200/30/18 mL). The mixture was refluxed under argon for 48 h. After cooling to r.t., the mixture was decanted. The organic layer was washed with 2 M solution of Na₂CO₃ (100 mL), and twice with water. The organic layer was dried over sodium sulfate and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/AcOEt (9/1)). The fractions containing the product were concentrated, and then pentane (12 mL) and acetonitrile (4 mL) were added to the residue. The upper layer was recovered and extracted with acetonitrile (4 mL). This operation was repeated until the upper layer showed only one spot on TLC (SiO₂, pentane/AcOEt (99/1)). The upper layer was concentrated and dried under vacuum to afford compound **41** as a colorless oil (1.15 g, 2.2 mmol, 60%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.29 (m, 16H), 1.46 (tt, J = 7.0 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 1.53 (s, 9H), 1.79 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.42 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.50 (br. s, 1H), 6.67 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 28.6, 29.47, 29.52, 29.6, 32.0, 68.3, 80.9, 100.0, 105.7, 118.8, 127.9, 136.2, 138.0, 142.9, 152.9, 160.8.

ESI HRMS: Calc. [C₃₃H₅₂NO₄]⁺ = 526.3891, Found [MH⁺] = 526.3929.



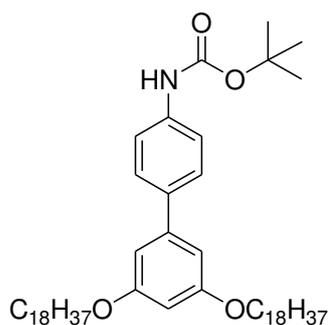
Compound **42**

Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.32 g, 0.3 mmol) was added to degassed solution of 4-(*N*-Boc-amino)phenylboronic acid (1.35 g, 5.7 mmol), potassium carbonate (3.15 g, 22.8 mmol) and compound **39** (1.50 g, 2.9 mmol) in a mixture of toluene/methanol/water (100/30/18 mL). The mixture was refluxed under argon for 48 h. After cooling to r.t., the mixture was decanted. The organic layer was washed with solution of 2 M Na₂CO₃ (100 mL), and twice with water. The organic layer was dried over sodium sulfate and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, pentane/AcOEt (9/1)). The fractions containing the product were concentrated, pentane (12 mL) and acetonitrile (4 mL) were added to the residue. The upper layer was recovered and extracted with acetonitrile (4 mL). This operation was repeated until the upper layer shows only one spot on TLC (SiO₂, pentane/AcOEt (99/1)). The upper layer was concentrated and dried under vacuum to afford compound **42** as a colorless oil (1.14 g, 1.8 mmol, 62%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.26 (m, 32H), 1.46 (tt, J = 7.2 Hz, J = 7.5 Hz, 4H), 1.52 (s, 9H), 1.78 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.42 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.50 (br. s, 1H), 6.67 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.41 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.3, 28.6, 29.5, 29.58, 29.63, 29.80, 29.83, 29.86, 29.89, 31.1, 68.3, 80.9, 100.0, 105.7, 118.8, 127.9, 136.2, 137.0, 142.9, 152.9, 160.8.

ESI HRMS: Calc. [C₄₁H₆₈NO₄]⁺ = 638.5143, Found [MH⁺] = 638.5241.



Compound **43**

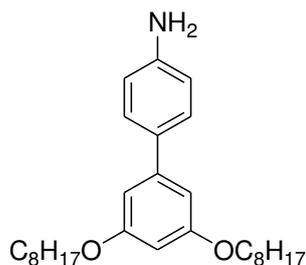
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.26 g, 0.2 mmol) was added to degassed solution of 4-(*N*-Boc-amino)phenylboronic acid (1.09 g, 4.6 mmol), potassium carbonate (2.55 g, 18.4 mmol) and compound **40** (1.60 g, 2.3 mmol) in a mixture of toluene/methanol/water (100/30/18 mL). The mixture was refluxed under argon for 48 h. After cooling to r.t., the mixture was decanted. The organic layer was washed with aqueous solution of 2 M Na₂CO₃ (100 mL), and twice with water. The organic layer was dried over sodium sulfate and concentrated. The crude material is dissolved in hot toluene, methanol was added. The resulting precipitate was filtered. The solid was purified by filtration on short column chromatography (SiO₂, pentane/AcOEt (1/1)) to afford compound **43** as a white solid (1.76 g, 2.2 mmol, 94%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 56H), 1.45 (tt, J = 7.2 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 1.51 (s, 9H), 1.79 (tt, J = 7.2 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.42 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.51 (br. s, 1H), 6.67 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.3, 28.6, 29.5, 29.6, 29.63, 29.9 (several peaks), 32.1, 68.3, 80.9, 100.0, 105.7, 118.8, 127.3, 136.2, 138.0, 142.8, 152.9, 160.8.

ESI HRMS: Calc. [C₅₃H₉₂NO₄]⁺ = 806.7021, Found [MH⁺] = 806.7065.

Compound **44**



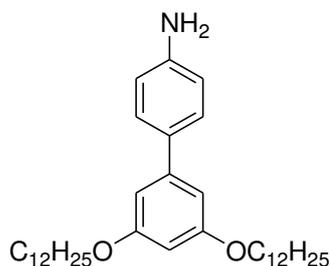
Trifluoroacetic acid (2 mL, 26.1 mmol) was added dropwise to a solution of compound **41** (1.07 g, 2.0 mmol) in dichloromethane (75 mL) under argon at 0 °C. The solution was allowed to slowly warm to room temperature and was stirred for 38 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (100 mL). The organic layer was washed twice with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt (1/1)) to afford compound **44** as a pale pink oil (0.80 g, 1.9 mmol, 92%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.26 (m, 20H), 1.79 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.7 Hz, 4H), 3.70 (br. s, 2H), 3.98 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 6.39 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 27.1, 29.5, 29.6, 32.0, 68.3, 99.5, 105.4, 115.4, 128.2, 131.8, 143.4, 146.2, 160.7.

ESI HRMS: Calc. [C₂₈H₄₄NO₂]⁺ = 426.3367, Found [MH⁺] = 426.3317.

Compound **45**



Trifluoroacetic acid (2 mL, 26.1 mmol) was added dropwise to a solution of compound **42** (1.10 g, 1.7 mmol) in dichloromethane (75 mL) under argon at 0 °C. The solution was allowed to slowly warm to room temperature and was stirred for 38 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (100 mL). The organic layer was washed twice with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude

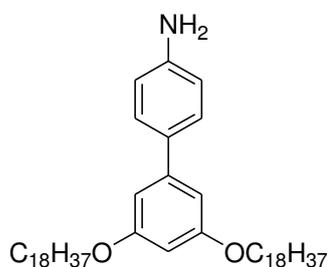
material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt (4/1)) to afford compound **45** as a colorless oil (0.92 g, 1.7 mmol, 93%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.26 (m, 36H), 1.77 (tt, J = 7.4 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.72 (br. s, 2H), 3.98 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.39 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.3, 27.1, 29.54, 29.58, 29.63, 29.82, 29.86 29.9, 32.1, 68.3, 99.5, 105.4, 115.4, 128.2, 131.8, 143.4, 146.2, 160.7.

ESI HRMS: Calc. [C₃₆H₆₀NO₂]⁺ = 538.4619, Found [MH⁺] = 538.4681.

Compound **46**

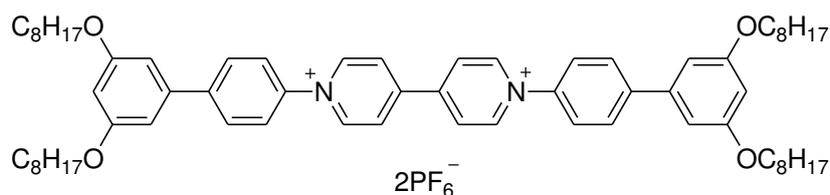


Trifluoroacetic acid (3 mL, 39.2 mmol) was added dropwise to a solution of compound **43** (1.651g, 2.1 mmol) in dichloromethane (75 mL) under argon at 0 °C. The solution was allowed to slowly warm to room temperature and was stirred for 12 h. The solution was poured into a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (100 mL). The organic layer was washed twice with water, dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt (20/3)) to afford compound **46** as a white solid (0.92 g, 1.7 mmol, 93%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.26 (m, 60H), 1.76 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.6 Hz, 4H), 3.70 (br. s, 2H), 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.39 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.4, 22.9, 26.3, 27.1, 29.5, 29.59, 29.64, 29.9 (several peaks), 32.2, 68.3, 99.5, 105.4, 115.4, 128.2, 131.8, 143.4, 146.2, 160.7.

ESI HRMS: Calc. [C₄₈H₈₄NO₂]⁺ = 706.6497, Found [MH⁺] = 706.6580.



Compound **47**²⁺ 2PF₆⁻

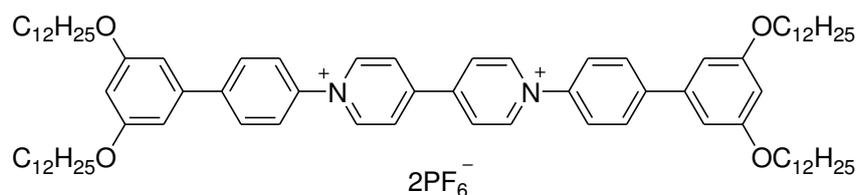
Compound **44** (0.79 g, 1.9 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.65 g, 0.8 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (100 mL, 1/1). The resulting turned dark brown solution was refluxed for 16 h under argon. After cooling to r.t., solvents were removed under vacuum. The crude material was dissolved in hot dichloromethane and methanol was added. The resulting precipitate was filtered. The solid was dried under vacuum to afford compound **47**²⁺ 2PF₆⁻ as a pale yellow solid (0.655 g, 0.5 mmol, 61%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, 1.5x10⁻³ M) δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H), 1.28 (m, 32H), 1.42 (tt, J = 7.5 Hz, J = 7.5 Hz, 8H), 1.77 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.5 Hz, 8H), 3.93 (t, J = 6.5 Hz, 8H), 6.47 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.62 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.67 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.74 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.45 (d, J = 4.6 Hz, 4H), 8.89 (d, J = 4.6 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, 1.5x10⁻³ M) δ = 14.3, 22.9, 26.3, 29.48, 29.49, 29.63, 32.1, 68.5, 101.7, 106.0, 124.5, 128.1, 129.6, 140.2, 141.3, 144.7, 145.5, 151.6, 161.1.

ESI HRMS: Calc. [C₆₆H₉₀N₂O₄]²⁺ = 487.3445, Found [M²⁺] = 487.3385.

Elemental Analysis (%) calcd for C₆₆H₉₀N₂O₄P₂F₁₂ (1264.62): C 62.65, H 7.17, N 2.21, found: C 62.67, H 6.92, N 2.35.



Compound **48**²⁺ 2PF₆⁻

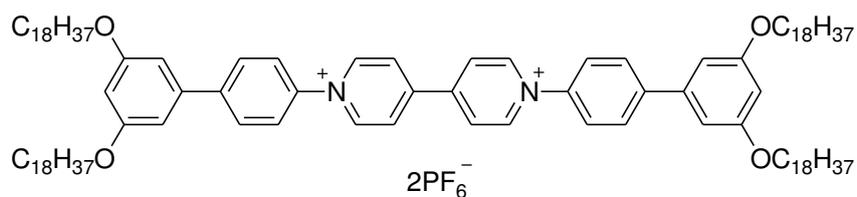
Compound **45** (0.89 g, 1.7 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.57 g, 0.8 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (100 mL, 1/1). The solution turned dark brown. The solution was refluxed for 16 h under argon. After cooling to r.t., solvents were removed under vacuum. The crude material was dissolved in hot dichloromethane and methanol was added. The resulting precipitate was filtered. The solid was dried under vacuum to afford compound **48**²⁺ 2PF₆⁻ as a pale yellow solid (0.726 g, 0.5 mmol, 62%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, 2.5x10⁻³ M) δ = 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 12H), 1.26 (m, 48H), 1.45 (tt, J = 7.5 Hz, J = 7.1 Hz, 8H), 1.77 (tt, J = 7.5 Hz, J = 6.3 Hz, 8H), 3.93 (t, J = 6.3 Hz, 8H), 6.47 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.67 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 8.46 (d, J = 6.1 Hz, 4H), 8.90 (d, J = 6.1 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, 2.5x10⁻³ M) δ = 14.3, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7 (several peaks), 29.8, 32.0, 68.3, 101.5, 105.8, 124.3, 128.0, 129.4, 140.0, 141.0, 144.6, 145.3, 151.4, 161.0.

ESI HRMS: Calc. [C₈₂H₁₂₂N₂O₄]²⁺ = 599.4697, Found [M²⁺] = 599.4614.

Elemental Analysis (%) calcd for C₈₂H₁₂₂N₂O₄P₂F₁₂ (1488.87): C 66.11, H 8.25, N 1.88, found: C 66.09, H 7.84, N 2.04.



Compound **49**²⁺ 2PF₆⁻

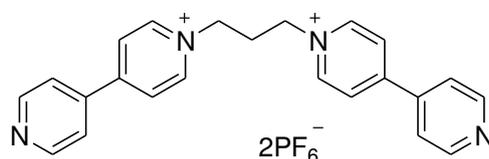
Compound **46** (1.323 g, 1.9 mmol) was added to a solution of 1,1'-bis(2,4-dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium bis-hexafluorophosphate (0.68 g, 0.9 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (100 mL, 1/1). The resulting dark brown solution was refluxed for 16 h under argon. After 2 h a precipitate had formed. After cooling to r.t., the formed precipitate was filtered. The precipitate was dissolved in hot chloroform and methanol was added. The resulting precipitate was filtered. The solid was dried under vacuum to afford compound **49**²⁺ 2PF₆⁻ as a pale beige solid (1.45 g, 0.8 mmol, 91%).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 80 °C, 2.5x10⁻³ M) δ = 0.98 (t, J = 6.4 Hz, 12H), 1.37 (m, 64H), 1.52 (tt, J = 8.0 Hz, J = 6.7 Hz, 8H), 1.84 (tt, J = 6.4 Hz, J = 7.9 Hz, 8H), 4.04 (t, J = 6.4 Hz, 8H), 6.58 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.77 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.90 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 8.60 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 9.03 (d, J = 5.7 Hz, 4H).

ESI HRMS: Calc. [C₁₀₆H₁₇₀N₂O₄]²⁺ = 767.6575, Found [M²⁺] = 767.6509.

Elemental Analysis (%) calcd for C₁₀₆H₁₇₀N₂O₄P₂F₁₂ (1825.24): C 69.71, H 9.38, N 1.53, found: C 69.97, H 9.11, N 1.67.

Compound **50**²⁺ 2PF₆⁻¹¹⁴



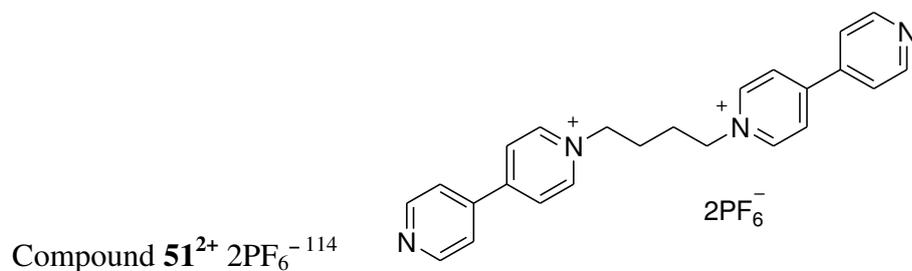
1,3-Dibromopropane (0.65 mL, 6.4 mmol) in MeCN (32 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (2.50 g, 16.0 mmol) in MeCN (24 mL). The solution was refluxed for a further 72 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (1/2/1/1)). The fraction containing the product were concentrated then dissolved in

H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **50**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (3.05 g, 4.7 mmol, 30%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 2.69 (qt, J = 7.7 Hz, 2H), 4.67 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 4.53 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.82 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 8.37 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.78 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.86 (d, J = 6.0 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 32.6, 58.6, 123.0, 127.3, 146.0, 151.7, 155.4, 155.39.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₃H₂₂N₄]²⁺ = 177.0917, Found [M]²⁺ = 177.0940.



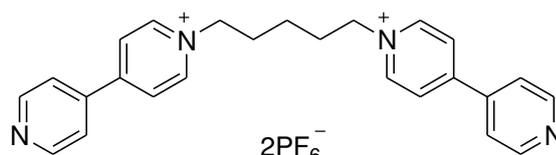
1,4-Dibromobutane (0.76 mL, 6.4 mmol) in MeCN (32 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (2.50 g, 16.0 mmol) in MeCN (24 mL). The solution was refluxed for a further 72 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (1/2/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **51**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (2.61 g, 4.0 mmol, 62%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 2.07 (m, 4H), 4.59 (m, 4H), 7.79 (d, J = 6.1 Hz, 4H), 8.33 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.74 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.85 (d, J = 6.1 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 28.1, 61.3, 122.7, 127.0, 142.0, 145.9, 152.1, 155.3.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₄H₂₄N₄]²⁺ = 184.0995, Found [M]²⁺ = 184.1001.

Compound **52**²⁺ 2PF₆^{-41b}



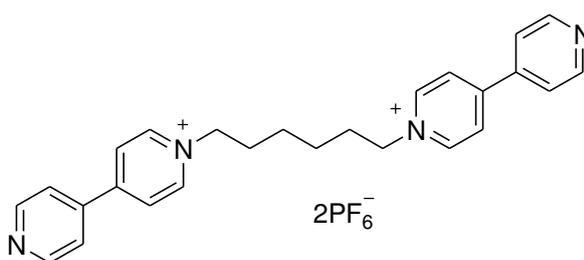
1,5-Dibromopentane (0.55 mL, 4.0 mmol) in MeCN (20 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (1.50 g, 9.6 mmol) in MeCN (15 mL). The solution was refluxed for a further 32 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/sat. NH₄Cl_{aq} (4/5/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **52**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (1.22 g, 4.0 mmol, 45%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.43 (qt, J = 7.4 Hz, 2H), 2.04 (tt, J = 7.4 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 4.55 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.78 (d, J = 6.4 Hz, 4H), 8.32 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 8.85 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 9.24 (d, J = 6.4 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 22.7, 30.7, 61.6, 122.4, 126.7, 141.8, 145.5, 151.8, 154.8.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₅H₂₆N₄]²⁺ = 191.1073, Found [M]²⁺ = 191.1067.

Compound **53**²⁺ 2PF₆⁻¹¹⁷



1,6-Dibromohexane (1.0 mL, 6.7 mmol) in MeCN (32 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (2.50 g, 16.0 mmol) in MeCN (24 mL). The solution was refluxed for a further 72 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (1/2/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was

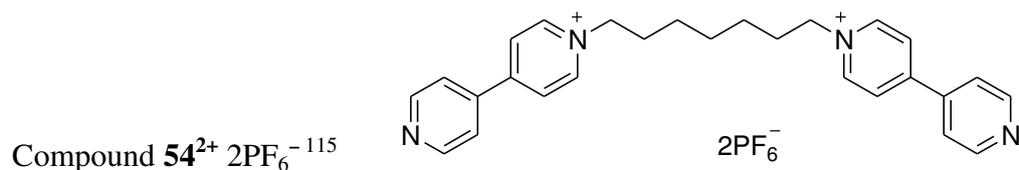
observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **53**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (1.72 g, 2.5 mmol, 37%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.42 (m, 4H), 1.99 (tt, J = 7.5 Hz, J = 7.2 Hz, 4H), 4.54 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.79 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 8.23 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 8.75 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 8.85 (d, J = 6.0 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 25.8, 31.4, 62.1, 122.7, 126.9, 142.1, 145.7, 152.1, 155.0.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₆H₂₈N₄]²⁺ = 198.1151, Found [M]²⁺ = 198.1152.

Elemental Analysis (%) calcd for C₂₆H₂₈N₄P₂F₁₂ (686.16): C 45.49, H 4.07, N 8.16, found: C 45.38, H 4.03, N 8.35.

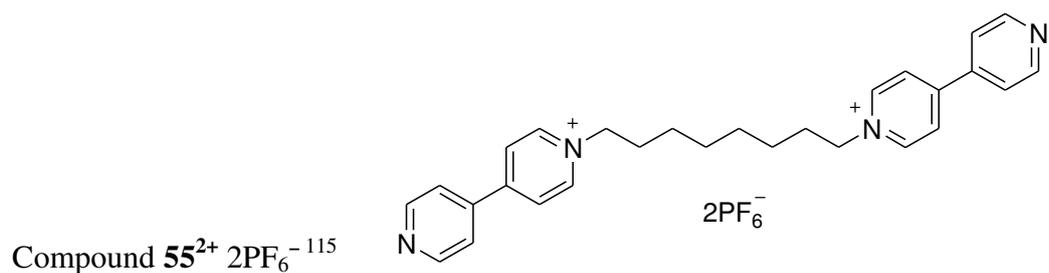


1,7-Dibromoheptane (1.1 mL, 6.4 mmol) in MeCN (32 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (2.50 g, 16.0 mmol) in MeCN (24 mL). The solution was refluxed for a further 72 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (1/2/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **54**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (2.63 g, 3.8 mmol, 59%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.40 (m, 6H), 1.99 (tt, J = 7.5 Hz, J = 7.3 Hz, 4H), 4.53 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.78 (d, J = 6.1 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.75 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 8.84 (d, J = 6.1 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 26.2, 28.8, 31.6, 62.3, 122.7, 126.9, 142.1, 145.7, 152.1, 155.0.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₇H₃₀N₄PF₆]²⁺ = 555.2107, Found [M²⁺ PF₆⁻] = 555.1968.

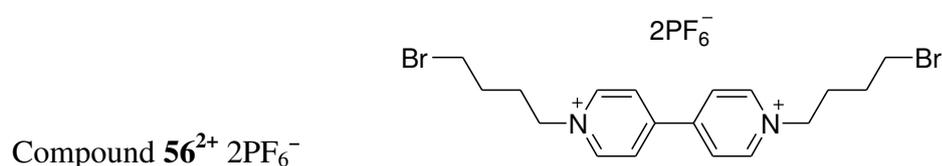


1,8-Dibromooctane (1.2 mL, 6.4 mmol) in MeCN (32 mL) was added dropwise over 1 h to a refluxing solution of 4,4'-bipyridine (2.50 g, 16.0 mmol) in MeCN (24 mL). The solution was refluxed for a further 72 h. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (1/2/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **55**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (2.40 g, 3.5 mmol, 21%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.37 (m, 8H), 1.98 (m, 4H), 2.22 (m, 4H), 4.53 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.83 (d, J = 5.9 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 6.6 Hz, 4H), 8.76 (d, J = 6.6 Hz, 4H), 8.86 (d, J = 5.9 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 36.1, 39.0, 41.5, 72.1, 132.7, 136.7, 152.5, 155.5, 161.3, 164.5.

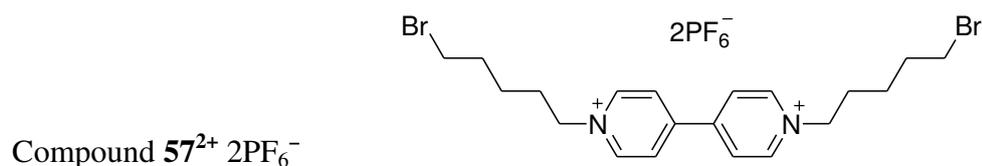
ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₈H₃₂N₄]²⁺ = 212.1308, Found [M]²⁺ = 212.1323.



To a refluxing solution of 1,4-dibromobutane (8.9 mL, 64.0 mmol) in MeCN (20 mL), a solution of 4,4'-bipyridine (1.00 g, 6.4 mmol) in MeCN (70 mL) was added dropwise over 1 h. The solution was refluxed for a further 72 h under argon. The resulting yellow precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was dissolved in H₂O, and a saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed.

After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **56**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (1.64 g, 2.3 mmol, 36%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.85 (tt, J = 6.4 Hz, J = 7.5 Hz, 4H), 2.34 (tt, J = 7.5 Hz, J = 7.6 Hz, 4H), 3.45 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 4.97 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 8.83 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 9.45 (d, J = 6.8 Hz, 4H).¹¹⁶



To a refluxing solution of 1,5-dibromopentane (8.7 mL, 64.0 mmol) in MeCN (20 mL), a solution of 4,4'-bipyridine (1.00 g, 6.4 mmol) in MeCN (70 mL) was added dropwise over 1 h. The solution was refluxed for a further 72 h under argon. The resulting yellow precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was dissolved in H₂O, and a saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **57**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (3.03 g, 40.2 mmol, 64%).

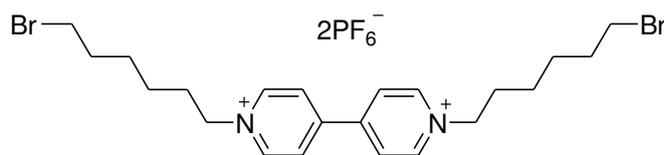
¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.54 (tt, J = 7.7 Hz, J = 7.0 Hz, 4H), 1.85 (tt, J = 6.2 Hz, J = 7.7 Hz, 4H), 2.16 (tt, J = 7.7 Hz, J = 7.7 Hz, 4H), 3.40 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 4.91 (t, J = 6.2 Hz, 4H), 8.76 (d, J = 6.6 Hz, 4H), 9.39 (d, J = 6.6 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 25.0, 30.9, 32.5, 34.5, 62.7, 128.1, 146.5, 150.8.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₀H₂₈Br₂N₂PF₆]⁺ = 601.0236, Found [M²⁺ PF₆⁻]⁺ = 601.0204.

Elemental Analysis (%) calc. for C₂₀H₂₈N₄Br₂P₂F₁₂ (744.00): C 32.19, H 3.78, N 3.75, found: C 32.21, H 3.79, N 3.75.

Compound **58**²⁺ 2PF₆⁻¹¹⁷



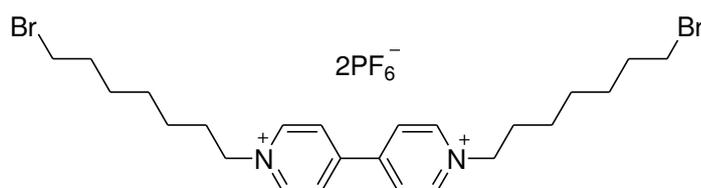
To a refluxing solution of 1,6-dibromohexane (9.9 mL, 64.0 mmol) in MeCN (20 mL), a solution of 4,4'-bipyridine (1.00 g, 6.4 mmol) in MeCN (70 mL) was added dropwise over 1 h. The solution was refluxed for a further 72 h under argon. The resulting yellow precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was dissolved in H₂O, and a saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **58**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (2.06 g, 2.7 mmol, 42%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.41 (tt, J = 7.4 Hz, J = 7.1 Hz, 4H), 1.50 (tt, J = 7.7 Hz, J = 7.1 Hz, 4H), 1.88 (tt, J = 6.7 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 2.04 (tt, J = 7.7 Hz, J = 7.4 Hz, 4H), 3.49 (t, J = 6.7, 4H), 4.62 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 8.38 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 8.90 (d, J = 6.8 Hz, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 25.6, 28.0, 31.6, 33.0, 35.0, 62.9, 128.1, 146.5, 150.8.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₂₂H₃₂Br₂N₂PF₆]⁺ = 629.0549, Found [M²⁺ PF₆⁻]⁺ = 629.0536.

Compound **59**²⁺ 2PF₆⁻

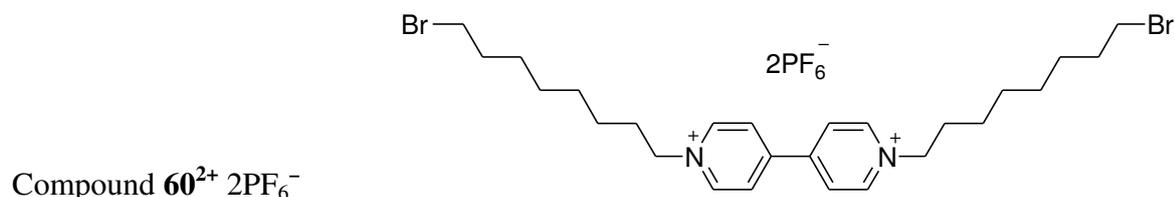


To a refluxing solution of 1,7-dibromoheptane (3.3 mL, 19.4 mmol) in MeCN (7 mL), a solution of 4,4'-bipyridine (0.30 g, 1.9 mmol) in MeCN (25 mL) was added dropwise over 1 h. The solution was refluxed for a further 72 h under argon. The resulting yellow precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was dissolved in H₂O and EtOH, and a saturated aqueous solution of KPF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **59**²⁺ 2PF₆⁻ as a white solid (1.18 g, 1.5 mmol, 76%).

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ = 1.40 (m, 12H), 1.84 (tt, J = 6.7 Hz, J = 7.0 Hz, 4H), 2.02 (tt, J = 7.8 Hz, J = 6.9 Hz, 4H), 3.48 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 3.49 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 8.39 (d, J = 6.2 Hz, 4H), 8.91 (d, J = 6.2 Hz, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ = 26.2, 28.4, 28.6, 31.7, 33.2, 35.2, 62.9, 128.1, 146.5, 150.8.

ESI HRMS: m/z Calc. $[\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2]^{2+} = 256.0608$, Found $[\text{M}]^{2+} = 252.0597$.



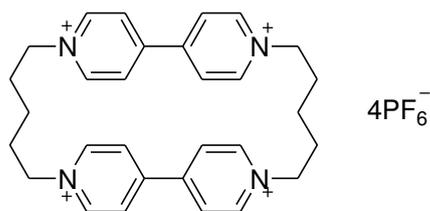
To a refluxing solution of 1,8-dibromooctane (3.5 mL, 18.4 mmol) in MeCN (6 mL), a solution of 4,4'-bipyridine (0.29 g, 1.8 mmol) in MeCN (20 mL) was added dropwise over 1 h. The solution was refluxed for a further 72 h under argon. The resulting yellow precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was dissolved in H_2O and EtOH, and a saturated aqueous solution of NH_4PF_6 was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H_2O and dried under vacuum to give compound **60** $^{2+}$ 2PF_6^- as a white solid (0.96 g, 1.2 mmol, 63%).

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ = 1.15 (m, 16H), 1.43 (tt, J = 6.9 Hz, J = 6.5 Hz, 4H), 1.80 (m, 4H), 3.92 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 4.39 (t, J = 7.8, 4H), 8.15 (d, J = 6.6 Hz, 4H), 8.68 (d, J = 6.6 Hz, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ = 26.3, 28.5, 29.0, 29.3, 31.8, 33.4, 35.3, 63.0, 128.1, 146.5, 150.8.

ESI HRMS: m/z Calc. $[\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PF}_6]^+ = 685.1176$, Found $[\text{M}^{2+}\text{PF}_6^-]^+ = 685.1151$.

Compound **61**⁴⁺ 4PF₆⁻



Method A

A solution of compound **57**²⁺ 2PF₆⁻ (2.00 g, 2.7 mmol) and 4,4'-bipyridine (0.42 g, 2.7 mmol) in DMF (135 mL) was heated at 80 °C under argon for 10 days. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **61**⁴⁺ 4PF₆⁻ as a white solid (0.19 g, 0.18 mmol, 7%).

Method B

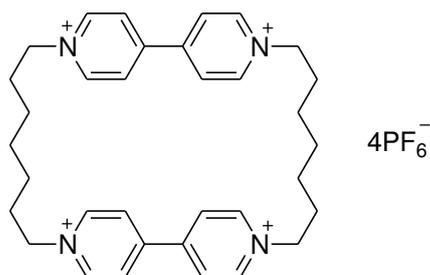
A solution of compound **52**²⁺ 2PF₆⁻ (1.80 g, 2.7 mmol) and 1,5-dibromopentane (0.62 g, 2.7 mmol) in DMF (135 mL) was heated at 80 °C under argon for 10 days. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **61**⁴⁺ 4PF₆⁻ as a white solid (0.11 g, 0.11 mmol, 4%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 0.78 (m, 4H), 1.96 (m, 8H), 4.65 (t, J = 5.9 Hz, 8H), 8.12 (d, J = 7.0 Hz, 8H), 8.70 (d, J = 7.0 Hz, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 22.2, 30.0, 63.0, 127.9, 146.4, 151.0.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₃₀H₃₆N₄PF₆]³⁺ = 199.0855, Found [M⁴⁺ PF₆⁻] = 199.0997.

Anion exchange: a saturated solution of tetraethylammonium chloride in MeCN was added to a saturated solution of **61**⁴⁺ 4PF₆⁻ in MeCN until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with MeCN and dried under vacuum to give compound **61**⁴⁺4Cl⁻ as a white solid.



Compound **62**⁴⁺ 4PF₆⁻

Method A

A solution of compound **59**²⁺ 2PF₆⁻ (2.00 g, 2.5 mmol) and 4,4'-bipyridine (0.39 g, 2.5 mmol) in DMF (125 mL) was heated at 80 °C under argon for 10 days. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/ H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **62**⁴⁺ 4PF₆⁻ as a white solid (0.29 g, 0.27 mmol, 11%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 0.98 (m, 8H), 1.27 (tt, J = 7.0 Hz, J = 8.0 Hz, 4H), 1.91 (br, 8H), 4.62 (t, J = 6.2 Hz, 8H), 8.32 (d, J = 6.8 Hz, 8H), 8.78 (d, J = 6.8 Hz, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 25.6, 29.4, 31.2, 63.1, 127.9, 146.2, 150.5.

ESI HRMS: m/z Calc. [C₃₄H₄₄N₄P₂F₁₂]²⁺ = 399.1419, Found [M⁴⁺ 2PF₆⁻] = 399.1472 and m/z Calc. [C₃₄H₄₄N₄PF₆]³⁺ = 217.7730, Found [M⁴⁺ PF₆⁻] = 217.7754.

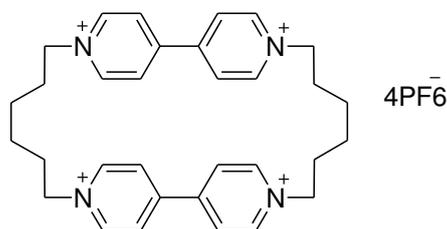
Elemental Analysis (%) calcd for C₃₄H₄₄N₄P₄F₂₄ (1088.21): C 37.51, H 4.07, N 5.15, found: C 37.21, H 4.21, N 4.89.

Method B

A solution of compound **54**²⁺ 2PF₆⁻ (1.88 g, 2.7 mmol) and 1,7-dibromoheptane (0.69 g, 2.7 mmol) in DMF (135 mL) was heated at 80 °C under argon for 10 days. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/ H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **61**⁴⁺ 4PF₆⁻ as a white solid (0.13 g, 0.11 mmol, 5%).

Recorded NMR spectra were consistent with those obtained previously.

Compound **65**⁴⁺ 4PF₆⁻



1,6-Hexanediamine (0.546 g, 4.7 mmol) was added to a solution of compound **64**⁴⁺ 4PF₆⁻ (6.17 g, 4.7 mmol) and tetrathiafulvalene (1.92 g, 9.4 mmol) in a mixture of MeCN/EtOH (415 mL, (3/1)). The green solution was stirred at r.t. under argon atmosphere for 12 h. The solvent was evaporated and the crude product was dissolved in MeCN. Saturated Et₄NCl in MeCN was added until no further precipitation was observed. The resulting precipitate was filtered. The solid was dissolved in water and continuously extracted for 2 days with CHCl₃. The aqueous phase became red. The aqueous phase was evaporated and purified by column chromatography (SiO₂, MeCN/MeOH/ H₂O/sat. NH₄Cl_{aq} (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of KPF₆ was added until no further precipitation was observed. The resulting precipitate was filtered ; the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **65**⁴⁺ 4PF₆⁻ as a white solid (0.69 g, 0.65 mmol, 14%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 0.94 (m, 8H), 1.96 (m, 8H), 4.60 (t, J = 5.8 Hz, 8H), 8.23 (d, J = 6.5 Hz, 8H), 8.79 (d, J = 6.5 Hz, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 25.6, 30.9, 63.0, 127.8, 146.4, 150.5.

ESI HRMS: Calc. [C₃₂H₄₀N₄PF₆]³⁺ = 208.4293, Found [M⁴⁺ PF₆⁻] = 208.4321 and m/z Calc. [C₃₂H₄₀N₄]⁴⁺ = 120.0808, Found [M⁴⁺] = 120.0815.

Elemental Analysis (%) calcd for C₃₂H₄₂N₄P₄F₂₄ (1060.18): C 36.24, H 3.80, N 5.28, found: C 35.95, H 3.78, N 5.26.

Anion exchange: a saturated solution of tetraethylammonium chloride in MeCN was added to a saturated solution of **61**⁴⁺ 4PF₆⁻ in MeCN until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with MeCN and dried under vacuum to give compound **61**⁴⁺ 4Cl⁻ as a white solid.

Crystallographic structure parameters

61⁴⁺4PF₆⁻

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051148

Crystallization solvents: CH₃CN/Et₂O

Crystal size: 0.150 x 0.100 x 0.040 mm

Identification: C₃₀H₃₆N₄(PF₆)₄

Formula: C₃₀H₃₆F₂₄N₄P₄

Formula Weight: 1032.51

Color: Colorless

Crystal system: orthorhombic

Space group: I b a m

Unit cell dimensions (Å and deg.):

a = 23.9500(13)	α = 90
b = 7.9241(4)	β = 90
c = 21.1235(11)	γ = 90

Volume: 4008.9(4) Å³

Z = 4

Density: 1.711 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.331 mm⁻¹

2θ_{max}: 56.078 deg.

Reflections collected: 14117

Reflections unique: 2504

Goodness of fit: 1.046

R_f = 0.0606

wR_f = 0.1906

$62^{4+}4PF_6^-$

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051149

Crystallization solvents: MeNO₂/Et₂O

Crystal size: 0.250 x 0.220 x 0.200 mm

Identification: (C₃₄H₄₄N₄)(CH₃NO₂)₃(PF₆)₃

Formula: C₃₇H₅₃F₁₈N₇O₆P₃

Formula Weight: 1126.77

Color: Colorless

Crystal system: Orthorhombic

Space group: C m c a

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 24.2281(11) α = 90

b = 16.2943(7) β = 90

c = 25.5184(11) γ = 90

Volume: 10074.2(8) Å³

Z = 8

Density: 1.486 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.234 mm⁻¹

2θ_{max}: 55.808 deg.

Reflections collected: 36571

Reflections unique: 6161

Goodness of fit: 1.190

R_f = 0.1078

wR_f = 0.3587

61²⁺2PF₆⁻ (Ether)

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051241

Crystallization solvents: MeCN/Et₂O

Crystal size: 0.45 x 0.40 x 0.35 mm

Identification: (C₃₀H₃₆N₄)₂(C₄H₁₀)(C₂H₃N)₂(PF₆)₄

Formula: C₆₈H₈₈F₂₄N₁₀OP₄

Formula Weight: 1641.36

Color: Black

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P 21 21 21

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 15.7788(5) α = 90

b = 17.1208(7) β = 90

c = 28.0061(9) γ = 90

Volume: 7565.7(5) Å³

Z = 4

Density: 1.441 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.208 mm⁻¹

2θmax: 58.062 deg.

Reflections collected: 45215

Reflections unique: 19627

Goodness of fit: 1.028

R_f = 0.0884

wR_f = 0.2402

61²⁺2PF₆⁻ (PhMe)

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051242

Crystallization solvents: MeCN/PhMe

Crystal size: 0.42 x 0.40 x 0.30 mm

Identification: (C₃₀H₃₆N₄)(C₇H₈)(C₂H₃N)(PF₆)₂

Formula: C₃₉H₄₇F₁₂N₅P₂

Formula Weight: 875.75

Color: Black

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P 21 21 21

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 14.767(5) α = 90

b = 15.632(5) β = 90

c = 18.005(5) γ = 90

Volume: 4156(2) Å³

Z = 4

Density: 1.400 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.194 mm⁻¹

2θmax: 56.000 deg.

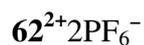
Reflections collected: 23293

Reflections unique: 10033

Goodness of fit: 1.018

R_f = 0.0604

wR_f = 0.1658



Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051150

Crystallization solvents: MeCN/iPr₂O

Crystal size: 0.500 x 0.350 x 0.300 mm

Identification: (C₃₄H₄₄N₄)(C₂H₃N)₂(PF₆)₂

Formula: C₃₈H₅₀F₁₂N₆P₂

Formula Weight: 880.78

Color: Blue

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P 21 21 21

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 13.5413(8) α = 90

b = 14.3275(9) β = 90

c = 22.1621(14) γ = 90

Volume: 4299.7(5) Å³

Z = 4

Density: 1.361 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.188 mm⁻¹

2θ_{max}: 58.132 deg.

Reflections collected: 26866

Reflections unique: 11473

Goodness of fit: 1.006

R_f = 0.0931

wR_f = 0.2662

[62/TTF]⁴⁺ 4PF₆⁻

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051152

Crystallization solvents: MeCN/iPr₂O

Crystal size: 0.450 x 0.250 x 0.200 mm

Identification: (C₃₄H₄₄N₄)(C₆H₄S₄)(C₂H₃N)₂(PF₆)₄

Formula: C₄₄H₅₄F₂₄N₆P₄S₄

Formula Weight: 1375.05

Color: Green

Crystal system: Monoclinic

Space group: P 21/c

Unit cell dimensions (Å and deg.):

a = 10.0815(7)	α = 90
b = 13.6749(10)	β = 115.451(3)
c = 23.3545(14)	γ = 90

Volume: 2907.3(3) Å³

Z = 2

Density: 1.571 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.389 mm⁻¹

2θ_{max}: 56.020 deg.

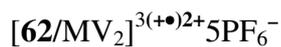
Reflections collected: 28352

Reflections unique: 7028

Goodness of fit: 1.022

R_f = 0.0861

wR_f = 0.2952



Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051151

Crystallization solvents: MeCN/iPr₂O

Crystal size: 0.420 x 0.240 x 0.200 mm

Identification: (C₃₄H₄₄N₄)(C₁₂H₁₄N₂)₂(PF₆)₅

Formula: C₅₈H₇₂F₃₀N₈P₅

Formula Weight: 1606.08

Color: Blue

Crystal system: Orthorhombic

Space group: I b a m

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 11.8988(4) α = 90

b = 21.8945(7) β = 90

c = 25.6947(8) γ = 90

Volume: 6693.9(4) Å³

Z = 4

Density: 1.594 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.267 mm⁻¹

2θmax: 60.018 deg.

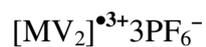
Reflections collected: 28616

Reflections unique: 4987

Goodness of fit: 1.067

R_f = 0.0578

wR_f = 0.1685



Crystallization solvents: MeCN/iPr₂O

Crystal size: 0.350 x 0.320 x 0.300 mm

Identification: (C₁₂H₁₄N₂)₂(PF₆)₃

Formula: C₂₄H₂₈F₁₈N₄P₃

Formula Weight: 807.41

Color: Black

Crystal system: Orthorhombic

Space group: I b a m

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 21.4514(8) α = 90

b = 11.2075(4) β = 90

c = 13.0017(6) γ = 90

Volume: 3125.8(2) Å³

Z = 4

Density: 1.716 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.324 mm⁻¹

2θ_{max}: 62.134 deg.

Reflections collected: 14329

Reflections unique: 2606

Goodness of fit: 1.073

R_f = 0.0399

wR_f = 0.1235

$65^{4+}4PF_6^{-}$

Reference Cambridge Crystallographic Data Centre: 1051151

Crystallization solvents: MeCN/iPr₂O

Crystal size: 0.350 x 0.320 x 0.300 mm

Identification: (C₃₂H₄₀N₄)(PF₆)₄

Formula: C₃₂H₄₀F₂₄N₄P₄

Formula Weight: 1060.56

Color: Colorless

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P n n a

Unit cell dimensions (Å and deg.): a = 15.0492(7) α = 90

b = 25.0265(11) β = 90

c = 11.7886(6) γ = 90

Volume: 4439.9(4) Å³

Z = 4

Density: 1.587 Mg/m³

Temperature: 173(2) K

Absorption coefficient: 0.302 mm⁻¹

2θmax: 58.060 deg.

Reflections collected: 26441

Reflections unique: 5915

Goodness of fit: 1.049

R_f = 0.0777

wR_f = 0.2348

Liste des figures et tableaux

Figure I-1 :	Structure du radical du phénalenyl.....	4
Figure I-2 :	Structures et équations redox (A) et (B) des systèmes de type Weitz générant respectivement un radical cation ou un radical anion.	5
Figure I-3:	Réduction du méthyl viologène (A) et du <i>N</i> -méthylpyridium (B) et valeurs des potentiels de réduction associés (C) a) NMP dans l'eau, pH = 6,85, KCl à 1,0 M, NMP 1×10^{-4} M, électrode à goutte tombante de mercure ; b) MV dans l'eau, pH = 7, tampon phosphate, MV 4×10^{-4} M, électrode à goutte tombante de mercure.....	6
Figure I-4 :	Diagramme énergétique de la formation de π -mères. A gauche : association d'un radical cation et de son parent ; A droite : association d'un radical anion et de son parent.....	7
Figure I-5 :	Signal RPE du radical cation du monomère OMB (A) et du dimère (B)	9
Figure I-6 :	(A) Spectre UV-visible proche infrarouge du radical cation du pérylène (1) et du π -mère du pérylène (2) ; (B) Structure du pérylène.....	9
Figure I-7 :	Bis-tétrathiafulvalène structure (A) et voltampérométrie cyclique (B) à 5 mM dans du dichlorométhane en présence de Bu_4NPF_6 , Vitesse de balayage $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, électrode de travail en platine.....	10
Figure I-8 :	Structure et distance interplanaire des π -mères de (A) Méthyl viologène $(\text{MV})_2^{\bullet+}\text{BF}_4^-$, (B) $(\text{OMB})_2^{\bullet+}\text{SbCl}_6^-$, (C) $(\text{TCNQ})_2^{\bullet}\text{Pr}_4\text{N}^+$, (D) S,S,S,S-bis(dithio-diméthyléthylène)tétrathiafulvalène $(\text{TMET})_2^{\bullet+}\text{PF}_6^-$	11
Figure I-9 :	Diagramme énergétique des orbitales frontières de π -dimères	12
Figure I-10 :	Spectre d'absorption du radical cation d'un dérivé de tétrathiafulvalène en l'absence (1) et en présence de cucurbit[8]uril (2).	14
Figure I-11 :	Voltampérogrammes cycliques à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ du monomère du méthyl viologène à 0,5 mM (trait pointillé) et de son π -dimère en présence de 2 équivalents de cucurbit[8]uril (trait plein) dans un tampon phosphate à 0,075 M à pH = 7,0, électrode de travail en carbone vitreux et électrode de référence de calomel saturé.	15
Figure I-12 :	Structures et distances interplanaires des π -dimères de (A) Méthyl viologène $\text{MV}^{\bullet+}\text{PF}_6^-$, (B) $\text{OMB}^{\bullet+}\text{SbCl}_6^-$, (C) $\text{TCNQ}^{\bullet}\text{Pr}_4\text{N}^+$, (D) Tétraméthylthio-tétrathiafulvalène $\text{TMT-TTF}^{\bullet+} [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$	16
Figure I-13 :	π -dimérisation d'un bis-viologène à espaceur propyle	19
Figure I-14 :	Bis-viologène relié par un calixarène synthétisé par l'équipe de Sallé.....	20
Figure I-15 :	Bis-viologène relié par un calixarène synthétisé par l'équipe de Bucher	20
Figure I-16 :	Bis-pérylène diimide synthétisé par le groupe de Würthner	21
Figure I-17 :	Carrousel moléculaire synthétisé par l'équipe de Bucher.....	21

Figure I-18 :	Représentation schématique de la « Blue-Box ».....	22
Figure I-19 :	Rotaxane à stations multiples	23
Figure I-20 :	Caténane à rotation électrostimulée	24
Figure I-21 :	Structure de la γ -cyclodextrine.....	25
Figure I-22 :	Structure du cucurbit[8]uril.....	26
Figure I-23 :	Représentation schématique des complexes formés entre le cucurbit[8]uril et les méthyl viologènes décrit par le laboratoire de Kim.....	26
Figure I-24 :	Cage auto-assemblée par liaison de coordination utilisée par Fujita	27
Figure I-25 :	Bis-viologènes (A) et tris-viologènes (B) utilisés par le groupe de Li pour construire des architectures en présence de cucurbit [8]uril et leur mode d'assemblage (C).....	28
Figure I-26 :	(A) Structure des dérivés de tétrathiafulvalène utilisé par le groupe de Zhu et (B) représentation schématique de leur assemblage	30
Figure I-27 :	Macrocycle bis-tétrathiafulvalène développé par l'équipe de Martin	30
Figure I-28 :	Macrocycle peptidique substitué par des naphthalènes diimides synthétisé par l'équipe de Ghadiri.....	31
Figure I-29 :	(A) Structure du dérivé de bis-tétrathiafulvalène synthétisé par le groupe de Chiu et étudié par le groupe de Novoa et (B) son mode d'assemblage.....	32
Figure I-30 :	Tris-porphyrine synthétisée par l'équipe de Fukuzumi	33
Figure I-31 :	Trimère (A), tétramère (B) et hexamère (C) de tétrathiafulvalène synthétisé par le groupe de Ioda.....	34
Figure I-32 :	Tétra-viologène synthétisé par le groupe de Li	34
Figure I-33 :	Structure du naphthalène étudié par le groupe de Miller	35
Figure II-1 :	Représentation schématique de l'assemblage de viologènes visé.....	38
Figure II-2 :	Structure générale des molécules cibles.....	38
Figure II-3 :	Rétrosynthèse envisagée	40
Figure II-4 :	Schéma synthétique de la bipyridine tétraester. a) EtONa, EtOH ; HCl, H ₂ O b) Ammoniaque à 30%, reflux c) PhPOCl ₂ , reflux d) Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , Zn, Et ₄ NI, DMF, 70 °C	41
Figure II-5 :	Schéma de synthèse des composés 8 et 9 . Les conditions réactionnelles en rouge ont été utilisées à partir du brut du composé 3 , les conditions en bleu ont été utilisées avec le composé 3 filtré sur silice.....	43
Figure II-6 :	Schéma de synthèse du composé 11 . a) NaBH ₄ , EtOH, reflux b) NaH, DMF, 1-bromooctane, température ambiante.	45
Figure II-7 :	Schéma de synthèse des composés 14 et 15 . a) PBr ₅ , chloroforme, b) NaBH ₄ , EtOH c) NaH, DMF, RBr.	46
Figure II-8 :	Pyridine déhalogénée isolée suite aux réactions de couplage	46

Figure II-9 :	Schéma de synthèse de l'acide boronique 17 et de l'ester boronique 18 . a) THF, -78 °C, <i>n</i> -BuLi, B(OiPr) ₃ , TA ; b) PdCl ₂ (dppf), pinacol borane, Et ₃ N, Toluène.	47
Figure II-10 :	Schéma de synthèse du composé 19	47
Figure II-11 :	Schéma de synthèse des composés 20 et 21 ; a) MeOTf, MeCN, MW.	48
Figure II-12 :	Schéma de synthèse du viologène 22 ²⁺ 2OTf ⁻	49
Figure II-13 :	Voltampérogramme de 22 ²⁺ , dans l'acétonitrile en présence de NBu ₄ PF ₆ (0,1 M) (Vitesse de balayage 0.1 V.s ⁻¹ , électrode de travail en carbone vitreux).	49
Figure II-14 :	Spectroélectrochimie du composé 22 ²⁺ 2OTf ⁻ avant électrolyse en noir et après électrolyse à 0,25 V (<i>vs</i> AgCl/Ag) en violet, à 0,50 V (<i>vs</i> AgCl/Ag) en rouge (dans l'acétonitrile en présence de NBu ₄ PF ₆ (0,1 M), électrode de travail en platine).	50
Figure II-15 :	Formule générale des bis-aryles viologènes cibles	51
Figure II-16 :	Schéma réactionnel générale de la réaction de Zincke	52
Figure II-17 :	Schéma de synthèse de l'aniline 26 , a) K ₂ CO ₃ , DMF, 1-bromooctane, b) LiOH, MeOH, THF, H ₂ O, c) HNO ₃ , AcOH, cyclohexane, d) EtOH, Hydrazine, Pd/C.	53
Figure II-18 :	Schéma de synthèse du composé 27 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ , a) EtOH, MeCN, 26 , reflux 16 heures, 32%.	53
Figure II-19 :	Schéma de synthèse des anillines 32 à 34 ; a) NH ₃ , Ar, 45 °C, puis AcOH, AcONa, anhydride phtalique, b) R-Br, K ₂ CO ₃ , NaI, DMF, 80 °C, c) hydrazine, EtOH.....	54
Figure II-20 :	Schéma de synthèse des viologènes 35 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ , 36 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ et 37 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ , a) EtOH, MeCN, aniline correspondante, reflux.....	55
Figure II-21 :	Structure générales des bis-diaryles viologènes cibles.....	56
Figure II-22 :	Schéma de synthèse des anilines 44 , 45 et 46 , a) BBr ₃ , dichlorométhane, b) RBr, K ₂ CO ₃ , DMF, 80 °C, c) acide boronique 4-(<i>N</i> -Boc-amino)phényle, K ₂ CO ₃ , Pd(PPh ₃) ₄ , MeOH, toluène, H ₂ O, d) TFA, dichlorométhane.	57
Figure II-23 :	Schéma de synthèse des composés 47 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ , 48 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ et 49 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ a) EtOH, MeCN, aniline correspondante, 80 °C.	58
Figure III-1 :	Représentation schématique du mouvement moléculaire sous contrôle redox des bis-viologènes linéaires.....	59
Figure III-2 :	Représentation schématique du mouvement moléculaire des cyclophanes visé	60
Figure III-3 :	Voies de synthèse envisagées.....	61
Figure III-4 :	Schéma de synthèse des composés 50 ²⁺ 2PF ₆ ⁻ à 55 ²⁺ 2PF ₆ ⁻	61

Figure III-5 :	Schéma de synthèse des composés $56^{2+}2PF_6^-$ à $60^{2+}2PF_6^-$	61
Figure III-6 :	Schéma de synthèse du composé $61^{2+}4PF_6^-$	62
Figure III-7 :	Schéma de synthèse du composé $62^{2+}4PF_6^-$	63
Figure III-8 :	Tentatives de cyclisation par la voie de synthèse B avec les précurseurs $56^{2+}2PF_6^-$, $58^{2+}2PF_6^-$ et $60^{2+}2PF_6^-$	63
Figure III-9 :	Essais de synthèse des cyclophanes à espaceurs différenciés	64
Figure III-10 :	Dérivé de 1,5-dihydroxynaphtalène utilisé comme template dans la synthèse de la « Blue-Box »	64
Figure III-11 :	Structure du tétrathiafulvalène	65
Figure III-12 :	Nouvelle approche de synthèse des bis-viologènes cycliques	66
Figure III-13 :	Schéma de synthèse du composé $65^{4+}4PF_6^-$; a) chlorodinitrobenzène, MeCN, Ar, reflux, 7 jours ; b) hexaméthylène diamine, EtOH, MeCN, Ar, T. A., 12 heures.	67
Figure III-14 :	Schéma réactionnel de la synthèse de $65^{4+}4PF_6^-$ en présence de tétrathiafulvalène ; a) hexaméthylène diamine, tétrathiafulvalène (TTF), EtOH, MeCN, Ar, T. A., 12 heures.	68
Figure III-15 :	Nomenclature des distances et angles mesurés	69
Figure III-16 :	(A) Structure du composé $61^{4+}4PF_6^-$; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue du dessus ; (D) structure cristalline vue de profil ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis).	72
Figure III-17 :	(A) Structure du composé $62^{4+}4PF_6^-$; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue du dessus ; (D) structure cristalline vue de profil ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).	73
Figure III-18 :	(A) Structure du composé $65^{4+}4PF_6^-$; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue du dessus ; (D) structure cristalline vue de profil ; (E) représentation de la maille associée ; (B, C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).	74
Figure III-19 :	(A) Structure du composé $61^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ obtenue par diffusion d'éther dans l'acétonitrile ; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue de profil ; (D) structure cristalline vue du dessus ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).	75
Figure III-20 :	(A) Structure du composé $61^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ obtenue par diffusion de toluène dans l'acétonitrile ; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue de profil ; (D) structure cristalline vue du dessus ; (E) représentation de la maille associée ; (B, C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis).	76

- Figure III-21 : (A) Structure du composé $62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$; (B) structure cristalline vue de face ; (C) structure cristalline vue de profil ; (D) structure cristalline vue du dessus ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis)..... 77
- Figure III-23 : (A) Structure des composés $62^{4+}4PF_6^-$ et TTF ; (B) structure cristalline du complexe $[62/TTF]^{4+}4PF_6^-$ vue de face ; (C) représentation « space filling » du complexe; (D) structure cristalline vue du dessus ; (E) représentation de la maille associée ; (C et D : pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les molécules de solvants ont été omis)..... 79
- Figure III-25 : (A) Structures des composés $62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ et $MV^{+\bullet}$; (B) structure cristalline du complexe $[62/MV_2]^{3(+\bullet)2+}5PF_6^-$ vue de face ; (C) structure cristalline vue de profil (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- et les méthyl viologènes ont été omis) ; (D) structure cristalline vue du dessus (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis) ; (E) représentation de la maille associée..... 83
- Figure III-26 : (A) Structure du méthyl viologène à valence mixte $[MV_2]^{3+}$; (B) structure cristalline du complexe $[MV_2]^{3+}3PF_6^-$ vue de face ; (C) structure cristalline vue du dessus (pour des raisons de clarté les ions PF_6^- ont été omis) ; (E) représentation de la maille associée. 84
- Figure III-25 : Voltampérogramme cyclique du composé $62^{4+}4Cl^-$ à $2,0 \times 10^{-4}$ M dans H_2O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 V.s^{-1}$, électrode de travail en platine). 86
- Figure III-26 : Voltampérogramme cyclique du composé $65^{4+}4Cl^-$ à $5,8 \times 10^{-4}$ M dans H_2O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 V.s^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux). 86
- Figure III-27 : Voltampérogramme cyclique du composé $65^{4+}4PF_6^-$ à $3,5 \times 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile en présence de TBAPF₆ à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 V.s^{-1}$, électrode de travail en carbone vitreux). 87
- Figure III-28 : Spectre différentiel UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons du $MV^{2+}2Cl^-$ à 4×10^{-4} dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 V.s^{-1}$) 89
- Figure III-29 : Spectre UV-visible-proche infrarouge au cours de la réduction à deux électrons du composé $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 V.s^{-1}$)..... 90

Figure III-30 :	Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons du composé $65^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	91
Figure III-31 :	Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons du composé $65^{4+}4PF_6^-$ à 2×10^{-4} dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de TBAPF ₆ , (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	92
Figure III-32 :	Voltampérogramme cyclique d'un mélange des composés $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} et de $MV^{2+}2Cl^-$ à 2×10^{-4} dans H ₂ O en présence de KCl à 0,1 M, (vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail en platine).	93
Figure III-33 :	Spectre UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction d'un mélange équimolaire des composés $62^{4+}4Cl^-$ à 2×10^{-4} et de $MV^{2+}2Cl^-$ à 2×10^{-4} dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl, (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 V à -0,80 V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	95
Tableau I-1 :	Longueurs d'onde et coefficients d'absorption de la bande d'absorption IVCT de π -mère	10
Tableau I-2 :	Longueur d'onde et coefficient d'absorption de la bande d'absorption IVCT de π -dimères.	15
Tableau I-3 :	Constantes d'équilibres et données thermodynamiques pour des associations de π -mères dans le dichlorométhane à 22 °C, mesurées par RPE.	17
Tableau I-4 :	Constantes d'équilibres et données thermodynamiques pour des associations de π -dimères mesurées par RPE. a) à 25 °C dans le dichlorométhane ; b) à 22 °C dans l'acétone ; c) à 25 °C dans l'eau ; d) à 25 °C dans le méthanol.	18
Tableau II-1 :	Potentiels de réduction du composé 20^{2+}	50
Tableau III-1 :	Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes des composés $61^{4+}4PF_6^-$, $62^{4+}4PF_6^-$, $65^{4+}4PF_6^-$, $61^{2(+\bullet)}2PF_6^-$ et $62^{2(+\bullet)}2PF_6^-$...	69
Tableau III-2 :	Dimensions des cyclophanes à l'état cristallin.	71
Tableau III-3 :	Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes des composés $62^{4+}4PF_6^-$ (à titre de rappel) et du complexe $[62/TTF]^{4+} 4PF_6^-$...	78
Tableau III-4 :	Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes du complexe $[62/MV_2]^{3(+\bullet)2+}$.	80

Tableau III-5 : Dimensions des cyclophanes dans les complexes d'inclusion.....	81
Tableau III-6 : Distances interatomiques et angles dièdres des unités viologènes du complexe $[MV_2]^{3+}3PF_6^-$ et du complexe $[MV_2]^{3+}3BF_4^-$	81
Tableau III-7 : Potentiels mesurés par voltampérométrie cyclique des composés $62^{4+}4Cl^-$, $65^{4+}4Cl^-$, et du dichlorure de méthyl viologène ($MV^{2+}2Cl^-$) dans l'eau en présence de KCl 0,1 M, ^a électrode de travail en carbone en platine, ^b électrode de travail en carbone vitreux.	88
Tableau III-8 : Potentiels mesurés par voltampérométrie cyclique des composés $65^{4+}4PF_6^-$ en présence de TBAPF ₆ à 0,1 M, électrode de travail en carbone vitreux, et du bis-hexafluorophosphate de méthyl viologène ($MV^{2+}2PF_6^-$) dans l'acétonitrile.	88
Tableau III-9 : Potentiels mesuré par voltampérométrie cyclique correspondant au composé $62^{4+}4Cl^-$ et au méthyl viologène mesurés indépendamment et dans un mélange équimolaire dans l'eau en présence de KCl à 0,1 M sur électrode de platine.....	94

Références bibliographiques

- 1 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. J. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.
- 2 C. A. Nijhuis, B. J. Ravoo, J. Huskens, D. N. Reinhardt, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1761-1780.
- 3 a) J. M. Spruell, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, *82*, 2281-2292 ; b) T. Nishinaga, K. Komatsu, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 561-569 ; c) D. W. Zhang, J. Tian, L. Chen, L. Zhang, Z. T. Li, *Chem. Asian J.*, **2015**, *10*, 56-58 ; d) C. Kahlfuss, E. Saint-Aman, C. Bucher, Redox-controlled intramolecular motions triggered by π -dimerization and π -merization processes. In *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*; Nishinaga, T., Ed.; John Wiley and sons: New-York, in press.
- 4 J. M. Spruell, A. Coskun, D. C. Friedman, R. S. Forgan, A. A. Sarjeant, A. Trabolsi, A. C. Fahrenbach, G. Barin, W. F. Paxton, S. K. Dey, M. A. Olson, D. Benitez, E. Tkatchouk, M. T. Colvin, R. Carmielli, S. T. Caldwell, G. M. Rosair, S. G. Hewage, F. Duclairoir, J. L. Seymour, A. M. Z. Slawin, W. A. Goddard III, M. R. Wasielewski, G. Cooke, J. F. Stoddart, *Nature Chem.*, **2010**, *2*, 870-879.
- 5 I. C. Lewis, L. S. Singer, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 2712-2727.
- 6 B. Badger, B. Brocklehurst, R. D. Russell, *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, *1*, 122-124.
- 7 a) B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Faraday. Soc.*, **1969**, *65*, 2588-2594 ; b) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1995**, 409-416.
- 8 a) M. Fumanal, M. Capdevila-Cortada, J. Ribas-Arino, J. J. Novoa, *J. Chem. Comput.*, **2015**, *11*, 2651-2660 ; b) M. Capdevila-Cortada, J. Ribas-Arino, J. J. Novoa, *J. Chem. Comput.*, **2014**, *10*, 650-658 ; c) B. Kolb, M. Kertesz, T. Thonhauser, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 3642-3649.
- 9 O. W. Howart, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4514-4515.
- 10 a) K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1619-1630; b) S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Tokui, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2530-2531.
- 11 M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1968**, *10*, 247-422.
- 12 a) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 875-886; b) S. Hünig, H. Berneth, *Topics in Current Chemistry*, **1980**, *92*, 1-44.
- 13 C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, *10*, 49-82.
- 14 P. He, J. Lu, C. Cha, P. Crouigneau, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *290*, 203-214.
- 15 D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1388-1401.

-
- 16 B. D. Koivisto, A. S. Ichimura, R. McDonald, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, R. G. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 690-691.
- 17 J. H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7996–8001.
- 18 J. K. Kochi, R. Rathore, P. Le Maguères, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6826-6836.
- 19 T. Bally, K. Roth, R. Straub, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1639-1641.
- 20 S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3683-3697.
- 21 K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 1768-1774.
- 22 H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9486-9494.
- 23 A. Karrer, J. D. Wallis, J. D. Dünitz, B. Hilti, C. W. Mayer, M. Bürkle, J. Pfeiffer, *Helv. Chim. Acta*, **1987**, *70*, 942-953.
- 24 N. Leblanc, N. Mercier, O. Toma, A. H. Kassiba, L. Zorina, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10272-10274.
- 25 X. Qu, J. Lu, J. F. Boas, A. M. Bond, L. L. Martin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9350-9358.
- 26 J. M. Lü, S. V. Rosakha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12161-12171.
- 27 a) Y. Jung, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 2008-2011 ; b) J. J. Novoa, P. La Fuente, R. E. Del Sesto, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2540-2545.
- 28 Y. H. Tian, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13942-13949.
- 29 T. Devic, D. Yuan, J. Adams, D. C. Fredrickson, S. Lee, D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14616-14627.
- 30 M. Hasegawa, K. Daigoku, K. Hashimoto, H. Nishikawa, M. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 51-60.
- 31 a) E. M. Kosower, J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 5524-5527 ; b) M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3653-3656 ; c) M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1843-1849.
- 32 A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1975**, 1310-1311.
- 33 J. Iehl, M. Frasconi, H. P. Jacquot de Rouville, N. Renaud, S. M. Dyar, N. L. Strutt, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, J. F. Nierengarten, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1462-1469.
- 34 A. Z. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2004**, 806-807.
- 35 F. Gao, F. F. Zhu, X. Y. Wang, Y. Xu, X. P. Wang, J. L. Zuo, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5321-5327.
- 36 W. S. Jeon, H-J Kim, C. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2002**, 1828-1829.
- 37 T. M. Bookman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 4127-4135.

-
- 38 A. C. Farenbach, S. Sampath, D. J. Late, J. C. Barnes, S. L. Kleinman, K. S. Hartlieb, Z. Liu, V. P. Dravid, G. C. Schatz, P. P. Van Duyne, J. F. Stoddart, *ACS Nano*, **2012**, *6*, 9964-9971.
- 39 S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 828-838.
- 40 A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1977**, 1787-1789.
- 41 a) S. J. Atherton, K. T. Tsukahara, R. C. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3380-3385. b) M. Furue, S. I. Nozokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 513-516. c) A. Deronzier, B. Galland, M. Vieira, *Nouv. J. Chim.*, **1982**, 97-100. d) M. Furue, S. I. Nozokura, *Chem. Lett.*, **1980**, *9*, 821-824.
- 42 F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 3163.
- 43 M. Zalibera, A. S. Jalilov, S. Stoll, I. A. Guzei, G. Gescheidt, S. F. Nelsen, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 1439-1448.
- 44 M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 5684-5688.
- 45 K. I. Nakamura, T. Takashima, T. Shirahata, S. Hino, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Y. Misaki, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 3122-3125.
- 46 J. Lyskawa, M. Sallé, J. Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2233-2235.
- 47 C. Kahlfuss, E. Metay, M. C. Duclos, M. Lemaire, M. Oltean, A. Milet, E. Saint-Aman, C. Bucher, *C. R. Chim.*, 2014, *17*, 505-511.
- 48 a) C. Kahlfuss, A. Milet, J. Wytko, J. Weiss, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 4058-4061; b) M. H. Düker, H. Schäfer, M. Zeller, V. A. Azov, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 4905-4912.
- 49 F. Schlosser, M. Moss, C. Lambert, F. Würthner, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 410-414.
- 50 A. Iordache, M. Oltean, A. Milet, F. Thomas, B. Baptiste, E. Saint-Aman, C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2653-2671.
- 51 A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kajima, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9167-9171.
- 52 J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8231-8263.
- 53 B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. D. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1547-1550.
- 54 A. C. Fahrenbach, J. C. Barnes, D. A. Lanfranchi, H. Li, A. Coskun, J. J. Gassensmith, Z. Liu, D. Benítez, A. Trabolsi, W. A. Goddard III, M. Elhabiri, J. F. Stoddart *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3061-3072.
- 55 A. C. Fahrenbach, Z. Zhu, D. Cao, W. G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16275-16288.

-
- 56 a) Y. H. Ko, E. Kim, I. Hwang, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2007**, 1305-1315 ; b) A. C. Fahrenbach, C. J. Bruns, H. Li, A. Trabolsi, A. Coskun, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 482-493.
- 57 H. Li, C. Cheng, P. R. McGnigal, A. C. Fahrenbach, M. Frasconi, W. G. Liu, Z. Zhu, Y. Zhao, C. Ke, J. Lei, R. M. Young, S. M. Dyar, D. T. Co, Y. W. Yang, Y. Y. Botros, W. A. Goddard III, R. Wastelowski, R. D. Astrunian, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18609-18620.
- 58 J. Sun, Y. Wu, Z. Liu, D. Cao, Y. Wang, C. Cheng, D. Chen, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 6317-6325.
- 59 S. Grunder, P. L. McGrier, A. C. Whalley, M. M. Boyle, C. Stern, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17691-17694.
- 60 a) T. Matsue, T. Kato, U. Akiba, T. Osa, *Chem. Lett.*, **1985**, *14*, 1825-1828 ; b) C. Lee, M. Sun Moon, J. Woo Park, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1996**, *26*, 219-232.
- 61 J. L. Beckett, C. J. Hartzell, N. L. Eastman, M. P. Eastman, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4173-4179.
- 62 M. Yoshizawa, K. Kamazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13456-13457.
- 63 a) K. D. Zhang, J. Tian, D. Hanifi, Y. Zhang, A. Chi-Han Sue, T. Y. Zhou, L. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z. T. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17913-17918 ; b) L. Zhang, T. Y. Zhou, J. Tian, H. Wang, D. W. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z. T. Li, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 4715-4721.
- 64 C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3689-3697.
- 65 R. E. Del Sesto, J. S. Miller, P. Lafuente, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 4894-4908.
- 66 C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16372-16373.
- 67 J. L. Lopez, E. M. Perez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Orti, N. Martin, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4524-4527.
- 68 N. Ashkenasy, S. Horne, R. Ghadiri, *Small*, **2006**, *2*, 99-102.
- 69 P. T. Chiang, N. C. Chen, C. C. Lai, S. H. Chiu, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6546-6552.
- 70 M. Fumanal, M. Capdevila-Cortada, J. S. Miller, J. J. Novoa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13814-13826
- 71 G. Ercolani, L. Schiaffino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 1762-1768.
- 72 A. Takai, C. P. Gros, J. M. Barbe, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 3420 – 3428.
- 73 M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 3896-3899.
- 74 C. Zhou, J. Tian, J. L. Wang, D. W. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, Z. T. Li, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 341-345.
- 75 J. F. Penneau, B. J. Stallman, P. H. Kasai, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 791-796.
- 76 J. M. Gil, S. David, A. L. Reiff, L. S. Hegedus, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5858-5865.
- 77 R. Riegel, F. Zwiilmeyer, *Org. Syn., Coll. Vol. 2*, **1943**, 126-127.

-
- 78 G. Howart, C. Rusa, Z. Kontos, J. Gerencsér, P. Huszthy, *Synth. Commun.*, **1999**, *29*, 3719-3731.
- 79 J. B. Lamture, Z. H. Zhou, A. S. Kumar, T. G. Wensel, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 864-869.
- 80 M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M; Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 80-87.
- 81 a) L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 719; b) F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 344-351.
- 82 H. Salim, X. Chem, Z. Rappoport, *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, *14*, 778-787.
- 83 U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 987-998.
- 84 T. Harri, P. Paavo, J. Kankare, *Acta. Chem. Scand.*, **1988**, *B42*, 373-377.
- 85 J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 13793-13804.
- 86 R. C. Fuson, E. A. Cleveland, W. E. Bachmann, A. L. Wilds, J. Korman, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, **1955**, 339.
- 87 W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 5394-5397.
- 88 M. Muramata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 6458-6459.
- 89 M. Stolar, B. G. Javier, M. Toonen, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 3366-3371.
- 90 Y. Wang, S. Xu, F. Gao, Q. Chem, B. B. Ni, Y. Ma, *Supramol. Chem.*, **2013**, *25*, 344-348.
- 91 T. Zincke, G. Heuser, W. Möller, *Liebigs Ann.*, **1904**, *333*, 296-345.
- 92 J. Gong, K. Huang, F. Wang, L. Yang, Y. Feng, H. Li, S. Zang, X. Wu, J. Stöckigt, Y. Zhao, J. Qu, *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, *17*, 3414-3425.
- 93 D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, *89*, 219-222.
- 94 M. A. Thorn, G. H. Denny, R. D. Babson, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1556-1558.
- 95 a) W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1665-1677. b) W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 489-490.
- 96 S. K. Lee, S. Y. Shin, S. Lee, C. Lee, J. W. Park, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **2001**, 1983-1988.
- 97 M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9591-9595.
- 98 P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkievich, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spener, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 194-218.

-
- 99 S. Capobianchi, G. Doddi, G. Ercolani, J. W. Keyes, P. Menccarelli, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7015-7017.
- 100 G. Doddi, G. Ercolani, P. Menccarelli, A. Piermattei, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 3761-3764.
- 101 P. Ceroni, V. Vinicelli, M. Maestri, V. Balzani, W. M. Müller, U. Müller, U. Hahn, F. Osswald, F. Vögtle, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 989-993.
- 102 H. M. Colquhoun, B. W. Burattini, B. W. Greenland, X. Zhu, J. S. Shaw, C. J. Cardin, S. Burrattini, J. M. Elliott, S. Basu, T. B. Gasa, J. F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5239-5241.
- 103 T. N. Snaddon, P. Buchgraber, S. Schulthoff, C. Wirtz, R. Mynott, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 12133-12140.
- 104 S. Raghavan, A. Rajender, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1919-1922.
- 105 M. Krejčík, M. Daněk, M. F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *317*, 179-187.
- 106 H. Siegfried, W. Ingeborg, *Synthesis*, **1989**, *7*, 552-554.
- 107 M. J. Sienkowska, J. M. Farrar, F. Zhang, S. Kusuma, P. A. Heiney, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1399-1411.
- 108 K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 331-341.
- 109 C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 8308-8318.
- 110 J. Peng, F. Zhai, X. Guo, X. Jiang, Y. Ma, *RCS Adv.*, **2014**, *4*, 13078-13084.
- 111 L. A. Tatum, C. J. Johnson, A. A. P. Fernando, B. C. Ruch, K. K. Barakoti, M. A. Alpuche-Aviles, B. J. King, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 3261-3264.
- 112 M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaja, H. Benjen, K. Yoza, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8031-8040.
- 113 M. Martinez-Palau, E. Perea, F. Lopez-Calahorra, D. Velasco, *Lett. Org. Chem.*, **2004**, *1*, 231-237.
- 114 D. Schilter, J. K. Clegg, M. M. Harding, L. M. Rendina, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 239-247.
- 115 D. A. Foucher, D. H. Macartney, L. J. Warrack, J. P. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3425-3432.
- 116 M. Lieder, C. W. Schläpfer, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *411*, 87-94.
- 117 J. B. Wittenberg, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3690-3694.
- 118 Adapted from: A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7648-7653.

Radicaux π -conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages moléculaires

La conduction dans les matériaux organiques est un défi fondamental relevé par de nombreux chercheurs pour adapter au mieux la structure des matériaux à leur application. Les radicaux π -conjugués sont les plus petites entités pouvant être le support d'une charge délocalisée. Ce travail s'inscrit dans le domaine de la synthèse de composés électro-actifs conduisant à des radicaux π -conjugués pour l'auto-assemblage et le contrôle redox des propriétés de matériaux. Le chapitre 1 introduit les interactions spécifiques aux radicaux π -conjugués et les propriétés physicochimiques liées aux édifices construits sur ces interactions. L'utilisation de ces interactions est ensuite illustrée par différents exemples choisis de la littérature. Le chapitre 2 porte sur la synthèse de dérivés de viologènes et la formation d'auto-assemblage en solution. Le chapitre 3 concerne le développement de synthèses de bis-viologènes cycliques suivi de l'étude de leur structure à l'état cristallin et en solution.

Mots clés : Viologène, radical π -conjugué, π -dimère, électrochimie, réaction de Zincke, cyclophane, auto-assemblage.

Conduction in organic materials is a current challenge addressed by many research groups in order to adapt the structure of materials to their expected applications. The understanding of the conduction requires the exploring of conjugated π -radicals which are the smallest vector for charge delocalisation. This work focuses on the synthesis of electro-active materials, precursors of conjugated π -radicals for the self-assembly and the redox control of the physical properties of materials. The first chapter introduces intermolecular interactions that are specific of conjugated π -radicals and the relevant physical evidences characterizing the interactions. The use of these interactions is then illustrated by selected literature examples. The second chapter describes the synthesis of viologens and the formation of assembly in solution. The third chapter deals with the development of synthesis of bis-viologen cyclophanes and their studying both in the solid state and in solution.

Keywords: Viologen, π -conjugated radical, π -dimer, electrochemistry, Zincke reaction, cyclophane, self-assembly.