

## La chimie supramoléculaire à l'état excité

**Résumé** Diverses applications de la photochimie supramoléculaire sont décrites dans cet article, démontrant que la pré-organisation présente dans les assemblages supramoléculaires permet le contrôle de réactions photochimiques en dépit de la haute énergie et de la courte durée de vie des états excités. Parmi les exemples décrits, la combinaison d'éléments de reconnaissance moléculaire ou ionique avec des chromophores luminescents permet entre autres la détection sélective d'espèces neutres ou ioniques. Dans ces structures organisées, des mouvements moléculaires à l'échelle nanométrique, nécessaires aux machines moléculaires, peuvent être obtenus grâce à des processus d'ionisation ou d'isomérisation photoinduits.

**Mots-clés** Photochimie, chimie supramoléculaire, capteurs, sondes fluorescentes, machines moléculaires.

**Abstract** Exciting supramolecular architectures

Various applications of supramolecular photochemistry are reviewed. These include neutral and ion sensing based on the combination of a supramolecular recognition motif and a luminescent chromophore. Although supramolecular interactions are generally considered weak interactions, they are nonetheless able to efficiently control excited state chemical transformations. This opens a fertile field where self-assembly can be used to judiciously locate short-lived and highly reactive intermediates generated upon absorption of light. Examples of combinations that allow commutative control of photoinduced processes and supramolecular interactions to afford light-dependent self-assembly and supramolecular control of photoprocesses are presented, including the transduction of photon energy into motion used in numerous molecular machines.

**Keywords** Photochemistry, supramolecular chemistry, fluorescent sensors, molecular machines.

La capacité des molécules à s'arranger en assemblages plus ou moins organisés n'aurait que peu d'intérêt si les propriétés de ces derniers étaient en tous points similaires à celles de leurs constituants moléculaires. Fort heureusement, et c'est l'un des attraits de la chimie supramoléculaire, il est souvent observé que les processus d'auto-organisation sont accompagnés par l'émergence de propriétés nouvelles et parfois inattendues. Ceci est particulièrement vrai pour les processus photoinduits en raison de la courte durée de vie des espèces à l'état excité, souvent de quelques nanosecondes seulement. Pour ces états excités, la nécessité de réagir est pressante et les transformations chimiques doivent être rapides pour devancer les autres processus de désactivation. En conséquence, on comprend que les processus photoinduits sont particulièrement sensibles à la pré-organisation des réactifs, et qu'il est donc envisageable d'exploiter les architectures supramoléculaires pour piloter le comportement photochimique de nombreuses espèces [1].

Si les expériences en photochimie nécessitent souvent un appareillage dédié, son impact sur le quotidien est d'une importance considérable. Notre planète baigne dans la lumière du Soleil, et notre sens premier, la vue, repose sur la capacité des molécules d'absorber (ou pas) la lumière couplée à la reconnaissance supramoléculaire de l'isomérisation d'une molécule conjuguée. Le rayonnement solaire fournit également la Terre en énergie, et la conversion de l'énergie solaire en électricité est devenue l'un des domaines de recherche les plus actifs, avec pour but de proposer une source d'énergie électrique renouvelable à faible impact environnemental.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux systèmes supramoléculaires organiques ou organométalliques et en particulier ceux développés par des équipes françaises. Celles-ci ont joué une part très importante dans l'essor de la photochimie supramoléculaire dès le début et continuent de s'illustrer dans

ce domaine avec l'attribution du prix Nobel 2016 à Jean-Pierre Sauvage pour ses travaux sur les machines moléculaires, dont certains exemples exploitent la lumière pour contrôler des architectures supramoléculaires. Nous pouvons distinguer les systèmes dans lesquels un processus de reconnaissance modifie le comportement photophysique, permettant la conception de sondes photoactives utiles pour la détection d'espèces, de ceux où la réactivité photochimique est contrôlée par l'assemblage supramoléculaire.

### Contrôle supramoléculaire des processus photophysiques

Les systèmes supramoléculaires incorporant un centre photoactif associé à une sous-unité complexante présentent un grand intérêt pour concevoir des dispositifs à commutation moléculaire, pour par exemple le photocontrôle du flux de transport de cations, la détection et la libération d'espèces ioniques dans un milieu donné, ou encore la mise au point de machines moléculaires. L'efficacité de ces systèmes est dépendante de la nature du centre photosensible qui pilote l'événement chimique après exposition à la lumière. Parmi les systèmes moléculaires explorés, plusieurs présentent des propriétés complexantes ajustables par la lumière. Inversement, la luminescence et/ou les propriétés photochimiques d'un système supramoléculaire photoactif peuvent être affectées par l'invité associé à la sous-unité complexante. Ces effets sont utilisés pour la construction de capteurs et sondes photosensibles et luminescents pour ions métalliques et autres espèces coordonnées. Comme déjà mentionné, plusieurs équipes françaises (en particulier Bernard Valeur *et coll.*) ont apporté une contribution majeure à ce domaine en utilisant les propriétés luminescentes de chromophores, par exemple les anthracènes, les coumarines ou encore les chromophores à transfert de charge intramoléculaire.

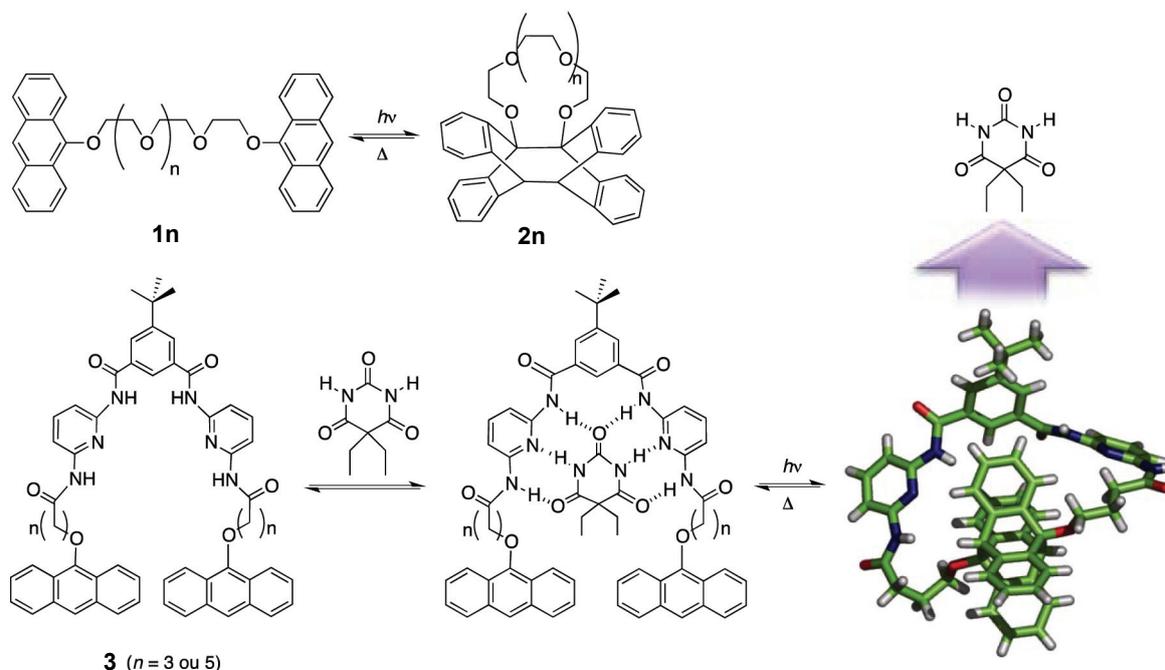


Figure 1 - Premier exemple de photoextraction de cations à l'aide d'un photorécepteur utilisant la photodimérisation de l'antracène [2]. En remplaçant les chaînes poly(oxyéthylène)s par des sites à liaisons hydrogène, on obtient un récepteur pour le barbital dont la constante d'association peut être modulée de trois ordres de grandeur par la lumière [4].

Un des premiers exemples concernant la photoextraction de cations métalliques a été décrit en 1978 à Bordeaux (figure 1) [2]. Ce système supramoléculaire basé sur la photochimie de l'antracène a été mis à profit pour le développement d'autres photorécepteurs et de sondes fluorescentes pour la détection spécifique de cations/espèces moléculaires et du contrôle de leur concentration à l'état libre.

Le composé fluorescent **1n**, formé par l'association de deux noyaux anthracène par une chaîne polyoxaalcane complexante, conduit sous irradiation ultraviolette à la photocouronne **2n**. Celle-ci est thermiquement instable et redonne rapidement la forme ouverte **1n**. Cependant, en présence de cations métalliques, la photocouronne est stabilisée sous forme du complexe **2n:M<sup>+</sup>**. Ce complexe, peu soluble en milieu apolaire, précipite et permet l'extraction du cation (ainsi que **1n**) après ajout d'un solvant polaire. Cette extraction est sélective et dépend de la dimension de la chaîne complexante et donc de la cavité formée. Ainsi pour  $n = 1$ ,  $\text{Li}^+$  est complexé ;  $n = 2$   $\text{Na}^+$ , etc. En remplaçant le noyau anthracène par un motif *N*-oxyde isoquinoline capable de participer à la coordination du cation métallique, une pince moléculaire fluorescente a été conçue, qui permet de détecter spécifiquement les cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  [3].

Lorsque la chaîne polyoxaalcane est remplacée par un lien incluant deux motifs 2,6-diamidopyridine connectés par un espaceur phényle, on obtient un récepteur spécifique au barbital (composé **3**) [4]. Celui-ci s'associe par liaisons hydrogène pour donner un complexe stable. L'irradiation du récepteur entraîne une diminution drastique (de trois ordres de grandeur) des constantes d'association en raison de l'exiguïté de la cage formée. Ainsi, contrairement à l'exemple précédent, l'irradiation lumineuse détruit le complexe et éjecte le barbital de son site de complexation. Le processus (complexation-éjection) peut être répété car la forme ouverte du récepteur peut être restituée par activation thermique (80 °C).

Des systèmes plus complexes, mais aussi plus riches en informations, peuvent être construits en combinant plusieurs sites de complexation. Les coronands et cryptands sont des

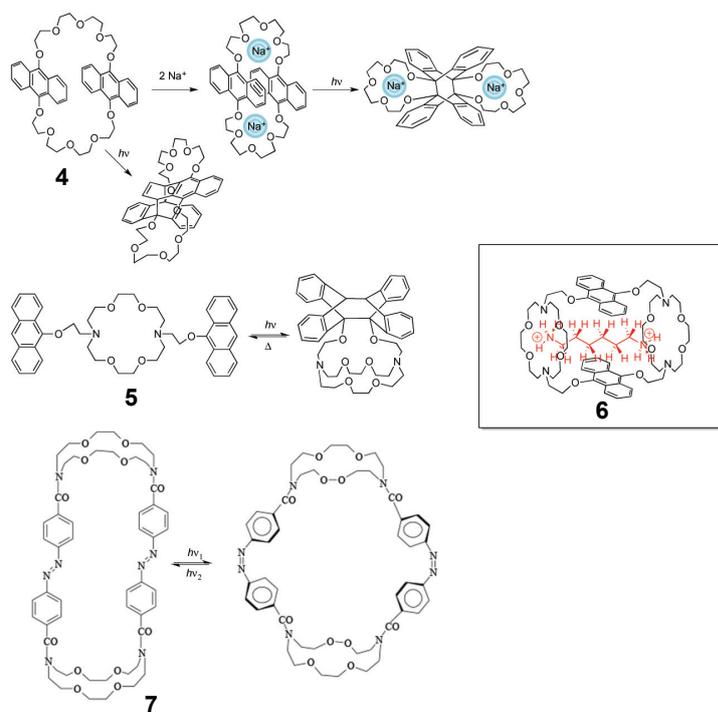


Figure 2 - La complexation de deux ions  $\text{Na}^+$  par le coronand **4** modifie la sélectivité de la réaction de photodimérisation intramoléculaire privilégiant l'adduit symétrique [5]. Des systèmes analogues permettent d'interconvertir des récepteurs de type azaéther-couronne et cryptand (composé **5**) [7] ou de reconnaître les diaminoalcanes (**6** = 1,6-hexaméthylènediammonium) [8]. L'utilisation d'azobenzènes permet également d'obtenir des récepteurs photomodulables (composé **7**) [9], mais l'absence d'émission lumineuse ne facilite pas le suivi de la complexation à l'état excité.

architectures complexantes cycliques respectivement composées de un ou de plusieurs macrocycles. Ainsi, le coronand **4** (figure 2) est un récepteur bitopique capable de complexer sélectivement deux cations sodium [5]. Cette complexation s'accompagne d'une restructuration géométrique importante du récepteur qui en modifie significativement la photo-réactivité. En effet, le coronand **4** libre conduit exclusivement au photoisomère dissymétrique, alors qu'en présence de  $\text{Na}^+$ , on obtient le photoproduit symétrique préfiguré dans

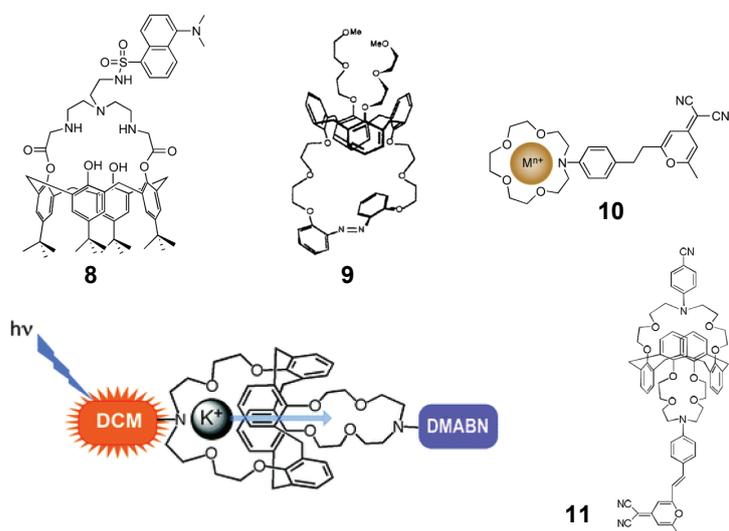


Figure 3 - Les calixarènes sont des architectures en forme de calice pouvant être fonctionnalisées par des groupes fluorescents (tel le fluorophore dansyle, **8**) [11], ou photoisomérisables (azobenzène, **9**) [13]. Le changement du moment dipolaire induit lors de l'excitation des mérocyanines entraîne l'éjection d'un cation (par exemple dans le composé **10**) [14], ce qui a été utilisé par Valeur *et coll.* pour fabriquer des navettes à ions (**11**) [15]. DCM : mérocyanine ; DMABN : *N,N*-diméthylbenzonitrile.

la structure du complexe  $4:2\text{Na}^+$ . Par ailleurs, ce récepteur se comporte comme une sonde fluorescente spécifique pour le cation  $\text{Na}^+$  avec une émission à 570 nm typique d'un excimère sandwich. Contrairement à ce qui a été observé pour d'autres coronands, la constante d'association est multipliée par environ 3 à l'état excité (passant de 37 000 à l'état fondamental à 100 000 pour l'état excité). Ce phénomène est vraisemblablement lié à la formation stabilisante de l'excimère sandwich et entraîne, pendant la durée de vie de l'état excité (quelque 200 ns), une chute de la concentration de l'ion libre. Il pourrait être utilisé pour moduler temporellement la concentration d'ions dans un milieu donné. Le groupe de S. Fery-Forgues a développé des fluoroionophores basés sur des colorants cétyocyanines, dont certains ont permis de mettre en évidence la photoéjection du cation complexé dans la sous-unité diazaéthercouronne [6].

La fonctionnalisation de la 1,8-diazaéthercouronne par des groupes éthanoxyanthracène a conduit à de nouveaux types de récepteurs photoactifs tel le composé **5** (figure 2) [7], qui est un récepteur photocommutable iono-dépendant. Sous l'action de la lumière, la forme ouverte donne un photocryptand thermosensible. Si comme attendu les deux isomères présentent des constantes d'association différentes vis-à-vis des cations alcalins (la forme ouverte donne un signal fluorescent spécifique à  $\text{Cs}^+$ ), la photocyclisation de la forme ouverte **5** est fortement dépendante de la taille de l'alcalin  $\text{M}^+$  (le potassium conduisant à une plus grande efficacité). Inversement, l'ouverture thermique du photocryptand est accélérée en présence de rubidium  $\text{Rb}^+$ . L'anthracénocryptand **6**, dénommé « tonnelet », émet une fluorescence double monomère/excimère dont le ratio est modulé par la présence de cations complexés au sein des deux cavités [8]. Dans le cas des alcalins et alcalino-terreux par exemple, on observe un accroissement significatif de l'émission excimère résultant du rapprochement symétrique intramolécule des chromophores. Cet effet est particulièrement marqué avec  $\text{Rb}^+$ . D'une façon remarquable, ce récepteur est capable d'emprisonner des dications moléculaires tels que les  $\alpha,\omega$ -alcanedioldiammonium et de les reconnaître en fonction de leur taille. L'addition

de ces dications s'accompagne d'une exaltation de l'émission de fluorescence qui est maximale pour l'hexaméthylènediamine (figure 2) lorsque la taille de l'invité correspond exactement à celle de la cavité du récepteur (principe clé/serrure). Des systèmes analogues dans lesquels les anthracènes sont remplacés par des azobenzènes ont été étudiés par le groupe de Shinkai au Japon. Ceux-ci présentent également des propriétés complexantes qui sont ajustables par irradiation, mais n'offrent pas de suivi par fluorescence en raison de la nature non émissive du photochrome utilisé [9].

### Sonder pour mieux sauter : vers le mouvement ionique photoinduit

Les variations photoinduites des constantes d'association observées pour certains des systèmes décrits plus haut permettent d'envisager d'utiliser la lumière en tant que source d'énergie pour le déplacement d'espèces moléculaires ou ioniques. Pour cela, il est intéressant d'utiliser des systèmes pouvant présenter plusieurs fonctionnalités proches du site complexant tels que les calixarènes (figure 3). Judicieusement substitués par des boucles complexantes et par des chromophores choisis, les calixarènes se sont avérés d'excellentes plateformes pour la détection et le dosage de cations métalliques [10]. Par exemple, le calixarène **8** substitué par un chromophore dansyle est une excellente sonde pour le mercure ( $\text{Hg}^{2+}$ ), avec une bonne sélectivité par rapport à la présence d'autres ions métalliques [11]. La limite de détection a été estimée à  $4,1 \times 10^{-6}$  M. D'autres éléments toxiques tels que  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Hg}^{2+}$  peuvent être détectés et caractérisés par ces récepteurs fluorescents. Les équipes françaises de B. Valeur et I. Leray ont apporté une contribution majeure à l'essor international de ces récepteurs [12].

La structure calixarène s'est révélée être une plateforme de choix pour la construction de sondes fluorescentes tout en possédant des sites réactionnels supplémentaires utilisés, par exemple, pour construire des machines moléculaires photochimiques. Ainsi, en couplant un récepteur calixarène à un photochrome de type azobenzène, Vicens *et coll.* ont montré que la présence de cations modifiait le comportement photochimique du photochrome **9** et, en particulier, l'équilibre *E,Z* de la double liaison exocyclique [13]. L'isomérisation du photochrome pourrait être envisagée pour déclencher l'éjection du cation complexé, bien que cela reste difficile à démontrer en l'absence de signaux spécifiques relatifs à la complexation de la sonde.

Une approche très différente conduisant à la photoéjection d'ions lithium et calcium à partir d'un récepteur calixarène a été utilisée par Valeur *et coll.* en se servant du fort moment dipolaire photoinduit dans les chromophores mérocyanines [14]. Le processus de photo-éjection a lieu respectivement en moins de 5 et 20 ps pour les complexes de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et les constantes de stabilité des complexes dans l'état excité sont inférieures de deux ordres de grandeur de celles de l'état fondamental. Ainsi, une navette moléculaire a été mise au point en reliant un motif calixarène à deux centres photoactifs différents, une mérocyanine (DCM) et le *N,N*-diméthylbenzonitrile (DMABN) [15]. Sous irradiation lumineuse, un ion  $\text{K}^+$  lié à l'éther-couronne attachée à la DCM est transporté vers l'autre site (figure 3). Dans le cas d'un système symétrique à deux loges identiques, l'irradiation lumineuse du monocomplexe avec  $\text{K}^+$  provoque le passage, réversible, du cation vers l'autre loge [16].

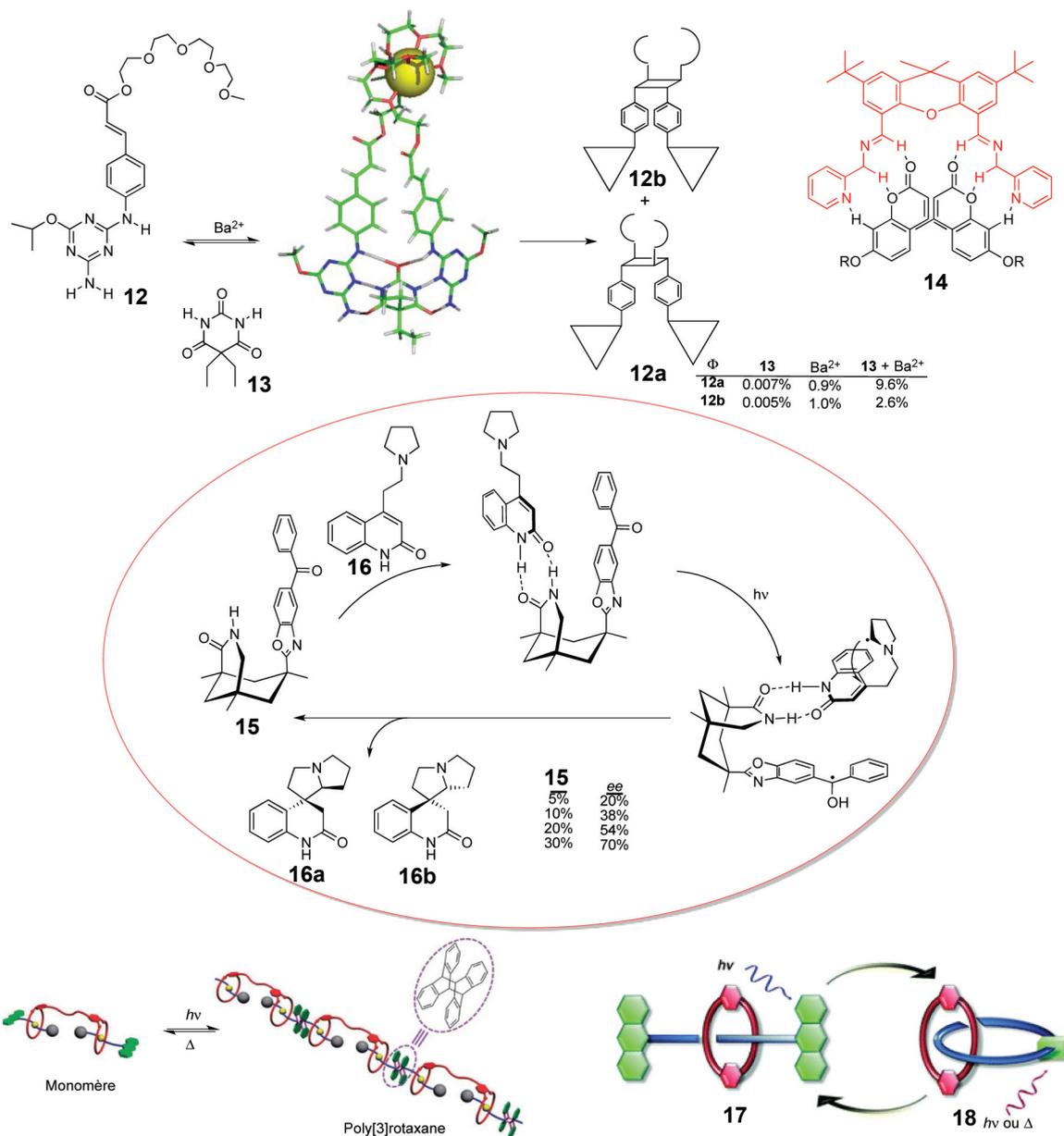


Figure 4 - Le composé **12** combine un site ester cinnamique photodimérisable à un site de reconnaissance par liaisons hydrogène partiellement complémentaire au barbiturique **13**. La présence de **13**, combinée avec l'ajout de Ba<sup>2+</sup>, permet de mettre en évidence la synergie entre les interactions supramoléculaires orthogonales à l'état excité lors de la réaction de photodimérisation [17]. Le complexe **14** (R = *n*-hexyle) opère similairement pour conduire à la formation de photodimères de la coumarine [19]. Un système photocatalytique (ovale rouge) pour l'activation diastéréosélective de la cyclisation intramoléculaire de **16** a été mis au point par T. Bach *et coll.* en utilisant un photocatalyseur combinant une benzophénone et le triacide de Kemp (**15**) [21]. La photodimérisation de l'antracène permet d'obtenir des polyrotaxanes [27] ou l'interconversion entre le rotaxane **17** et le caténaire **18** [28] suivant qu'elle se déroule inter- ou intra-moléculairement.

### Contrôle supramoléculaire des réactions photochimiques et machines moléculaires

On remarquera que l'observation d'une modification du comportement photochimique de certaines sondes photoactives entre les formes libres et complexées n'est pas inusuelle et que le composé **1** (figure 1) préfigure déjà un premier exemple de contrôle supramoléculaire de la réactivité à l'état excité. Un pas ultérieur fut franchi en 1981 par P. Beak en proposant un ensemble combinant deux esters cinnamiques avec un site de complexation par liaisons hydrogène. Ce dernier induit la formation d'un dimère non covalent qui, lors de l'irradiation, conduit aux photodimères – covalents – des esters cinnamiques ; il représente un premier exemple d'un système conçu spécifiquement pour démontrer le contrôle supramoléculaire d'une photodimérisation. Par la suite, des systèmes plus rigides basés sur la complémentarité entre des unités

mélamine (1,3,5-triaminotriazine, figure 4) et l'acide barbiturique ont permis de mettre en évidence que la réaction de photodimérisation à l'état excité au sein de l'assemblage formé par six liaisons hydrogène se fait avec rétention de la topologie des réactifs [17]. Ce constat souligne l'importance de la pré-organisation supramoléculaire dans le cas de réactions impliquant des états excités très réactifs. Par ailleurs, la rigidité des cyclobutanes ainsi obtenus offre aux photoproduits une conformation parfaitement bien adaptée à la complexation de dérivés de l'acide barbiturique et permet, grâce à la formation respectivement de quatre ou trois liaisons hydrogène, de discriminer entre des bases nucléiques similaires à l'uracile et la thymine [18]. Un récepteur spécifique pour la photodimérisation de la thymine a été conçu en utilisant la réaction de formation d'hydrazones [19] et permet également de favoriser la photodimérisation tête-à-tête de dérivés de la coumarine.

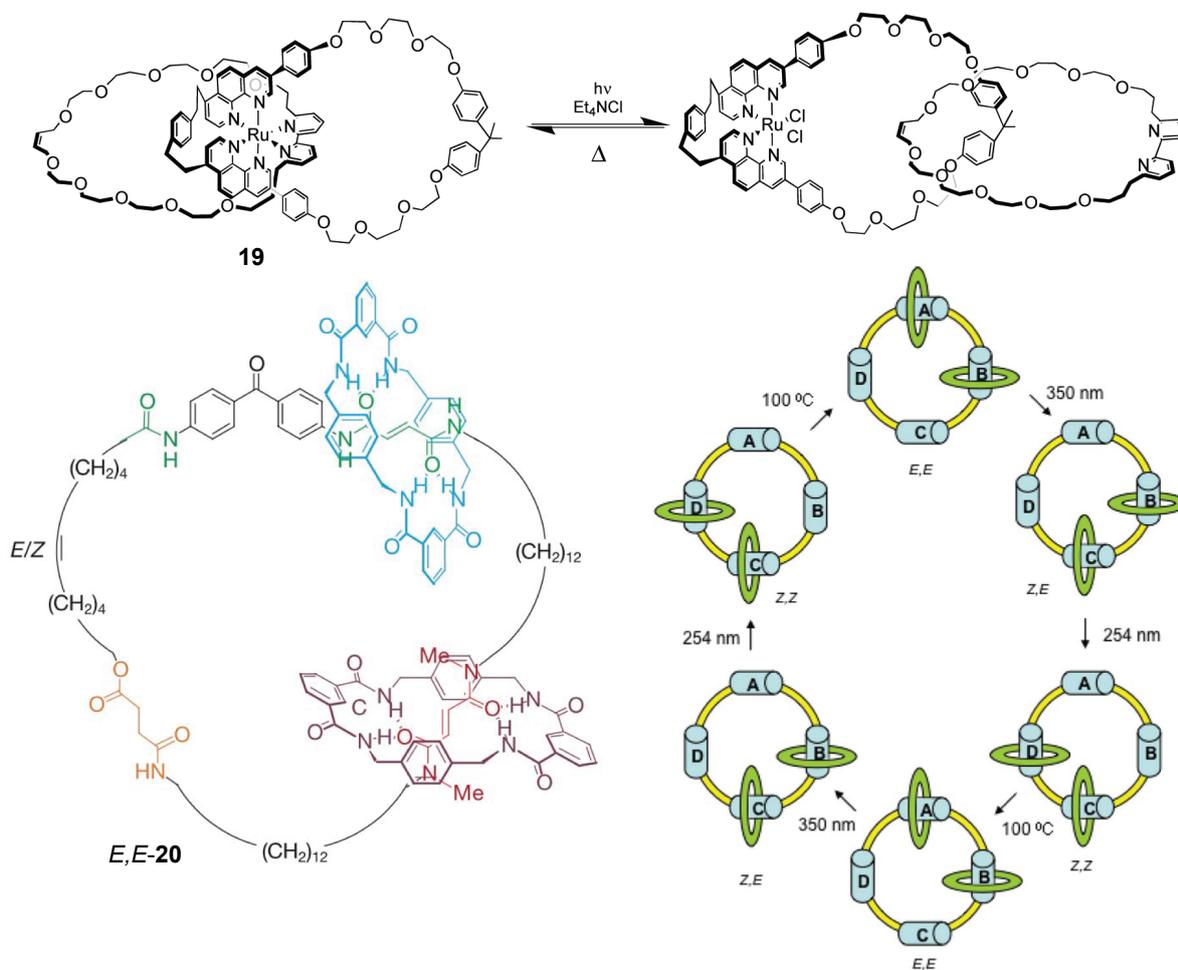


Figure 5 - La réaction de photodécomplexation d'un ligand dans **19** par le groupe de J.-P. Sauvage permet de libérer le mouvement au sein d'un caténane [29]. Le tris-caténane développé par D. Leigh *et coll.* (**E,E-20**) utilise deux composés cycliques pour contraindre le mouvement rotatoire unidirectionnel des deux anneaux en alternant l'irradiation à 254 et 350 nm [30].

Ces exemples de synthèse de récepteurs pilotée par le substrat mettent bien en valeur la dimension supramoléculaire et pourraient être d'intérêt pour la conception de banques de récepteurs potentiels comme déjà illustré par plusieurs exemples [20]. Une étape importante fut franchie par le groupe de T. Bach *et coll.* avec la conception de photocatalyseurs supramoléculaires combinant un triacide de Kemp et une unité photoactive telle la benzophénone (figure 4). Ces composés sont capables d'induire la formation diastéréosélective des photoproduits et permettent d'obtenir des cycles catalytiques avec un turnover d'environ 10 [21].

Une des particularités des réactions amorcées par la lumière est la possibilité, contrairement à l'activation thermique, de localiser l'apport énergétique au seul site qui absorbe la lumière. Ceci permet d'activer sélectivement, au sein d'architectures parfois très complexes, des sites réactionnels prédéfinis pour déclencher des réorganisations structurales importantes. Ces transformations permettent donc de convertir l'énergie de la lumière en mouvement moléculaire [22] et d'ouvrir le passage à la conception de machines opérant à l'échelle moléculaire. Ces recherches ont été récompensées par l'attribution du prix Nobel de chimie 2016 à B. Feringa, J.-P. Sauvage et F. Stoddart [23]. Depuis le premier exemple de rotation unidirectionnelle photoinduite [24], d'autres systèmes permettant la rotation unidirectionnelle photoinduite ont été conçus en exploitant la combinaison d'isomérisation *E,Z* et d'inversion dans des imines chirales [25]. Dans ces exemples, ainsi que dans les illustrations de mouvement dans les navettes moléculaires [26], la lumière joue un rôle essentiel

pour diriger les transformations chimiques tout en les alimentant en énergie, sans générer de sous-produits additionnels. Dans ce domaine, la photodimérisation de l'antracène déjà décrite au tout début de cet article a été exploitée par Huang *et coll.* pour obtenir des poly-rotaxanes [27], et par Tron *et coll.* pour induire la conversion photochimique réversible d'une architecture de type rotaxane en caténane (figure 4) [28].

### Piloter le devenir des états excités

En chimie supramoléculaire, l'utilisation de métaux de transition en tant que « ciment » pour bâtir des architectures complexes est fréquente. Le ruthénium(II) figure parmi les cations les plus utilisés en raison de l'inertie cinétique des réactions de complexation et de décomplexation apportant stabilité et fonctionnalité photo/redox aux assemblages. J.-P. Sauvage *et coll.* ont démontré qu'il était possible d'utiliser la lumière pour induire la décomplexation rapide d'un ion Ru(II) d'un ligand bipyridine (figure 5), ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives sur l'utilisation de la lumière pour déclencher le mouvement moléculaire [29]. La photo-décomplexation de Ru(II) a déjà été mise à profit pour libérer des composés bioactifs immobilisés au sein de cellules cancéreuses. Dans le cas du caténane formé par photo-décomplexation, nous pouvons remarquer que la rotation des deux anneaux est libre, et qu'il est impossible de provoquer un mouvement unidirectionnel à cet ensemble. Ceci est généralement vrai pour tout système symétrique. Il a fallu que le groupe de Leigh introduise un troisième anneau pour assurer la rotation contrôlée de deux

anneaux autour du troisième (figure 5). Il est remarquable que cette prouesse n'utilise que la chaleur et la lumière en tant que sources d'énergie [30].

La photochimie supramoléculaire continue d'évoluer, et un effort important est à présent orienté vers la photocatalyse et, dans une certaine mesure, vers la chimie à faible impact environnemental. La chimie supramoléculaire continuera d'accompagner la photochimie dans cette évolution, en lui donnant les moyens de mieux piloter le devenir des états excités riches en énergie.

- [1] Bibal B., Mongin C., Bassani D.M., Template effects and supramolecular control of photoreactions in solution, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 4179.
- [2] Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., Cation complexing photochromic materials involving bisanthracenes linked by a polyether chain: preparation of a crown-ether by photocycloisomerization, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, p. 403.
- [3] Collado D., Perez-Inestrosa E., Suau R., Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., Bis(isoquinoline N-oxide) pincers as a new type of metal cation dual channel fluorosensor, *Org. Lett.*, **2002**, 4, p. 855.
- [4] Molard Y., Bassani D.M., Desvergne J.-P., Moran N., Tucker J.H.R., Structural effects on the ground and excited-state properties of photoswitchable hydrogen-bonding receptors, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, p. 8523.
- [5] Marquis D., Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., Photoresponsive supramolecular systems: synthesis and photophysical and photochemical study of bis-(9,10-anthracenediyl)coronands AAOnOn, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, p. 7984.
- [6] Marcotte N., Plaza P., Lavabre D., Fery-Forgues S., Martin M.M., Calcium photorelease from a symmetrical donor-acceptor-donor bis-crown-fluoroionophore evidenced by ultrafast absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, p. 2394.
- [7] Mckimming G., Tucker J.H.R., Bouas-Laurent H., Desvergne J.-P., Coles S.J., Hursthouse M.B., Light M.E., Photoinduced formation of a cryptand from a coronand: an unexpected switch in cation binding affinity, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, p. 3331.
- [8] Fages F., Desvergne J.-P., Kampke K., Bouas-Laurent H., Lehn J.-M., Meyer M., Albrecht-Gary A.M., Linear molecular recognition: spectroscopic, photophysical, and complexation studies on  $\alpha,\omega$ -alkanediyldiammonium ions binding to a bisanthracenyl macrotricyclic receptor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 3658.
- [9] Shinkai S., Honda Y., Kusano Y., Manabe O., A photoresponsive cylindrical ionophore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, p. 848.
- [10] Sameni S., Jeunesse C., Matt D., Harrowfield J., Calix[4]arene daisy chains, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 2117.
- [11] Chen Q.-Y., Chen C.-F., A new Hg<sup>2+</sup>-selective fluorescent sensor based on a dansyl amide-armed calix[4]-aza-crown, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 165.
- [12] Leray I., Valeur B., Calixarene-based fluorescent molecular sensors for toxic metals, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, p. 3525.
- [13] Saadioui M., Reynier N., Dozol J.-F., Asfari Z., Vicens J., Synthesis and complexation properties towards alkali cations of a photosensitive azo-modified calix[4]crown ether in the 1,3-alternate conformation, *J. Inclusion Phenom. Mol.*, **1997**, 29, p. 153.
- [14] Martin M.M., Plaza P., Dai Hung N., Meyer Y.H., Bourson J., Valeur B., Photoejection of cations from complexes with a crown-ether-linked merocyanine evidenced by ultrafast spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 202, p. 425.

- [15] Dozova N., Kumar R., Pradhan T., Lacombat F., Valeur B., Kim J.S., Plaza P., Photo-induced cation translocation in a molecular shuttle based on a calix[4]-biscrown including DCM and DMABN chromophores, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 14859.
- [16] Valeur B., Leray I., Zhao L., Souchon V., Metivier R., Plaza P., Ley C., Lacombat F., Martin M.M., Photoinduced cation translocation in a calix[4]biscrown: towards a new type of light-driven molecular shuttle, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, p. 2416.
- [17] Vida Pol Y., Suau R., Perez-Inestrosa E., Bassani D.M., Synergistic effects in controlling excited-state photodimerisation using multiple supramolecular interactions, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 1270.
- [18] Bassani D.M., Sallenave X., Darcos V., Desvergne J.-P., Templated photochemical synthesis of a uracil vs. thymine receptor, *Chem. Commun.*, **2001**, p. 1446.
- [19] Skene W.G., Couzigne E., Lehn J.-M., Supramolecular control of the template-induced selective photodimerization of 4-methyl-7-O-hexylcoumarin, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, p. 5560.
- [20] Vantomme G., Lehn J.-M., Photo- and thermoresponsive supramolecular assemblies: reversible photorelease of K<sup>+</sup> ions and constitutional dynamics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 3940.
- [21] Bauer A., Westkamper F., Grimme S., Bach T., Catalytic enantioselective reactions driven by photoinduced electron transfer, *Nature*, **2005**, 436, p. 1139.
- [22] Erbas-Cakmak S., Leigh D.A., McTernan C.T., Nussbaumer A.L., Artificial molecular machines, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 10081.
- [23] Leigh D.A., Genesis of the nanomachines: the 2016 Nobel Prize in Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 14506.
- [24] Koumura N., Zijlstra R.W.J., Van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., Light-driven monodirectional molecule rotor, *Nature*, **1999**, 401, p. 152.
- [25] Greb L., Eichhoefer A., Lehn J.-M., Synthetic molecular motors: thermal N inversion and directional photoinduced C=N bond rotation of camphorquinone imines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 14345.
- [26] Leigh D.A., Marcos V., Nalbantoglu T., Vitorica-Yrezabal I.J., Yasar F.T., Zhu X., Pyridyl-acyl hydrazone rotaxanes and molecular shuttles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, p. 7104.
- [27] Wei P., Yan X., Huang F., Reversible formation of a poly[3]rotaxane based on photo dimerization of an anthracene-capped [3]rotaxane, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 14105.
- [28] Tron A., Jacquot de Rouville H.-P., Ducrot A., Tucker J.H.R., Baroncini M., Credi A., McClenaghan N.D., Photodriven [2]rotaxane-[2]catenane interconversion, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 2810.
- [29] Mobian P., Kern J.-M., Sauvage J.-P., Light-driven machine prototypes based on dissociative excited states: photoinduced decoordination and thermal recoordination of a ring in a ruthenium(II)-containing [2]catenane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 2392.
- [30] Leigh D.A., Wong J.K.Y., Dehez F., Zerbetto F., Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor, *Nature*, **2003**, 424, p. 174.

**Dario M. BASSANI** est directeur de recherche au CNRS et **Jean-Pierre DESVERGNE**, directeur de recherche émérite, à l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux.

\* [dario.bassani@u-bordeaux.fr](mailto:dario.bassani@u-bordeaux.fr) ;  
[jean-pierre.desvergne@u-bordeaux.fr](mailto:jean-pierre.desvergne@u-bordeaux.fr)

## Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la Chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ\_SCF