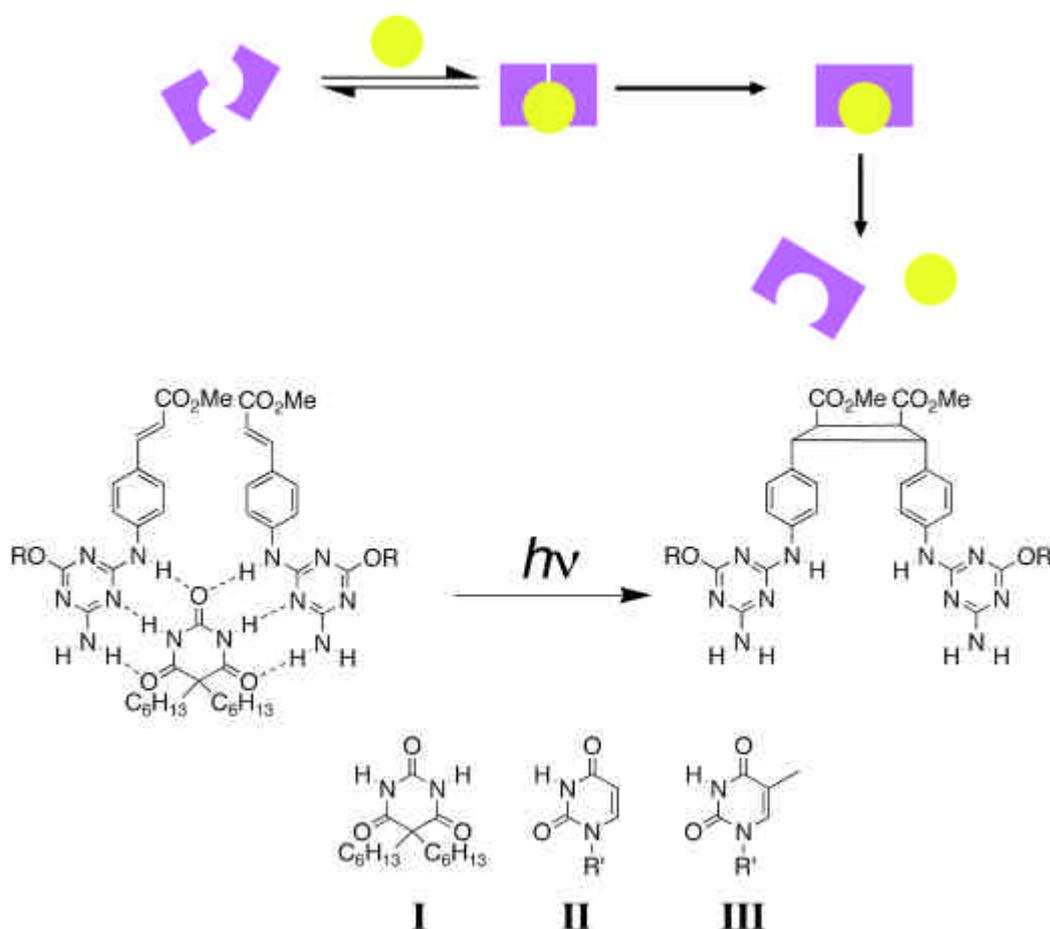


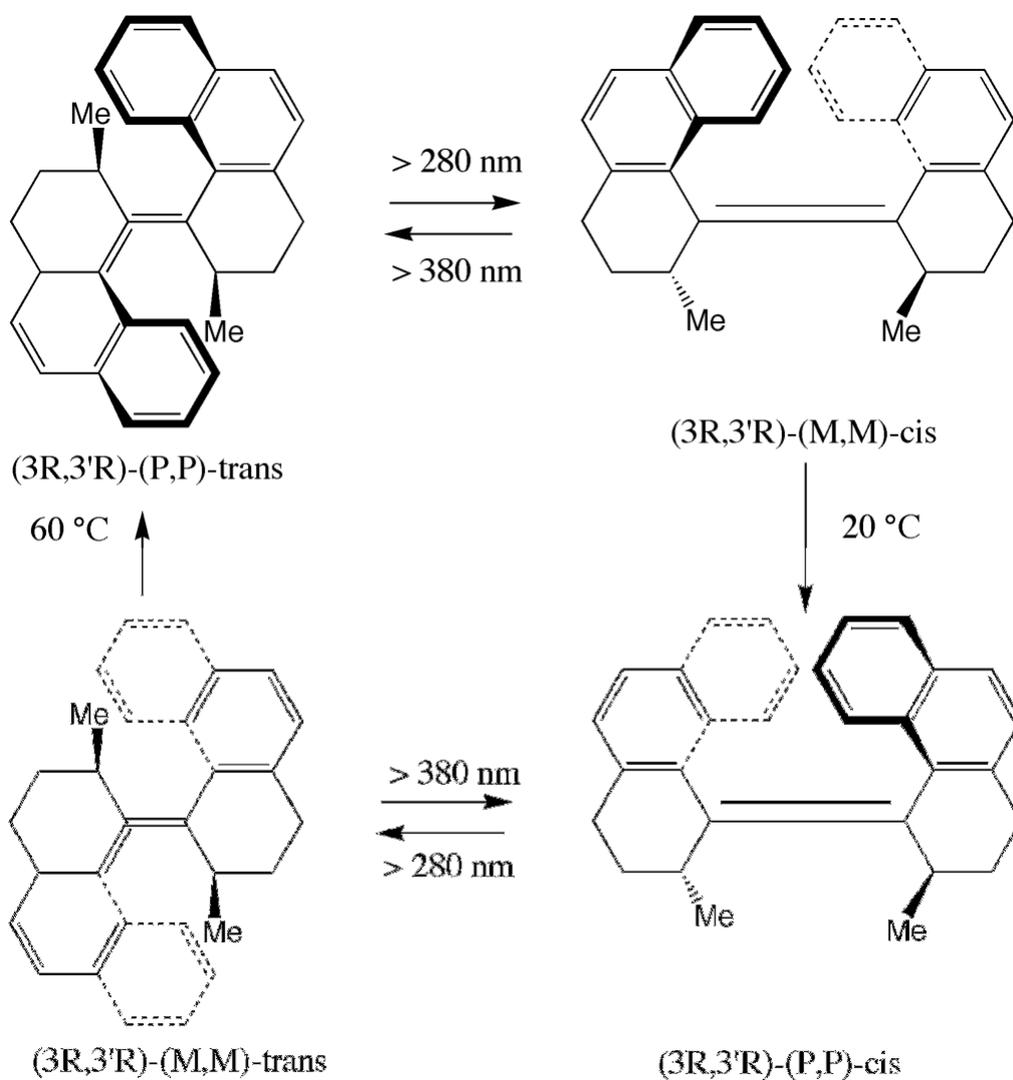
**Compléments à l'article « Photochimie supramoléculaire : quand le calcul et le mouvement passent par la reconnaissance », de Dario M. Bassani et Jean-Paul Collin (L'Act. Chim., 2008, 317, p. 46).**

**Annexe I - Exemple de contrôle topologique d'une réaction chimique.**

La construction d'un assemblage moléculaire permet de contrôler la topologie de la réaction photochimique, ce qui est très apprécié pour fabriquer des récepteurs. Dans cet exemple, le récepteur ainsi préparé peut non seulement reconnaître les barbiturates, utilisés comme gabarit lors de l'étape photochimique (le barbital, I, est un médicament à effet calmant), mais peut aussi faire le distinguo entre deux bases nucléiques aussi similaires que la thymine et l'uracile (II et III) [3].

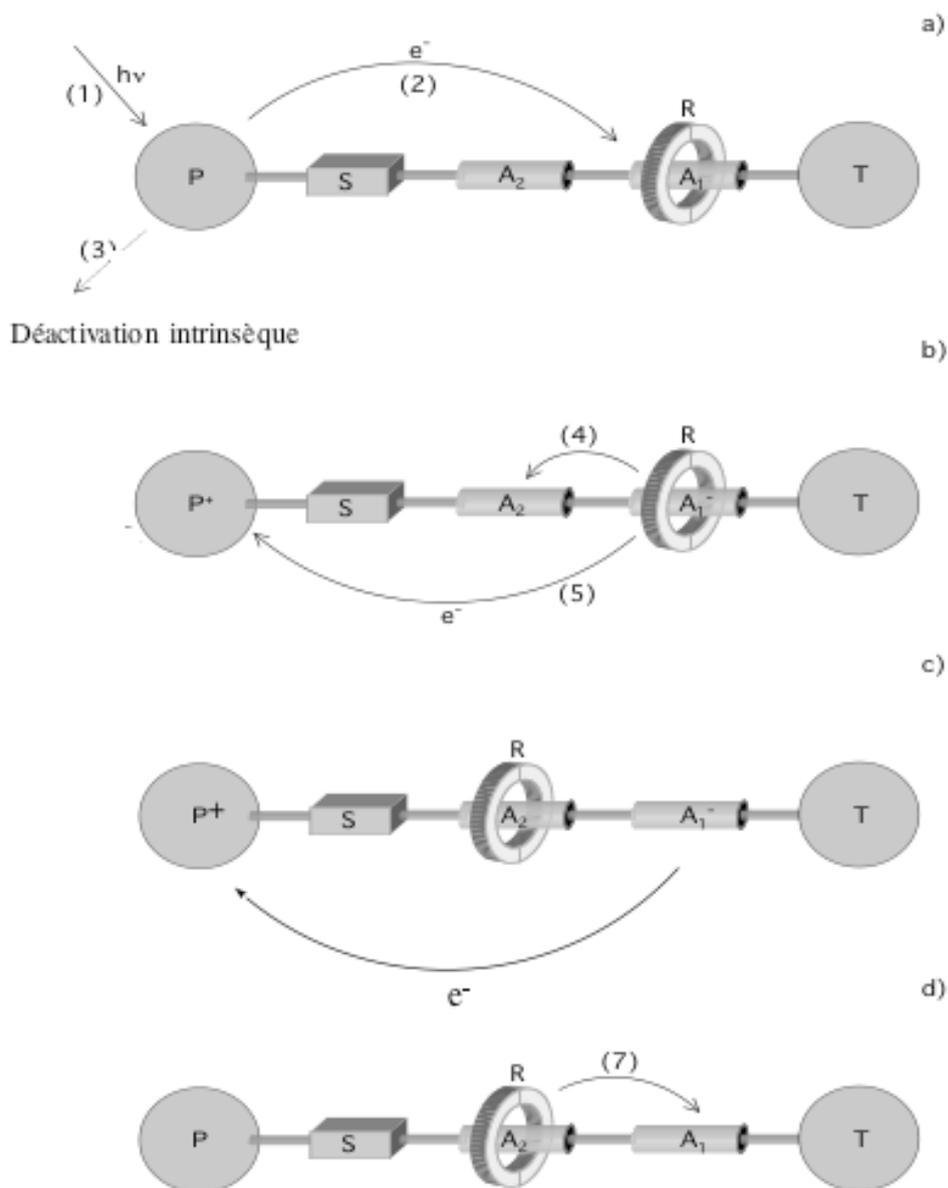


**Annexe II - Processus d'isomérisation photochimique et thermique du composé (3R,3'R)-(P,P)-trans.**

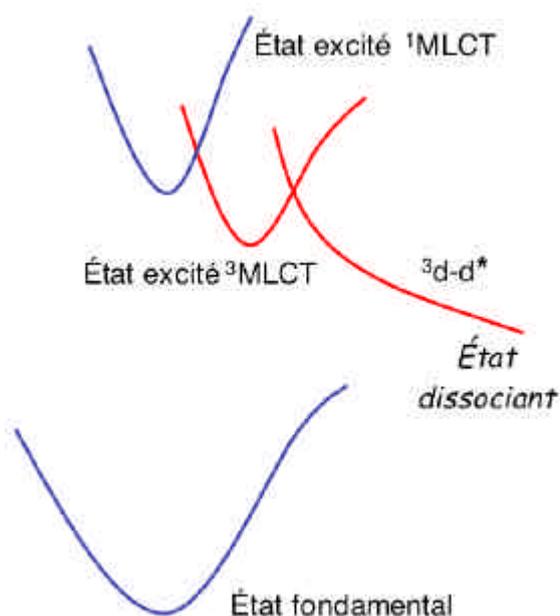


### Annexe III - Mécanisme des réactions intramoléculaires intervenant dans une navette moléculaire.

a) Transfert d'électron de l'état excité P vers la station A<sub>1</sub> (la position du macrocycle est préférentiellement en A<sub>1</sub>) ; b) compétition entre la recombinaison des charges (transfert d'électron de la station A<sub>1</sub> vers P oxydé) et le mouvement du macrocycle R vers la station A<sub>2</sub> (10 % des molécules sont le siège d'une translation du macrocycle) ; c) restauration de l'état initial de la station A<sub>1</sub> par recombinaison des charges ; d) relaxation du système vers l'état initial (distribution statistique initiale du macrocycle entre les stations A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>).



## Annexe IV - Schéma simplifié des principaux niveaux énergétiques des complexes du type $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ .



## Annexe V - Deux autres systèmes fondés sur des complexes de ruthénium(II) de type scorpionate.

Une autre possibilité d'obtention de complexes de ruthénium photosensibles est d'utiliser une entité  $\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\text{L})^{2+}$  ( $\text{terpy} = 2,2';6',2''\text{-terpyridine}$ ) dans laquelle L est un ligand monodentate. Suivant la nature de L, l'irradiation avec de la lumière visible des ces complexes conduit à l'expulsion du ligand monodentate et son remplacement par une molécule de solvant [1]. Dans ce type de complexe, la coordination monodentate de L permet d'envisager une étape retour de recoordination thermique plus facile que dans le cas des chélates stériquement encombrés. Comme première application de ce principe, un complexe scorpionate de ruthénium photo- et thermocontrôlé a été synthétisé [2]. Sa structure RX et son mode de fonctionnement sont présentés dans la *figure a*.

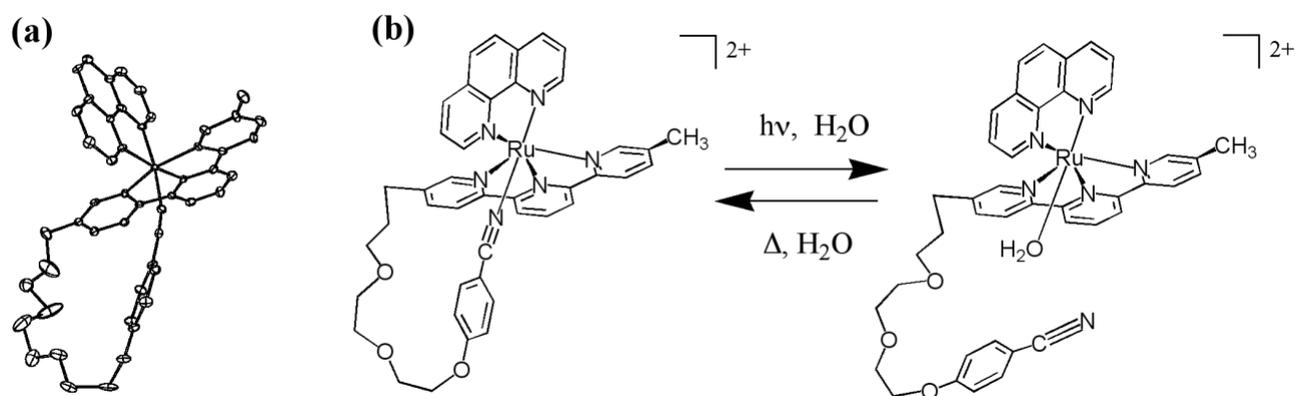


Figure a - a) Structure cristalline d'un complexe macrocyclique de ruthénium ; b) Décoordination photochimique et recoordination thermique de la queue benzonitrile du complexe scorpionate.

Dans ce complexe, l'entité terpyridine est reliée par une chaîne polyéthylène glycol à un groupe benzonitrile. Par irradiation en lumière blanche, dans un mélange de solvant eau-acétone, le groupement benzonitrile est sélectivement et quantitativement photolabilisé et remplacé par une molécule d'eau. L'eau étant faiblement liée au métal, la réaction de recoordination de groupe benzonitrile s'effectue en quelques heures au reflux dans l'acétone et conduit au complexe macrocyclique de départ. En se fondant sur le même centre photoactif, un double complexe scorpionate tel que représenté à la *figure a* a été synthétisé [3]. Dans ce cas, c'est le ligand phénanthroline qui sert d'ancrage à deux ligands monodentate (un groupe benzonitrile et un groupe dialkylesulfoxyde) par l'intermédiaire de chaînes polyéthylène glycol.

L'interconversion partielle entre les deux isomères possibles (*figure b*) est réalisée par une séquence de réactions chimiques faisant intervenir l'eau, les ions chlorures et les ions  $\text{Ag}^+$ . En effet, le passage à deux isomères intermédiaires incorporant un ligand ancillaire de type  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  rend possible la photolabilisation et la recoordination sélective d'un des deux ligands.

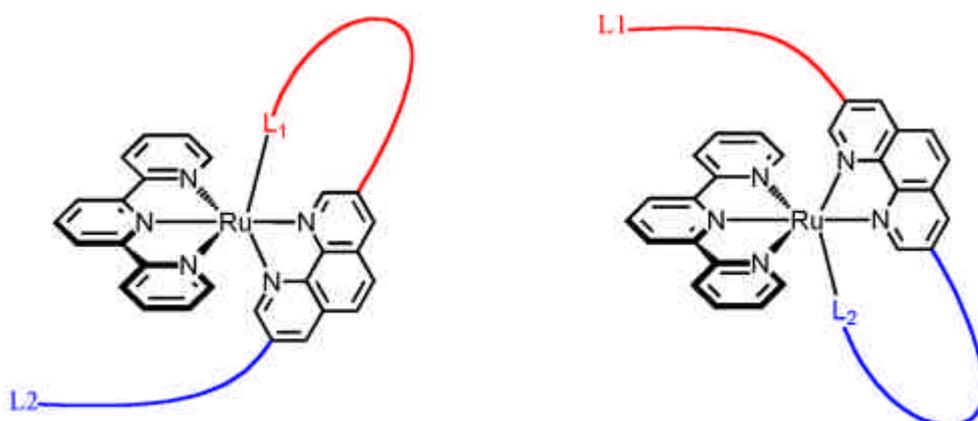


Figure b - Représentation schématique des deux isomères d'un complexe scorpionate de ruthénium à deux queues.

- [1] Bonnet S., Collin J.-P., Sauvage J.-P., Schofield E.R., Photochemical expulsion of the neutral monodentate ligand L in  $\text{Ru}(\text{terpy})(\text{diimine})(\text{L})^{2+}$ : a dramatic effect of the steric properties of the spectator diimine ligand, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 8346.
- [2] Schofield E.R., Collin J.-P., Gruber N., Sauvage J.-P., Photochemical and thermal ligand exchange in a ruthenium(II) complex based on a scorpionate terpyridine ligand, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 188.
- [3] Bonnet S., Collin J.-P., Sauvage J.-P., Synthesis and photochemistry of a two-position  $\text{Ru}(\text{terpy})(\text{phen})(\text{L})^{2+}$  scorpionate complex, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, p. 4024.