

Des cages et des pinces moléculaires électroactives

La stratégie d'auto-assemblage de molécules assisté par des métaux s'est imposée au cours des dernières décennies comme un outil précieux de la chimie supramoléculaire [1]. Cette méthodologie de synthèse offre l'accès à des édifices supramoléculaires pouvant combiner grandes tailles et haut degré de complexité structurale [2], caractéristiques difficiles à atteindre par les méthodes traditionnelles de la chimie covalente. Basée sur l'association raisonnée d'un complexe métallique et d'un ligand organique complémentaire, elle permet d'obtenir des architectures extrêmement variées, comme par exemple des hélicates, des grilles, des molécules entrelacées, ou encore, sujet de cet article, des structures discrètes comme des polygones (macrocycles) ou des polyèdres (cages) moléculaires [2]. Dans ce dernier cas, la diversité structurale des édifices engendrés permet d'envisager des applications extrêmement variées, comme le transport et la libération contrôlée de principes actifs, la capture d'agents chimiques (dangereux/polluants/toxiques) ou la catalyse dans des espaces confinés [3].

À cet égard, la conception de récepteurs moléculaires disposant d'une cavité capable d'accueillir aussi sélectivement que possible des entités invitées, mais aussi d'en moduler l'intensité de la complexation jusqu'à obtenir leur relargage, fait l'objet de nombreuses études récentes [4]. Ce contrôle réversible de la capture puis de l'expulsion de l'invité peut être atteint à l'aide d'un stimulus (physico)-chimique. Des résultats remarquables ont été récemment décrits avec des cages de coordination sensibles à la lumière, au pH ou à l'ajout d'un substrat. Toutefois, très peu d'exemples utilisent un stimulus redox, et de plus, ceux-ci s'appuient sur une modulation conduite sur l'invité lui-même plutôt que sur la cavité de la molécule hôte. C'est dans ce cadre que l'équipe S₂OMaF du laboratoire MOLTECH-Anjou s'intéresse depuis plusieurs années à la conception de récepteurs riches en électrons, facilement et réversiblement oxydables, basés sur des motifs organo-soufrés dérivés du système bien connu tétrathiafulvalène (TTF, *figure 1*) [5]. De tels systèmes présentent un fort intérêt car ils permettent de favoriser l'encapsulation d'espèces antagonistes redox, déficientes en électrons, et de générer une cavité chargée positivement par oxydation du milieu, charge susceptible de modifier l'affinité hôte-invité. Enfin, un paramètre essentiel concerne la réversibilité de ces processus, qui peut en principe être satisfaite par une simple réduction du milieu.

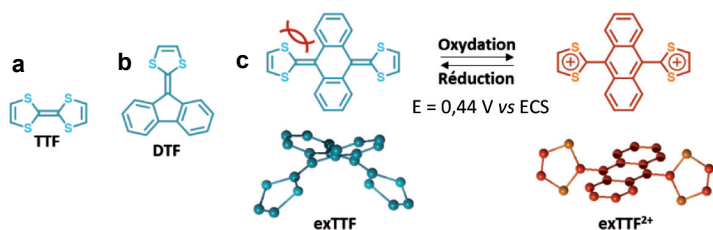


Figure 1 - a) Motif TTF; b-c) motifs DTF et exTTF utilisés dans ce programme de recherche et c) modification conformationnelle observée lors des processus d'oxydation et de réduction à deux électrons du dérivé exTTF (ECS : électrode au calomel saturée).

Des cages riches en électrons...

...pour la complexation d'invités chargés

Le dérivé spatialement étendu exTTF (*figure 1c*), apparenté au TTF, est un composé fascinant qui se distingue de ce dernier par une combinaison unique de propriétés électronique et géométrique [6].

Alors que exTTF se présente à l'état neutre sous une conformation singulière contrainte « en forme de papillon » due à la proximité spatiale des hétérocycles 1,3-dithiole et du motif anthracényle, son oxydation s'accompagne d'une transformation conformationnelle remarquable, conduisant à une espèce dicationique (exTTF²⁺) stériquement relaxée, totalement aromatique. En outre, cette transformation est réversible par réduction (*figure 1c*). Ces propriétés originales ont été exploitées avec la préparation d'une cage supramoléculaire cationique, Cage⁸⁺ (*figure 2a*), obtenue en une seule étape par auto-assemblage spontané dans un solvant organique, l'acétonitrile, entre deux unités exTTF modifiées (bleu) et quatre complexes de palladium de géométrie plan-carré (rouge). La courbure intrinsèque des deux ligands génère une cavité capable d'encapsuler des espèces anioniques telles que B₁₂F₁₂²⁻, sélectionné pour sa bonne complémentarité électronique et géométrique (*figure 2a*). De façon remarquable, cette cage est désassemblée par oxydation (électro)chimique, suite notamment au changement conformationnel évoqué ci-dessus et à la labilité de la liaison de coordination. Ce processus de désassemblage peut également être mené sur le complexe hôte-invité et conduit de fait dans ce cas à la libération des invités (*figure 2b*). Enfin, ce processus s'avère réversible puisque la cage se reforme après réduction chimique, constituant ainsi une première preuve de concept d'une libération contrôlée et réversible d'un invité utilisant un stimulus redox à partir d'une cage auto-assemblée [7].

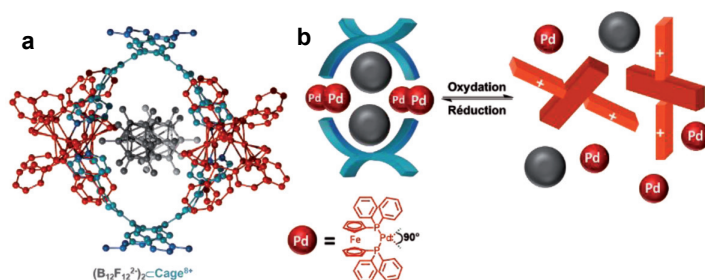


Figure 2 - a) Structure cristalline du complexe hôte-invité (anion)₂-Cage⁸⁺ (anion : B₁₂F₁₂²⁻); b) représentation schématique de l'expulsion des anions par désassemblage de la Cage⁸⁺.

...pour la complexation d'invités neutres

Un défi important réside dans l'extension de cette approche à des invités neutres. L'affinité hôte-invité est alors intrinsèquement plus faible, notamment en raison de la présence de contre-anions compétitifs qui obstruent la cavité lorsque la cage de coordination est polycationique, ce qui est très généralement le cas, comme pour Cage⁸⁺. Sur cette base et afin de complexer plus efficacement les invités neutres, la synthèse de récepteurs neutres apparaît une approche prometteuse. Un analogue neutre (Cage) de la cage chargée (Cage⁸⁺) a été synthétisé par auto-assemblage spontané en solution (solvant : acétone) entre le même précurseur exTTF et un complexe de platine sélectionné à cet effet (*figure 3*) [8]. Comme attendu, cette cage neutre démontre systématiquement une meilleure affinité pour les invités neutres de types polyaromatiques, comme par exemple le coronène (*figure 3a*). Un aspect crucial concerne le comportement de cette cage lors de son oxydation. À la différence de la cage chargée (Cage⁸⁺), l'oxydation de la cage neutre (Cage) n'entraîne pas son désassemblage. Cette robustesse s'explique par l'énergie plus élevée des liaisons de coordination mises en jeu entre le ligand et le métal dans le cas du platine (Cage)

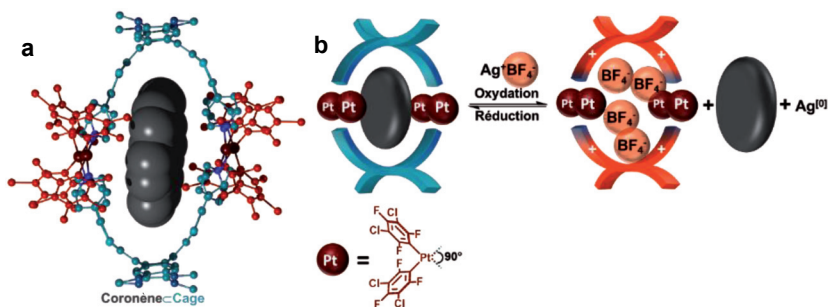


Figure 3 - a) Structure cristalline du complexe hôte-invité Coronène=Cage; b) représentation schématique de l'expulsion réversible du coronène selon un processus d'échange d'invités.

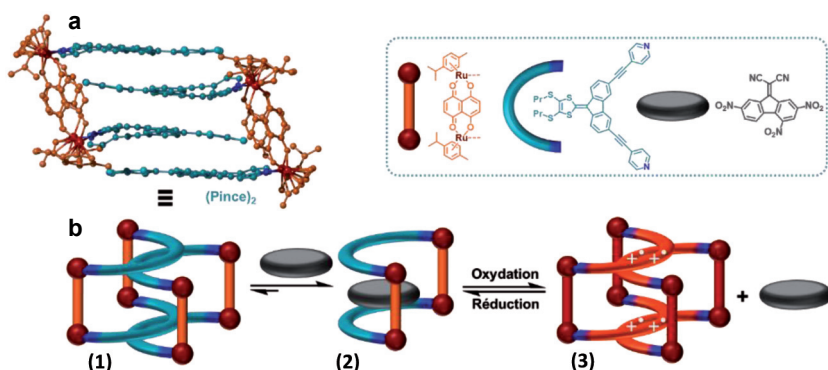


Figure 4 - a) Structure cristalline de deux pinces moléculaires interpénétrées (Pince)₂; b) représentation schématique de l'expulsion réversible du DCTNF par la pince selon un processus de dimérisation.

par rapport au palladium (Cage⁸⁺). Il est donc ici possible de contrôler l'état de charge de la cavité tout en maintenant son intégrité. En conséquence, alors qu'une molécule de coronène est fortement complexée lorsque la cavité est neutre, l'oxydation de ses parois à l'état tétracationique (oxydant: Ag⁺BF₄⁻) s'accompagne de la migration de contre-anions (BF₄⁻) vers la cavité, déplaçant alors le coronène vers la solution selon un processus original d'échange d'invités (figure 3b). Ce récepteur, plus robuste que son homologue palladium chargé (Cage⁸⁺), a ainsi permis pour la première fois de contrôler la libération réversible d'un invité neutre par voie redox, sans désassemblage de la cage [9].

Une pince moléculaire qui se dimérise

La grande souplesse synthétique offerte par la méthodologie d'auto-assemblage dirigé par les métaux permet d'accéder à un vaste éventail de structures en sélectionnant judicieusement les briques élémentaires de départ. En complément des cages, les pinces moléculaires constituent une famille alternative en vue de la

complexation contrôlée d'un substrat. Ces composés sont généralement formés de deux branches qui se font face et qui génèrent un espace propice à l'inclusion de molécules. Suivant des principes analogues aux cages décrites ci-dessus, une pince moléculaire (Pince) riche en électrons, construite sur la base du motif DTF et capable de répondre à un stimulus redox a été synthétisée (figure 4). La conjonction de facteurs géométriques et électroniques spécifiques fait que cette pince existe spontanément à l'état neutre sous forme d'un dimère interpénétré (Pince)₂ (figure 4a). L'ajout d'une molécule plane appauvrie en électrons conduit à la dissociation du dimère (figure 4b (1)) et à la formation d'un complexe hôte-invité (2). L'oxydation de ce dernier génère des parois chargées, propices à la reformation d'un dimère (3). Ce processus de dimérisation entraîne donc l'expulsion de l'invité selon un mécanisme original, piloté par voie redox. Le phénomène s'avère en outre réversible, puisque la réduction de l'espèce interpénétrée ainsi formée (3) restaure le complexe hôte-invité initial (2) [10].

Le caractère éminemment polyvalent de la stratégie d'auto-assemblage dirigé par des métaux a permis la construction d'une série de structures hôtes comportant des cavités stimulables, riches en électrons [11]. Une caractéristique clé de ces récepteurs repose sur la possibilité de moduler réversiblement l'état de charge de leur cavité complexante par l'application d'un potentiel électrique ou l'ajout d'un oxydant chimique. La preuve de concept relative à la libération réversible et sur demande d'un invité, par un stimulus redox, a ainsi été démontrée selon trois processus distincts : désassemblage de la structure hôte, échange d'invités au sein de la cavité, et auto-dimérisation d'une pince moléculaire. Ces résultats de recherche fondamentale ouvrent des perspectives originales pour des applications aussi diverses que la vectorisation, la dépollution ou encore la catalyse en milieu confiné [3].

- [1] C. Bucher, J.-P. Dutasta, *Techniques de l'Ingénieur*, **2018**, NM220 V1, 1 et NM221 V1, 1.
- [2] T.R. Cook, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 7001-45.
- [3] M.D. Ward, P.R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 1619-36.
- [4] T.Y. Kim *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, p. 14878-90.
- [5] V. Croué, S. Goeb, M. Sallé, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 7275-89.
- [6] F.G. Brunetti *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, p. 4188-205.
- [7] V. Croué *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 1746-50; S. Bivaud *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 10018-21.
- [8] G. Szalóki *et al.*, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 10012-15.
- [9] G. Szalóki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 16272-76.
- [10] S. Krykun *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 716-20.
- [11] S. Goeb, M. Sallé, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54, p. 1043-55.

Cette fiche a été réalisée par **Sébastien GOEB**, chargé de recherche au CNRS (sebastien.goeb@univ-angers.fr), et **Marc SALLÉ**, professeur à l'Université d'Angers, Laboratoire MOLTECH-Anjou (groupe S₂OMaF).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.