

Mémoire / Full paper

## Polymétallorotaxanes conjugués contenant des unités pentacoordinantes

Jérôme Kieffer<sup>a</sup>, Bernadette Divisia-Blohorn<sup>a,\*</sup>, Gérard Bidan<sup>b,\*</sup>,  
Christine Schaffner-Hamann<sup>c</sup>, Jean-Marc Kern<sup>c,✉</sup>, Jean-Pierre Sauvage<sup>c</sup>

<sup>a</sup> DRFMC, UMR 5819 CEA – CNRS – université Joseph-Fourier, CEA-Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 09, France

<sup>b</sup> DRFMC/EC, CEA – Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 09, France

<sup>c</sup> Laboratoire de chimie organo-minérale, UMR 7513, institut Lebel, université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67070 Strasbourg cedex, France

Reçu le 29 mai 2007 ; accepté après révision le 5 septembre 2007

Available online 7 November 2007

### Résumé

Cet article décrit la synthèse et la caractérisation par voltampérométrie cyclique de nouveaux polymétallorotaxanes pendants ou conjugués, contenant des complexes pentacoordinés de cuivre et de zinc. L'enfilage des ligands linéaires comportant une unité phen (phen = 1,10-phénantroline) dans les macrocycles et incorporant des motifs tridentés de type terpy (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine) se fait par effet de matrice. La polymérisation de ces unités pseudorotaxanes est réalisée par couplage électrochimique des groupes thiophène ou pyrrole terminaux. L'échange des ions par démétallation/remétallation a également été étudié, ainsi que la conductivité des films polymères ainsi préparés. *Pour citer cet article* : J. Kieffer et al., *C. R. Chimie* 10 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

### Abstract

**Conjugated polymetallorotaxanes containing pentacoordinating units.** The present paper reports the synthesis and cyclic voltammetry study of new conjugated polyrotaxanes containing penta-coordinating units around copper or zinc centres. The gathering and threading effect of these metal centres has been used to prepare the desired prerotaxanes, whose macrocyclic and linear components incorporate a tridentate chelate of the terpy type (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine) and a phen (phen = 1,10-phenantroline) derivative, respectively. Electrochemical oxidative coupling of the end groups (thiophene or pyrrole) leads to the corresponding polymers. Ion-exchange processes, induced by demetalation/remetalation, have been investigated as well as the conductivity of the polymer films prepared. *To cite this article*: J. Kieffer et al., *C. R. Chimie* 10 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

*Mots-clés* : Polyrotaxanes ; Polymère conjugué ; Thiophene ; Effet de matrice ; Polymérisation électrochimique ; Conductivité in situ

*Keywords* : Polyrotaxanes; Conjugated polymer; Thiophene; Template; Electrochemical polymerisation; In situ conductivity

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [gerard.bidan@cea.fr](mailto:gerard.bidan@cea.fr) (B. Divisia-Blohorn).

✉ Décédé le 3 janvier 2004.

## 1. Introduction

Les métallopolymères présentent l'originalité d'allier les propriétés spécifiques d'un complexe métallique (électroactif, photosensible) aux propriétés électroniques des polymères conjugués, ce qui les rend particulièrement attractifs à la fois pour leurs propriétés intrinsèques fondamentales et pour leurs applications potentielles, par exemple, dans le développement de dispositifs nanoélectroniques et opto-électroniques pour le stockage moléculaire de l'information, l'élaboration de capteurs et pour l'électrocatalyse [1]. Parmi les métallopolymères, les polymétallorotaxanes présentent des propriétés topologiques particulières. Leur stratégie de synthèse repose sur l'effet assembleur [2] d'un ion métallique qui, par son pouvoir complexant, assure l'enfilage d'un ligand possédant des unités polymérisables dans un macrocycle coordinant avant électropolymérisation. Cette stratégie, mise en œuvre avec succès par Swager et al. [3] et par nous-mêmes, a permis l'élaboration de polymétallorotaxanes formés par deux ligands chélatants, respectivement à base de 2,2'-bipyridine ou de 1,10-phénanthroline. Les sites ainsi formés présentent une géométrie tétracoordinante stabilisant les bas degrés d'oxydation des métaux de transition tels que le cuivre ou le cobalt. Selon le mode de greffage des entités polymérisables, deux types de polymères sont élaborés, à savoir les polymères à groupes pendants [4] et les polymères à squelette conjugué [5]. Dans les polymétallorotaxanes à groupes pendants, les motifs pseudorotaxanes sont reliés à l'ossature du polymère (polypyrrole, polythiophène) par l'intermédiaire d'un bras espaceur saturé qui isole électroniquement les deux partenaires, à savoir les complexes métalliques et la matrice conjuguée conductrice. Ces polymères présentent l'additivité des propriétés électrochimiques classiques de la matrice conjuguée et des propriétés redox spécifiques de chaque complexe inclus. En revanche, les fils moléculaires des polymétallorotaxanes conjugués sont constitués d'une alternance d'oligothiophènes et d'unités phénanthroline afin d'assurer une continuité dans la conjugaison. De telles structures entraînent de fortes interactions entre le centre métallique et la matrice [1,6]. Enfin, l'électropolymérisation fige les sites complexants. En conséquence, une propriété tout à fait remarquable de ces matériaux concerne les échanges possibles d'ions métalliques, quelquefois avec l'assistance nécessaire de l'ion lithium pour maintenir la structure du polymère (effet d'échafaudage) [4b,5a].

Récemment, la synthèse d'un nouveau [2]-caténane, constitué de deux macrocycles coordinants, l'un

incluant un ligand tridentate et l'autre un ligand bidentate, a été décrite [7]. Cette synthèse est basée sur l'effet de matrice d'un métal pentacoordiné. Ces complexes présentent des propriétés de coordination notablement différentes de celles des caténanes à sites tétracoordinants. En particulier, le potentiel de réduction du complexe de cuivre pentacoordiné subit un déplacement cathodique de 0,7 V en comparaison du complexe tétracoordiné. Par ailleurs, ces différences de propriétés redox ont été mises à profit avec succès pour l'élaboration de moteurs moléculaires [8]. Il nous a donc paru particulièrement intéressant d'inclure ces nouvelles propriétés dans les métallopolymères, d'accéder ainsi à une nouvelle classe de polymétallorotaxanes pentacoordinés pour comparer leurs propriétés à celles des polymétallorotaxanes tétracoordinés.

Nous rapportons ici la synthèse, les propriétés électrochimiques déterminées par voltampérométrie cyclique (VC) et les possibilités d'échange d'ions métalliques dans les polymétallorotaxanes pentacoordinés pendants ou conjugués de cuivre[I] et [II] et de zinc[II] formés à partir d'un ligand bicoordinant incluant une unité phen (phen = 1,10-phénanthroline) **1** ou **2** et un macrocycle, incorporant des motifs tridentés de type terpy (terpy = 2,2',6',2''-terpyridine) **3** (Fig. 1). Ce choix repose directement sur les résultats de nos précédents travaux : d'une part, le ligand pendant **1** présente la longueur de la chaîne alkyle connue pour être optimale pour l'élaboration de polypyrroles fonctionnalisés [4b]; d'autre part, le polymétallorotaxane tétracoordiné de cuivre[I] formé à partir du ligand **2** présente d'excellentes propriétés d'échange de métal et une forte interaction métal–ligand [6a]. Dans le cas particulier du poly(2,3,Zn)<sup>2+</sup>, des mesures de résistance, couplées à la voltampérométrie cyclique in situ, ont pu être réalisées.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Synthèses

#### 2.1.1. Synthèse des ligands 1, 2 et 3

Les synthèses des ligands **1** et **3** ont été reproduites [4b,7]. La synthèse du ligand **2** précédemment décrite [6a] a été modifiée selon la procédure suivante.

*2.1.1.1. Synthèse de la 3,8-bi(2,2'-bithiényl-5-yl)-1,10-phénanthroline.* Une solution de 2,2'-bithiophène (1,016 g, 6,11 mmol) dans le THF anhydre (50 mL) est placée sous argon à  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bain de carboglace/acétone). Un équivalent de butyllithium (3,8 mL de

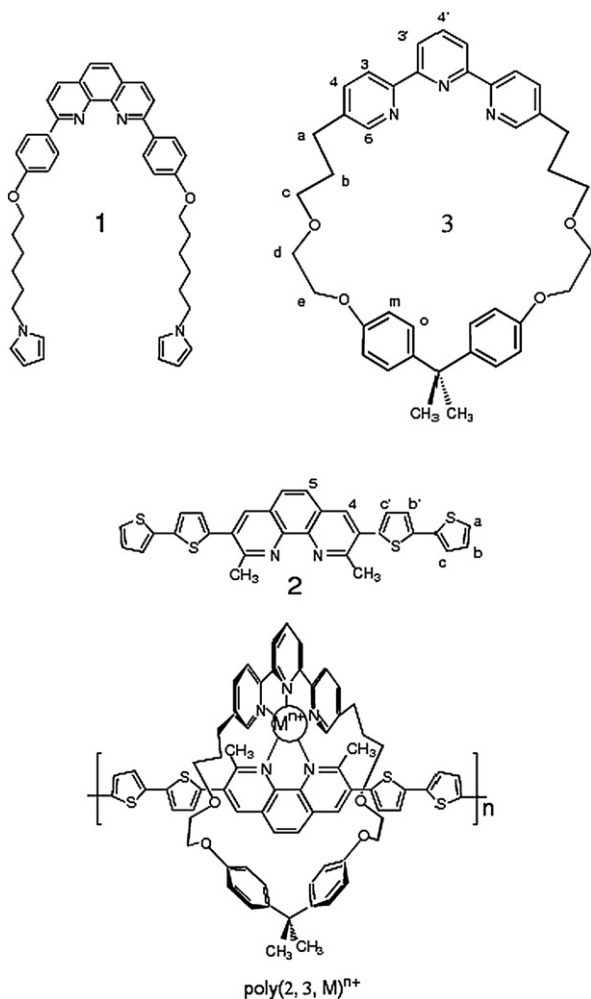


Fig. 1. Les fils **1** et **2**, et l'anneau **3**, éléments constitutifs des pseudorotaxanes poly(**1,3,M**)<sup>n+</sup> et poly(**2,3,M**)<sup>n+</sup>.

solution titrée à 2,1 mol/L dans l'hexane, 6,11 mmol) est ajouté, la solution passe de l'incolore au blanc laiteux. Une solution de chlorure de zinc sec (840 mg, 6,16 mmol) dans le THF anhydre (25 mL) est canulée sur le bithiényl-lithium, puis le bain de carboglace est retiré. Une solution d'acétate de palladium (68,5 mg, 308 μmol, 5 % mol) et de triphénylphosphine (320 mg, 1,22 mmol) dans du THF anhydre (30 mL) est portée au reflux sous argon pendant 30 min ; la solution passe du rouge au jaune. La solution de bithiényle zincique lithium est canulée sur une solution de 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (660 mg, 1,95 mmol) dans le THF anhydre (25 mL) ; finalement, le catalyseur au palladium est canulé sur le mélange réactionnel avant d'être chauffé à 70 °C pendant 19 h. Le brut est transféré dans une cartouche de soxlet, la fraction soluble dans le THF étant éliminée. La cartouche est extraite au

dichlorométhane et permet d'isoler 750 mg de 3,8-bi(2,2'-bithiën-5-yle)-1,10-phénanthroline sous forme d'un solide vermillon ( $\eta = 75\%$ ).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) = 272 (4,12), 324 (4,09), 441(4,33).

**Fluorescence** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 525$  nm.

**Spectroscopie de masse** : FAB  $m/z = 509$ .

**RMN** <sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) :  $\delta$  (ppm) 9,39 (2H, de), 8,37 (2H, d, <sup>4</sup>J = 2Hz), 7,87 (2H, s), 7,54 (2H, d, J = 3,8 Hz), 7,34–7,25 (6H, m), 7,08 (2H, dd).

**2.1.1.2. Méthylation du 3,8-bi(2,2'-bithiën-5-yle)-1,10-phénanthroline.** À une suspension de 306 mg de **F2** (602 μmol) dans 20 mL de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 2,25 mL de méthyllithium en solution à 1,6 mol/L dans l'hexane (6 équivalents) à température ambiante. Après l'ajout de 2 équivalents, le milieu vire au noir. Après 72 h d'agitation à température ambiante, 1 mL de solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée, puis les solvants sont évaporés. Le brut est dissout 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> étant ajoutés avant réoxydation du milieu par l'oxygène de l'air. La solution est chromatographiée sur alumine (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour isoler 130 mg de 2,9-diméthyl-3,8-bi(2,2'-bithiën-5-yle)-1,10-phénanthroline sous forme d'un solide orange ( $\eta = 40\%$ ).

**UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) = 310 (4,66), 372 (4,78).

**Fluorescence** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{ex}} = 384$ , épaul(365) nm ;  $\lambda_{\text{em}} = 451$ , épaul(488) nm.

**Spectroscopie de masse (MALDI)** :  $m/z = 536,77$ .

**RMN** <sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) :  $\delta$  (ppm) 8,25 (2H, s), 7,75 (2H, s), 7,29–7,23 (8H, m), 7,09–7,04 (2H, dd), 3,12 (6H, s).

### 2.1.2. Synthèse du complexe enfilé (1,3,Cu)BF<sub>4</sub>

On dissout 4,04 mg de **3** ( $M = 629,8$  g/mol, 6,4 μmol) dans 500 μL de dichlorométhane-*d*<sup>2</sup> dans un tube RMN. On pèse en boîte à gants 14,5 mg de tétraquis acétonitrile de cuivre[I], qui sont ensuite dissous dans 750 μL d'acétonitrile-*d*<sup>3</sup>. Par la méthode des ajouts dosés par RMN, le volume de solution de tétraquis acétonitrile de cuivre[I] à ajouter est déterminé, soit 105 μL. Finalement, 4,25 mg de **1** ( $M = 662,8$  g/mol, 6,4 μmol) sont ajoutés en solution dans le dichlorométhane-*d*<sup>2</sup>.

**RMN** : <sup>1</sup>H (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  (ppm) 8,78–8,82 (3H, m), 8,58 (2H, d, <sup>3</sup>J = 1,2 Hz), 8,37–8,41 (4H, m), 8,20 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz), 8,12 (2H, s), 7,19 (6H, d), 6,88 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz), 6,60–6,66 (12H, m), 6,02 (4H, t, <sup>3</sup>J = 2,1 Hz), 4,08 (4H, t, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz), 3,95 (4H, dd), 3,86 (4H, t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz), 3,66 (4H, dd),

3,55 (4H, t,  $^3J = 5,6$  Hz), 3,04 (8H, m), 1,94–1,50 (16H, m).

### 2.1.3. Synthèse du complexe enfilé (2,3,Cu)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

On introduit dans une boîte à gants 2,31 mg de **2** ( $M = 536,7$  g/mol, 4,3  $\mu$ mol) et 2,71 mg de **3** ( $M = 629,8$  g/mol, 4,3  $\mu$ mol), qui sont ensuite dissous dans 5 mL environ de dichlorométhane. On ajoute alors 430  $\mu$ L d'une solution à  $10^{-2}$  mol/L de Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans l'acétonitrile. La solution passe du jaune au brun quasi instantanément. Le complexe est utilisé sans autre purification.

**UV–vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ): 327 (4,32), 352  $\epsilon_{\text{paul}}$ (4,23) et 415(4,11).

**VC** dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0,2 mol/L de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $E_{1/2} = -308$  mV vs Fc, quasi réversible (Cu[II]/Cu[I]).

### 2.1.4. Synthèse du complexe enfilé (2,3,Zn)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

À une solution de 5,2 mg de **3** ( $M = 629,8$  g/mol, 8,26  $\mu$ mol) dans 500  $\mu$ L de dichlorométhane-*d*<sup>2</sup> sont ajoutés un équivalent de Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en solution dans l'acétonitrile-*d*<sup>3</sup> par la méthode des ajouts dosés en RMN. On ajoute alors 4,43 mg de **2** ( $M = 536,7$  g/mol, 8,26  $\mu$ mol). La solution passe du jaune clair à un orange plus foncé. Après enregistrement du spectre RMN, le solvant est évaporé et le complexe utilisé sans autre purification.

**RMN**: <sup>1</sup>H (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K):  $\delta$  (ppm): 8,64–8,70 (5H, m), 8,52 (2H, d), 8,06 (2H, dd), 7,80 (2H, s), 7,43–7,03 (16H, m), 6,54 (4H, d), 3,66 (4H, t), 3,36 (4H, t), 3,11 (4H, t), 2,42–2,54 (14H, m).

**Spectroscopie de masse (MALDI)**: 630 (6000) **3**, 691 (1000) (**3**, Zn), 1136 (3000) (**2**<sub>2</sub>, Zn), 1230 (1200) (**2,3**,Zn).

## 2.2. Electrochimie

Toutes les analyses et synthèses électrochimiques ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon à l'aide d'un potentiostat EG&G Princeton Applied Research PAR273 dans une cellule électrochimique constituée d'un montage classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode Ag<sup>+</sup>/Ag constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>  $10^{-2}$  mol/L dans un électrolyte CH<sub>3</sub>CN + 0,1 mol/L de *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Tous les potentiels donnés sont calculés par rapport au couple ferricinium/ferrocène (Fc) déterminé par voltamétrie cyclique (solution à  $10^{-3}$  mol/L dans l'électrolyte) par rapport à cette électrode de référence. Les électrolytes sont des solutions à 0,1 mol/L de *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans CH<sub>3</sub>CN et 0,2 mol/L de *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'électrode de

travail est un disque de platine de 7 mm<sup>2</sup>. Les électrosynthèses des polymétallorotaxanes ont été réalisées à partir de solutions à  $10^{-3}$  mol/L de monomère par cyclages itératifs entre  $-0,1$  V ou  $-0,2$  V et 0,8 V ou 1 V à la vitesse de 50 mV/s. Les films ainsi obtenus sont copieusement rincés dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avant analyse. Pour les expériences de démétallation, les solutions de cyanure de lithium ont été obtenues par dissolution de quantité stœchiométriques de *n*-Bu<sub>4</sub>NCN et de LiPF<sub>6</sub> dans CH<sub>3</sub>CN. Les films sont trempés dans cette solution pendant 15 min avant d'être rincés dans CH<sub>3</sub>CN, puis dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La remétallation par le cuivre[III] a été effectuée par immersion du film pendant 72 h dans une solution saturée d'hydrate de Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans CH<sub>3</sub>CN, puis rinçage important dans CH<sub>3</sub>CN, puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 3. Résultats expérimentaux et discussion

La stratégie de synthèse des polymétallorotaxanes pentacoordinés est analogue à celle mise en jeu pour les polymétallorotaxanes tétracoordinés. Elle repose sur la formation, par effet de matrice, des précurseurs (**1,3,M**)<sup>*n*+</sup> et (**2,3,M**)<sup>*n*+</sup> (M<sup>*n*+</sup>: Cu<sup>+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>) avant électropolymérisation.

### 3.1. Les complexes précurseurs

Les complexes précurseurs (**1,3,M**)<sup>*n*+</sup> et (**2,3,M**)<sup>*n*+</sup> (M<sup>*n*+</sup>: Cu<sup>+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>) ont été préparés de la manière classique par addition, en quantité légèrement sous-stœchiométrique, du sel métallique correspondant (Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) au macrocycle **3**, suivie par l'addition d'un équivalent de phen substitué **1** ou **2**. Ces additions sont suivies par RMN dans le cas des ions métalliques non paramagnétiques. Cette méthode, particulièrement informative, démontre sans ambiguïté l'enfilage du ligand linéaire dans le macrocycle. En effet, cet enfilage provoque un très fort déplacement vers les champs forts des protons des phényles du ligand **1** (Ho ( $\Delta\delta = -1,9$  ppm) et Hm ( $\Delta\delta = -0,6$  ppm) dans le cas de (**1,3,Zn**)<sup>2+</sup>) ou bien des substituants méthyles du ligand **2** ( $\Delta\delta = -0,3$  ppm dans le cas de (**2,3,Zn**)<sup>2+</sup>) (Fig. 1). Ces blindages sont la conséquence de la proximité spatiale des substituants en C2 et C9 de la phénanthroline avec le cône d'anisotropie de la terpyridine du macrocycle **3**. De même, les protons en C6 du cœur terpyridine du macrocycle **3** subissent un déplacement vers les champs forts ( $\Delta\delta = -1,3$  ppm pour (**1,3,Zn**)<sup>2+</sup> et  $\Delta\delta = -1,2$  ppm pour (**2,3,Zn**)<sup>2+</sup>) du fait des cônes d'anisotropie des groupes phényles et thiényles des ligands enfilés **1** et **2**. Ces effets de blindage sont caractéristiques des

complexes à ligands encastrés 2,9-diarylphénanthroline. Un exemple de ce suivi par RMN est montré dans le cas de la formation du complexe  $(2,3,Zn)^{2+}$  (Fig. 2). Les solutions se colorent de manière attendue et contiennent essentiellement les précurseurs purs correspondants  $(1,3,M)^{n+}$  ou  $(2,3,M)^{n+}$  ( $M^{n+}$ :  $Cu^+$  ou  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). Les complexes sont caractérisés par voltampérométrie cyclique (Tableau 1). La réponse des solutions des complexes de cuivre[I] ainsi préparées est constituée, dans le domaine cathodique, d'un pic quasi réversible, caractéristique d'un transfert monoélectronique lent centré à  $E_{1/2} = -0,32$  V pour  $(1,3,Cu)^+$  et  $-0,31$  V pour  $(2,3,Cu)^+$ , où  $E_{1/2}$  est défini comme la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique ( $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ ). Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées précédemment pour le couple formel  $Cu[II]/Cu[I]$  pentacoordiné et présentent un important décalage cathodique, respectivement  $-0,60$  V et  $-0,69$  V, par rapport aux complexes tétraoordinés correspondants, dont le macrocycle inclut une 2,9-diarylphénanthroline. Les complexes de  $Cu[I]$  sont stabilisés par un environnement tétraédrique, alors que les complexes de  $Cu[II]$  sont plus stables dans un environnement pentaédrique [8a,9]. La nature du ligand enfilé **1** ou **2** a peu d'influence sur la valeur de  $E_{1/2}$  du couple

Tableau 1

Valeurs des  $E_{1/2}^a$  (V) et  $\Delta E^b$  (mV) déterminées par voltampérométrie cyclique,  $v = 50$  mV/s, dans  $CH_2Cl_2$ , 0,1 mol/L de  $nBu_4NPF_6$ , associées aux couples redox formels des métaux des complexes pentacoordinés

Complexes	M[II]/M[I]		M[I]/M[0]	
	$E_{1/2}$	$\Delta E$	$E_{1/2}$	$\Delta E$
$(1,3,Cu)^+$	-0,32	300 <sup>c</sup>		
$(2,3,Cu)^+$	-0,31	116		
$(1,3,Zn)^{2+}$	-1,59	160	-1,90	125
$(2,3,Zn)^{2+}$	-1,47	95	-1,73	100

<sup>a</sup>  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  en V vs  $Fc^+/Fc$ .

<sup>b</sup>  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ .

<sup>c</sup> Ce complexe présente un pic de désorption à  $-0,460$  V et une voltampérométrie irréversible.

formel  $Cu[II]/Cu[I]$ , indiquant clairement que l'échange électronique concerne les orbitales redox du métal. En revanche, les voltampérogrammes des complexes de zinc sont caractérisés, dans le domaine cathodique, par deux vagues monoélectroniques quasi réversibles, centrées, d'une part, à  $-1,59$  V et  $-1,90$  V pour le complexe  $(1,3,Zn)^{2+}$  et, d'autre part, à  $-1,47$  V et  $-1,73$  V pour  $(2,3,Zn)^{2+}$ , associées respectivement aux couples formels  $Zn[II]/Zn[I]$  et  $Zn[I]/Zn[0]$ . À la différence

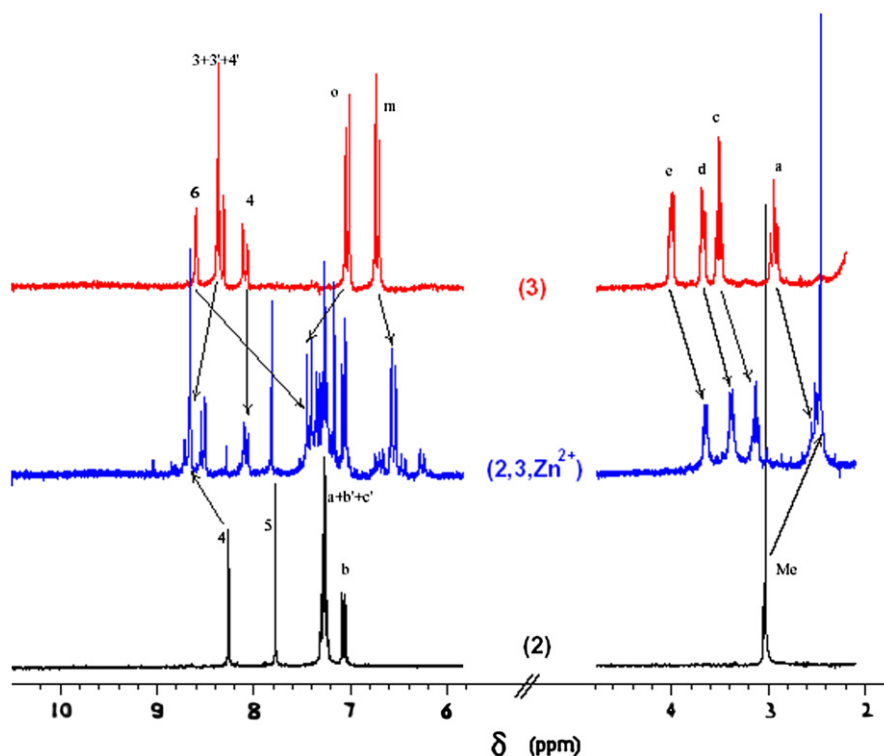


Fig. 2. Suivi par RMN de la synthèse de  $(2,3,Zn)^{2+}$ .

des complexes de cuivre, ces transferts électroniques mettent en jeu les orbitales redox des ligands. Ainsi, on observe un déplacement anodique des  $E_{1/2}$  entre les voltampérogrammes des deux complexes, mettant en évidence un effet donneur moins prononcé du ligand **2** en comparaison du ligand **1**.

### 3.2. Les polymétallorotaxanes « pendants » : $\text{poly}(1,3,M)^{n+}$ ( $M^{n+} : \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$ )

Alors que les tentatives d'électropolymérisation du complexe de cuivre (**1,3,Cu**)<sup>+</sup> ont échoué, l'électropolymérisation du complexe de zinc (**1,3,Zn**)<sup>2+</sup> conduit bien à la formation d'un film très fin, jaune pâle, lors d'un balayage lent ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ) entre 0 V et 0,9 V, correspondant à une charge de synthèse de  $Q_{\text{synthèse}} = 1,3 \text{ mC/cm}^2$ . Le voltampérogramme de ce film (Fig. 3) montre, dans le domaine anodique, une réponse caractéristique de l'électroactivité de la matrice *N*-polypyrrole et, dans le domaine cathodique, deux vagues, associées au centre métallique, caractéristiques de systèmes redox attachés à l'électrode à  $-1,5 \text{ V}$  et  $-1,75 \text{ V}$ . Les balayages suivants indiquent clairement une diminution progressive du signal du centre métallique, sans modification de la réponse de la matrice. Ce polymère présente bien l'additivité des propriétés de la matrice et du centre métallique. Enfin, la faible stabilité du centre métallique dans ce film a interdit toute expérience de métallation–démétallation.

### 3.3. Les polymétallorotaxanes conjugués : $\text{poly}(2,3,M)^{n+}$ ( $M^{n+} : \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$ )

L'électropolymérisation des monomères conjugués (**2,3,Cu**)<sup>+</sup> et (**2,3,Cu**)<sup>2+</sup> s'accompagne de la décomplexation du site métallique. Ainsi, le voltampérogramme du film synthétisé à partir du monomère de cuivre[I] confirme l'absence de réponse du centre métallique dans le domaine cathodique. En revanche, il présente deux vagues rédox réversibles, bien résolues, situées à  $E_{1/2} = 0,70 \text{ V}$  et  $0,92 \text{ V}$ , caractéristiques d'oligothiophènes à quatre unités thiényles, dont les extrémités sont substituées par des groupes non électroactifs [10].

Devant cette absence de réponse du cuivre pentacoordiné dans le polymère précédent, il nous a paru intéressant d'essayer une autre stratégie de synthèse du polymétallorotaxane de cuivre, mettant à profit les propriétés des polymétallorotaxanes vis-à-vis des échanges d'ions [5a]. L'électrosynthèse précédente fait intervenir un changement du degré d'oxydation du cuivre[I] lors de la polymérisation de (**2,3,Cu**)<sup>+</sup>, donc un changement de sa sphère de coordination avant électropolymérisation, pouvant induire une certaine instabilité du complexe. Le zinc[II] dans un environnement pentacoordinant ne présente pas cet inconvénient. En effet, cet état redox est stable jusqu'à des potentiels très supérieurs à l'oxydation des unités bithiényles. L'électropolymérisation du métallorotaxane de zinc[II] peut donc conduire

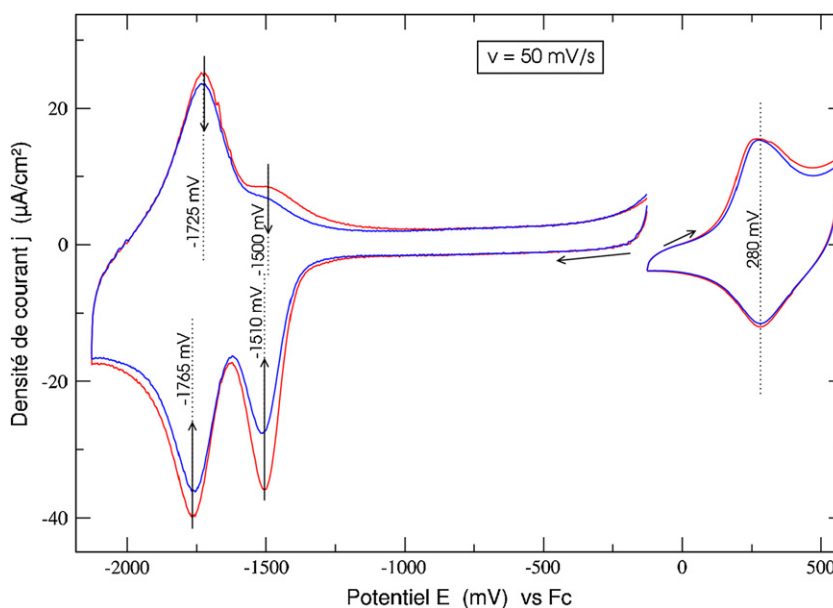


Fig. 3. Voltampérogramme d'un film de  $\text{poly}(1,3,\text{Zn})^{2+}$  ( $Q_{\text{synthèse}} = 1,3 \text{ mC/cm}^2$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ mol/L}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .



avec succès à la synthèse d'un polymétallorotaxane de zinc[II] puis par démétallation-métallation au polymétallorotaxane conjugué de cuivre[I] ou [II].

À la différence des complexes de cuivre, une voltampérométrie itérative de  $(2,3,Zn)^{2+}$  en solution dans le dichlorométhane (Tableau 1) ou l'acétonitrile conduit bien à la formation d'un film de poly $(2,3,Zn)^{2+}$ , dont le voltampérogramme dans l'acétonitrile est présenté sur la Fig. 4. Dans le domaine anodique, on observe une seule vague peu structurée associée à l'électroactivité de la matrice conjuguée, indiquant que l'ion métallique n'induit pas de coopérativité dans le matériau, c'est-à-dire n'induit pas une localisation organisée des charges dans les chaînes conjuguées. Un phénomène semblable avait été observé pour le polymétallorotaxane de zinc tétracoordiné correspondant [7]. Dans le domaine cathodique, les trois vagues successives centrées à  $-1,45$ ,  $-1,70$  et  $-2,00$  V sont attribuées respectivement aux réductions successives des ligands complexant le zinc[II], puis aux ligands libres, indiquant qu'une décomplexation se produit lors de la synthèse. Les balayages suivants montrent une stabilité de la réponse de la matrice. En revanche, on constate la disparition de la vague à  $-1,45$  V et une forte diminution des intensités des vagues plus cathodiques, confirmant une faible stabilité du zinc dans un site complexant pentacoordinant immobilisé. Après une dizaine de cycles dans le domaine cathodique, les vagues relatives au complexe de zinc ont disparu. Il est alors impossible

de remétaller avec quelque ion métallique que ce soit : cuivre[I], cuivre[II], zinc[II], cobalt[II], nickel[II]. La démétallation par balayages cathodiques entraîne donc une destruction irréversible du site complexant.

Si la démétallation est effectuée, d'une manière classique [5a], par action d'un agent décomplexant tel que le cyanure de lithium en solution dans l'acétonitrile pendant 15 min, la métallation par le cuivre peut être réalisée par immersion de l'électrode pendant 72 h dans une solution de  $Cu^{2+} \cdot 2BF_4^-$  saturée dans l'acétonitrile. La Fig. 5 montre bien, dans le domaine cathodique, la réponse électrochimique réversible caractéristique du cuivre pentacoordiné et, dans le domaine anodique, la réponse caractéristique du premier système redox de la matrice, centré à  $E_{1/2} = 0,68$  V. À des potentiels plus anodiques, se trouve une autre vague liée à la matrice polymère. Le système électrochimique du cuivre pentacoordiné apparaît comme une vague faiblement réversible à  $E_{1/2} = -0,41$  V. Ce système n'est pas stable aux cyclages, puisqu'en une dizaine de cycles l'intensité des pics d'oxydation a diminué de 30%. La structuration de la réponse électrochimique de la matrice peut être liée à la coopérativité entre le complexe métallique et la matrice polymère. La charge du complexe provoque la localisation des charges sur la matrice. Enfin, nous remarquons une diminution sensible de l'intensité de la réponse électrochimique du polymétallorotaxane de cuivre en comparaison de celle du polymétallorotaxane de zinc avant échange. Nous

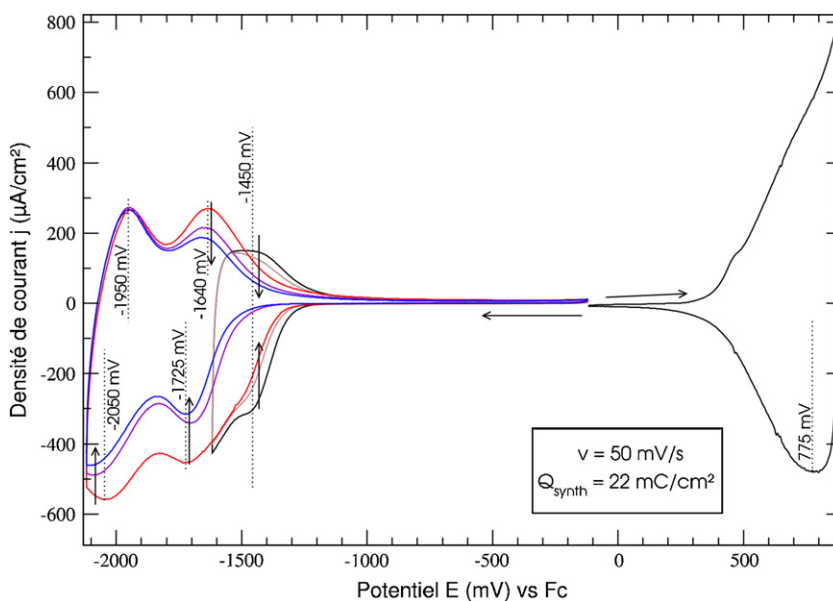


Fig. 4. Voltampérogramme d'un film de poly $(2,3,Zn)^{2+}$  déposé sur du platine ( $Q_{\text{synthèse}} = 22 \text{ mC/cm}^2$ ) dans  $CH_3CN + 0,1 \text{ mol/L}$  de  $nBu_4NPF_6$ .

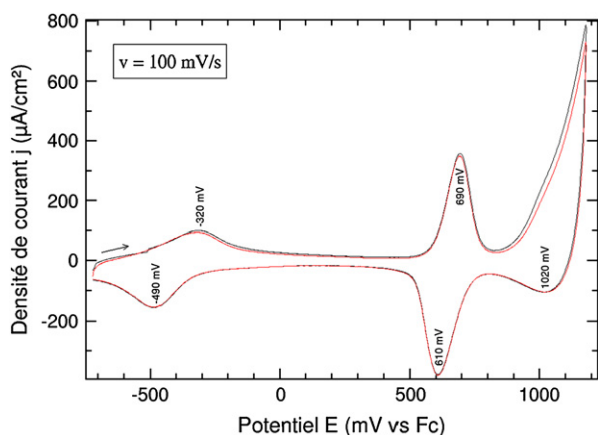


Fig. 5. Voltampérométrie d'un film de poly(2,3,Zn)<sup>2+</sup> ( $Q_{\text{synthèse}} = 22 \text{ mC/cm}^2$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ mol/L}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  après trempages successifs dans  $\text{LiCN}$  (15 min) puis dans une solution de cuivre[II] (72 h).

attribuons cette diminution à une dégradation du film pendant les différentes étapes de la démétallation–métallation, en particulier à l'ion cuivre[II], susceptible d'oxyder la matrice polymère.

Des mesures de résistance couplées à la voltampérométrie ont pu être réalisées sur le poly(2,3,Zn)<sup>2+</sup> et sont montrées sur la Fig. 6. La résistance chute lors du dopage de la matrice. La valeur de cette résistance est alors de  $800 \text{ k}\Omega$  et correspond à une conductivité de  $\sigma = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ , qui est du même ordre de grandeur que celle mesurée précédemment pour le

polymétallorotaxane tétracoordiné correspondant. Le polymère est isolant dans tout le domaine cathodique. Ceci provient vraisemblablement de l'instabilité des zincs[I] et [0] dans l'environnement pentacoordinant du polymère. En effet, la comparaison des deux voltampérométries réalisées avant et après la mesure de résistance couplée montre la disparition de la première vague associée au centre métallique.

#### 4. Conclusion

La synthèse par effet de matrice des cations cuivre[I] et [II] et zinc[II] a permis d'enfiler deux ligands linéaires **1** et **2** dans un macrocycle terpyridinique **3** conduisant à quatre pseudorotaxanes pentacoordinés différents, potentiellement électropolymérisables.

Les pseudorotaxanes basés sur le ligand linéaire conjugué **2** ont permis l'électropolymérisation et le dépôt en couche épaisse de polymère. Néanmoins, la présence du cuivre dans les sites complexants n'a pu être mise en évidence après polymérisation des complexes (2,3,Cu)<sup>+2+</sup>. En revanche le polymétallorotaxane de zinc[II], poly(2,3,Zn)<sup>2+</sup>, a bien conservé le métal après la polymérisation, et l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  a pu être échangé avec du  $\text{Cu}^{2+}$  après démétallation au cyanure de lithium, conduisant ainsi au poly(2,3,Cu)<sup>2+</sup> par une voie chimique. Le polymétallorotaxane de zinc présente une faible conductivité, de l'ordre de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , dans le domaine d'électroactivité de la matrice. Les réponses en voltamétrie cyclique des polymétallorotaxanes

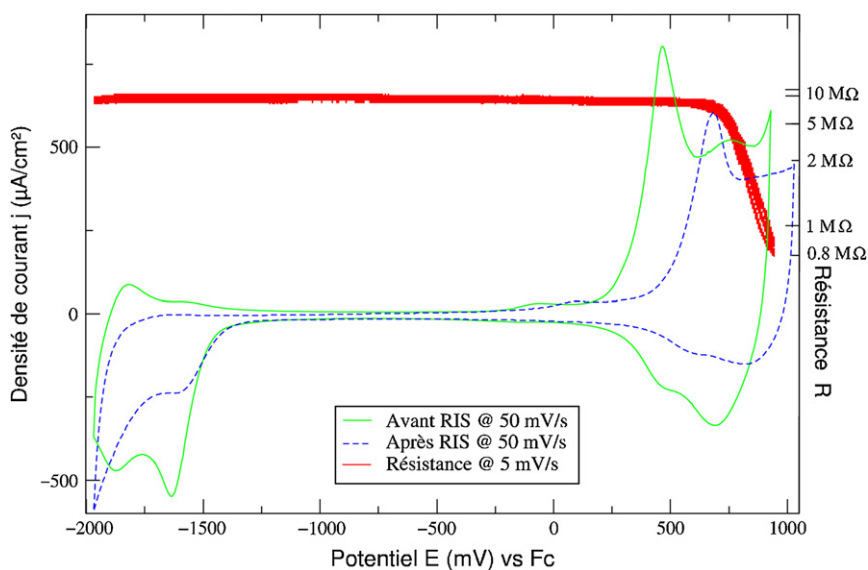


Fig. 6. Mesure de résistance couplée à la voltamétrie cyclique du poly(2,3,Zn)<sup>2+</sup> déposé en film ( $Q_{\text{synthèse}} = 23 \text{ mC/cm}^2$  à  $v = 5 \text{ mV/s}$ ). Les voltampérométries sont enregistrées à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV/s}$ .



pentacoordinés indiquent une interaction métal–osseture conjuguée plus importante dans le cas du cuivre[II] que dans celui du zinc[II], en accord avec les interactions métal–ligand précédemment mises en évidence sur les polymétallorotaxanes analogues tétracoordinés.

## Références

- [1] (a) P.G. Pickup, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1641 ;  
(b) L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1957 ;  
(c) R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *Prog. Inorg. Chem.* 48 (1999) 123 ;  
(d) D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2537 ;  
(e) B.J. MacLean, P.G. Pickup, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1357 ;  
(f) M.O. Wolf, *Adv. Mater. Chem.* 13 (2001) 545 ;  
(g) Y. Liu, Y. Li, K.S. Schanze, *J. Photochem. Photobiol. C3* (2002) 1 ;  
(h) T. Hirao, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 81 ;  
(i) T.L. Stott, M.O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 89 ;  
(j) C.G. Cameron, B.J. MacLean, P.G. Pickup, *Macromol. Symp.* 196 (2003) 165 ;  
(k) C. Weder, *Chem. Commun.* (2005) 5378 ;  
(l) B.J. Holliday, T.M. Swager, *Chem. Commun.* (2005) 23.
- [2] C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 87 (1987) 795.
- [3] S.S. Zhu, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12568.
- [4] (a) G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* (1988) 723 ;  
(b) G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5986 ;  
(c) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, *Adv. Mater.* 8 (1996) 580.
- [5] (a) P.-L. Vidal, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* (1998) 629 ;  
(b) P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Hazemann, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4203.
- [6] (a) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.* 26 (2002) 1287 ;  
(b) S. Guillerez, M. Kalaji, F. Lafalet, D. Novaes Tito, *J. Electron. Chem.* 563 (2004) 161 ;  
(c) F. Lafalet, F. Genoud, B. Divisia-Blohorn, C. Aronica, S. Guillerez, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12755.
- [7] C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1877.
- [8] (a) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M.-C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 477 ;  
(b) J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* (2005) 1507.
- [9] J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1555.
- [10] (a) P. Bauërle, *Adv. Mater.* 4 (1992) 102 ;  
(b) G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, *Chem. Mater.* 5 (1993) 430.