

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
DE STRASBOURG**

par

Damien JOUVENOT

**ROTAXANES FONDES SUR DES COMPLEXES DE
RUTHENIUM (II) :
VERS DES MACHINES MOLECULAIRES PHOTOACTIVES.**

Soutenue le 18 juin 2004 devant la commission d'examen :

A. GOURDON	Président
F. BARIGELLETTI	Examineur
P. VOHRINGER	Examineur
J.-P. COLLIN	Directeur de thèse
J.-P SAUVAGE	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie Jean-Pierre Sauvage, Directeur du Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de son équipe. Sa disponibilité, son enthousiasme et son expérience ont été d'une aide considérable.

Je tiens à remercier Monsieur André Gourdon, Directeur de recherche au CNRS, Monsieur Francesco Barigelletti, Directeur de recherche à l'Istituto ISOF-CNR de Bologne et Monsieur Peter Vöhringer, pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur Jean-Paul Collin, Directeur de recherche au CNRS a été indispensable à la réalisation de cette thèse. Quand je suis arrivé au laboratoire, je ne connaissais même pas la couleur d'un complexe de ruthénium (II), et tout ce que je sais maintenant, il me l'a appris. Au cours de ces quatre années, il a dû commencer par canaliser mon enthousiasme, mais sans jamais le réprimer. Je me rappelle avec plaisir de ces moments passer dans son bureau quand j'essayais de lui « vendre » des idées abracadabrantesques. Il a toujours su m'écouter et surtout guider ma réflexion. Enfin, malgré le surnom que je lui ai attribué, il m'a toujours laissé une très grande liberté dans mon travail.

Je remercie également tous les membres permanents du laboratoire, en commençant, sans hésitation, par Christiane Dietrich-Buchecker qui par son expérience et sa gentillesse m'a beaucoup apporté tant au niveau de la chimie que des rapports humains. Jean-Marc Kern, avec qui nous discussions le plus souvent autour d'un café, nous émerveillait toujours lorsqu'il racontait ses voyages aux quatre coins de la planète.

Lors de mon D.E.A. j'ai également eu l'occasion de travailler avec Valérie Heitz et Jean-Claude Chambron. Je les remercie chaleureusement.

Je voudrais également remercier Patrice Staub qui fut mon premier choc frontal avec l'Alsace... Geneviève et Louise, pour arranger tous les autres problèmes que ceux relatifs à la chimie. Et aussi Didier Pomeranc pour la part qu'il a prise à ce projet.

Merci beaucoup à tout le personnel des services communs de la faculté de chimie sans qui notre travail est impossible. Notamment André « Dédé » De Cian, et Nathalie Gruber-Kyristsakas qui m'ont toujours accueilli de bonne humeur au neuvième étage. Jean-Daniel, Maurice, Michelle, Lionel et Roland, l'équipe de la R.M.N., et également Caroline pour la spectrométrie de masse, notamment pour ce fameux spectre 24h avant ma soutenance.

Pendant ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'enseigner à l'Université Louis Pasteur. Je tiens à remercier toute l'équipe pédagogique et notamment les deux personnes qui m'ont soutenu et supporté en T.P. Antoinette De Nicola (maman) et Christophe Jeandon (papa).

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui sont passées par le laboratoire et qui ont fait que le travail y soit plus agréable. Christine H. et Etienne B. qui m'ont accueilli dans leur bureau et accompagné pour les pauses nicotiques. Emma S. qui m'a initié à la beauté de la couleur orange. Pierre M. (copain malin) pour sa façon bien particulière de faire connaissance avec les gens. Christine G. qui n'est malheureusement pas restée assez longtemps au labo. Denis M. pour sa bonne humeur. Fabio A. toujours souriant. Bryce S. producteur d'infrasons. Elisabetta I. qui, par sa joie et sa façon d'être, a fait énormément pour l'ambiance actuelle du labo. Masatoshi K. (goldfinger) qui m'a beaucoup aidé dans ce travail, mais qui a aussi été un ami et un conseiller en psychologie. John Jack Bob George B. définitivement trop sexy.

Je remercie aussi les membres encore présents au laboratoire. Sylvestre B. en espérant qu'un jour il m'invite sur sa planète. Benoît Ch. pour sa gentillesse et son élégance naturelle. Krëscht T. pour la quantité impressionnante de jeunes filles qu'il attire au labo. Et tous les autres...

Il y a aussi tous les chimistes extra-LCOMiens : dans le désordre Vincent C. qui m'a souvent aidé (notamment en électrochimie), Geraldine I. pour son sourire et bien plus, Romain R. pour son flegme, Henry C. pour ses diatribes interminables, Julien B. pour la même chose. Et aussi Annabelle G., Aude G, Stephane C., Jean-Marc W., Nadia V, Geo-Geo, Clémence D., Hélène R., Lida L....et tous ceux que j'oublie certainement ici.

Mais il n'y a pas que des chimistes qui ont participé à cette thèse. Je remercie toute l'équipe du R.U. Esplanade, notamment Norah et Tonio, l'équipe de l'Amicale Des Sciences, mes amis bisontins, Laurence M. pour m'avoir supporté quelques temps, Judith C. et Veronica S. V. pour avoir assuré ma formation politique Bethany T. pour ses délicieux cookies et bien d'autres personnes qui m'ont peut-être fait penser que Strasbourg pouvait être agréable à vivre.

Je remercie également ma famille, mon père, ma mère, mon frère et ma sœur, oh oh ce serait le bonheur...

Enfin, je tiens à te remercier Benoist pour ton inébranlable soutien.

SOMMAIRE

1 INTRODUCTION GENERALE.	1
I.-MACHINES MOLECULAIRES ARTIFICIELLES.	3
A.-Machines moléculaires à topologie triviale.	5
B.-Machines moléculaires à topologie non triviale.	9
II.-PHOTOCHIMIE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM (II).	15
III.-CONCEPTION DU PROJET.	18
2 ROTAXANE CONSTRUIT AUTOUR D'UN ATOME DE Ru (II) :	
PREMIER EXEMPLE.	21
I.-PREMIERS ESSAIS.	21
II.-UTILISATION D'UN LIGAND BIS-CHELATE A GEOMETRIE DE COORDINATION FIXEE.	22
A.-Synthèse du ligand bis-chélate.	23
B.-Formation d'un métallamacrocyle.	24
III.-SYNTHESE D'UN MACROCYCLE A 35 ATOMES CONTENANT UNE BIPYRIDINE ENCOMBREE.	25
A.-Préparation d'une chaîne triéthylène glycol monoprotégée.	26
B.-Synthèse du précurseur de m ₃₅ .	26
C.-Synthèse de m ₃₅ .	27
IV.-SYNTHESE ET ETUDE D'UN PSEUDO-ROTAXANE.	29
A.-Tests sur un complexe modèle.	29
B.-Synthèse et étude du pseudo-rotaxane.	30
C.-Synthèse du premier rotaxane construit sur un complexe de Ru ^{II} .	35
V.-CONCLUSION.	37
3 DE L'IMPORTANCE DE LA TAILLE DU MACROCYCLE.	38
I.-SYNTHESE D'UN MACROCYCLE A 41 ATOMES.	38
A.-Synthèse d'une bipyridine à longues chaînes latérales.	39

B.-Cyclisation.	40
II.-SYNTHESE ET ETUDE DU PSEUDO-ROTAXANE.	41
III.-SYNTHÈSE DU ROTAXANE.	43
A.-Méthode classique.	43
B.-Synthèse de bouchons de taille adaptée.	45
IV.-CONCLUSION	47
4 CONTROLE DES PARAMETRES TOPOLOGIQUES.	48
I.-CHOIX D'UN LIGAND RIGIDIFIANT L'ANNEAU.	49
A.-Synthèse des ligands.	49
a.-Manysile.	49
b.-4-Anisyle.	50
c.-(4-Anisyl)éthynyle.	50
B.-Synthèse et étude de la photoréactivité de complexes modèles.	51
a.-Synthèse des complexes.	51
b.-Etude de la photoréactivité des complexes modèles.	53
II.-CONCEPTION ET SYNTHESE DU MACROCYCLE.	55
A.-Synthèse du dérivé du « bisphénol A ».	56
B.-Synthèse de m37.	56
III.-CONSTRUCTION DU ROTAXANE.	58
A.-Synthèses de complexes modèles et études préliminaires.	58
a.-Analyse ¹ H-RMN des phénomènes dynamiques.	58
b.-Analyse structurale du complexe modèle 41-[PF ₆] ₂ .	61
c.-Etude cinétique de la décooordination photochimique de 41 ²⁺ .	62
B.-Synthèse du pseudo-rotaxane.	64
C.-Synthèse du rotaxane.	66
IV.-ETUDE DES MOUVEMENTS SUBMOLECULAIRES AU SEIN DU ROTAXANE.	69
V.-CONCLUSION.	72

5 VERS DES MOUVEMENTS DE ROTATION PHOTODECLENCHES.	73
I.-ESSAIS PRELIMINAIRES.	75
A.-Synthèse des complexes modèles.	75
B.-Etude de la photoréactivité des complexes modèles.	77
C.-Etude de l'échange de ligands.	78
II.-CONCEPTION ET SYNTHÈSE D'UN MACROCYCLE DITOPIQUE.	80
A.-Conception du macrocycle.	80
B.-Synthèse de mS ₃₇ .	82
III.-ETUDE DE LA COORDINATION DE mS ₃₇ AVEC LE RUTHENIUM.	84
IV.-CONCLUSION.	86
6 CONCLUSION GENERALE	87
EXPERIMENTAL SECTION	89
CRYSTALLOGRAPHIC DATA	124
BIBLIOGRAPHIE	132

1

INTRODUCTION GENERALE

La miniaturisation des composants électroniques mobilise une grande partie des efforts de recherche de nos jours. Mais les techniques actuelles de lithographie risquent d'atteindre bientôt leurs limites¹. L'approche « top-down », jusqu'à présent utilisée, consiste à produire des objets de plus en plus petits. Mais celle-ci deviendra de plus en plus coûteuse à mettre en œuvre lorsque les dimensions à atteindre seront de l'ordre de celles des molécules.

C'est à partir de ces constatations que les chimistes ont postulé qu'il serait possible d'accéder à de telles dimensions par une approche « bottom-up »². Cette approche consiste à synthétiser des molécules ou des assemblées moléculaires qui, de par leur structure et leurs propriétés, pourraient se comporter comme des composants électroniques.

Cette nouvelle branche de la chimie, baptisée électronique moléculaire³, a donné naissance à des molécules pouvant être comparées à des interrupteurs⁴, des diodes⁵, des transistors⁶, des câbles⁷ ou même des dispositifs de stockage d'information⁸.

Certaines molécules composées de plusieurs éléments, et où l'un des éléments peut subir des mouvements de grande amplitude par rapport aux autres sous l'action d'un stimulus extérieur, ont également vu le jour. On peut alors les décrire comme de véritables machines moléculaires^{9,10}.

Dans ce domaine, la nature nous offre les plus beaux exemples. L'une des machines naturelles parmi les plus impressionnantes est l'ATPase (Figure 1)^{11,12}. Cet assemblage de protéines est apparenté à un moteur rotatif, composé d'un stator et d'un rotor.

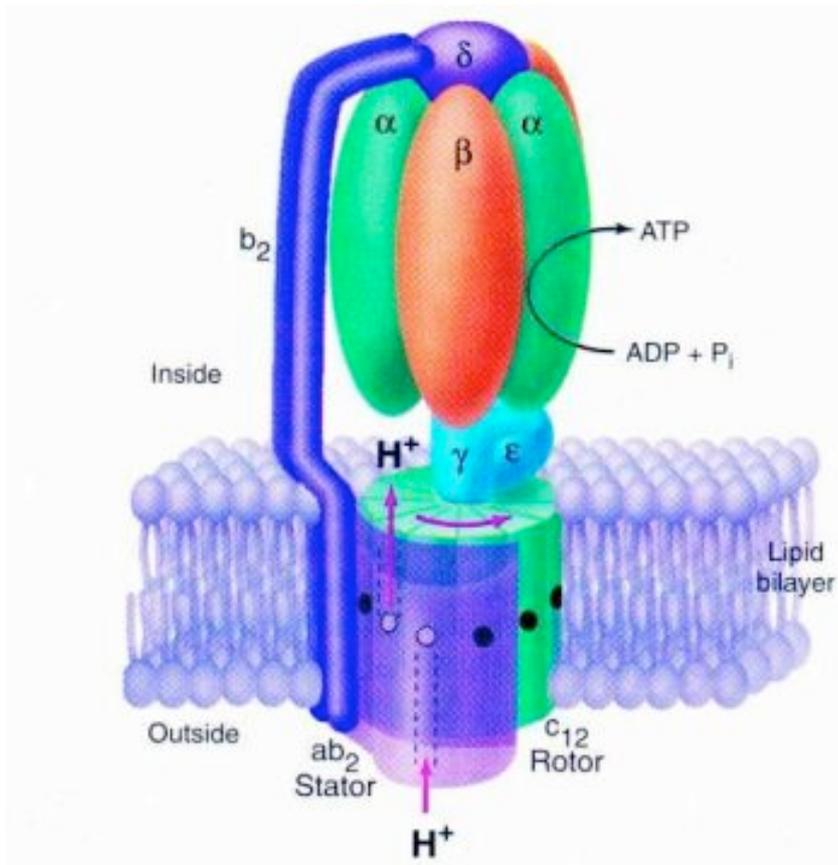


Figure 1 : Schéma de l'ATPase.

Le stator est composé des sous-unités a , b_2 , α_3 , β_3 . et δ , et le rotor des sous-unités c_{12} , γ , et ϵ . La rotation est provoquée par un gradient de protons à travers la membrane cellulaire. Chaque tour complet produit ou consomme trois molécules d'ATP. En effet, l'ATPase est un moteur unidirectionnel, qui produit de l'ATP en tournant dans un sens, et qui en consomme lorsque, pour rétablir le gradient de proton, il tourne dans l'autre sens.

Les signaux utilisés pour mettre en mouvement les machines moléculaires peuvent être de différente nature :

- redox
- chimique (changement de pH, échange d'ions, consommation d'ATP)
- photochimique
- ...

Bien que certaines critiques aient été récemment formulées quant à la réalisation effective de dispositifs basés sur des machines moléculaires synthétiques¹³, ce domaine reste néanmoins passionnant et très productif au niveau de la recherche fondamentale.

Le projet que nous nous proposons de réaliser porte sur l'élaboration de machines moléculaires de type rotaxane, susceptibles d'être mises en mouvement par voie photonique tirant parti des propriétés photochimiques du ruthénium (II). Avant d'aborder ce sujet, nous exposerons quelques exemples de machines moléculaires, et nous discuterons de quelques données photochimiques et photophysiques relatives aux complexes de ruthénium (II).

I.- MACHINES MOLECULAIRES ARTIFICIELLES.

Le contrôle du mouvement au sein d'une molécule à plusieurs composants est un défi que de nombreuses équipes de recherche se sont fixé. Ainsi, au cours des dernières décennies, des moteurs rotatifs¹⁴, des roues à cliquet¹⁵, des navettes^{16,17} ou même des pistons moléculaires¹⁸ ont vu le jour. Parmi toutes ces machines, on peut définir deux grandes familles en fonction de la topologie des molécules. Pour cela il est d'abord nécessaire d'introduire la notion de graphe^{19,20}. Un objet a un graphe plan lorsqu'il est possible, par différentes déformations, de le dessiner en deux dimensions sans intersections.

Ainsi, par exemple, le chiffre 8 est topologiquement équivalent à un simple anneau (figure 2) car on peut le déformer sans casser l'objet et obtenir un cercle.



Figure 2 : Equivalence topologique entre un 8 et un anneau.

Au contraire, un objet possède un graphe non plan lorsqu'il est impossible de le représenter en deux dimensions sans au moins deux intersections. L'exemple le plus simple d'objet à graphe non plan est le nœud 2_1^2 représenté figure 3.

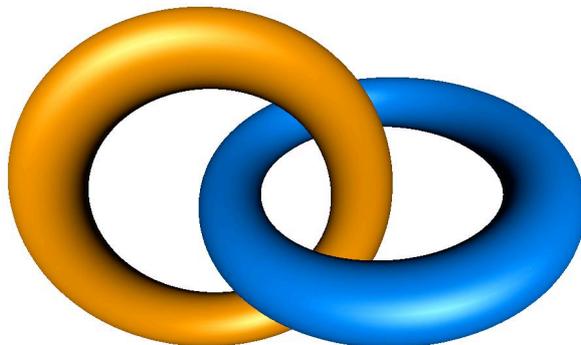


Figure 3 : Deux anneaux entrelacés.

Dans un souci d'homogénéité avec la nomenclature officielle, les chimistes ont baptisé ce genre de molécules des « caténanes »^{21,22}.

Dans la suite de l'exposé, nous adopterons le terme de molécules à topologie triviale pour celles qui possèdent un graphe plan, et *a contrario* de molécules à topologie non triviale pour celles à graphe non plan.

A.-Machines moléculaires à topologie triviale.

Parmi les machines synthétiques, les plus simples sont celles où seul un atome subit un déplacement de grande amplitude. En général, ces mouvements sont électropilotés et l'atome en question est un ion métallique. En effet, l'oxydation ou la réduction d'un ion métallique peut engendrer, dans certains cas, un état moins stable qui va conduire à une modification réversible de sa sphère de coordination afin de former un complexe plus stable : on parle alors d'isomérisation de coordination.

Le premier exemple de translocation d'un métal par voie redox a été décrit par le groupe de Shanzer²³. Dans ce système, un atome de fer se déplace entre les deux cavités coordinantes d'un ligand tripode (Figure 4).

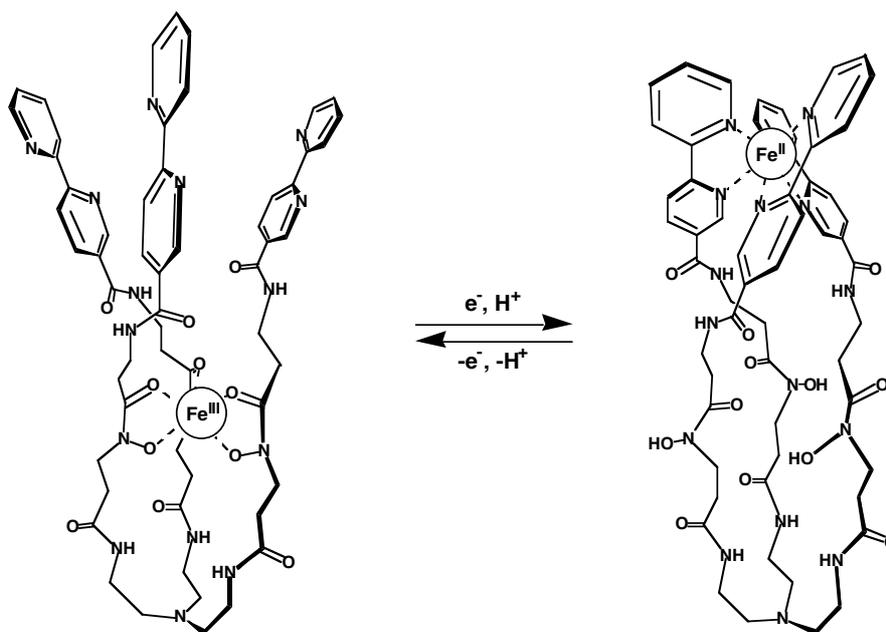


Figure 4 : Translocation du fer dans un ligand tripode.

La cavité « interne » est constituée de trois fragments de type hydroxamate (base « dure »), celle-ci complexera préférentiellement le Fe (III) (acide « dur »). Alors que la cavité « externe » composée de trois fragments de type 2,2'-bipyridine (base « molle ») stabilisera la coordination du Fe (II) (acide « mou »). La réduction du Fe (III) en Fe (II) induit un déplacement de l'ion Fe (II) du site interne vers le site externe. L'oxydation conduit au processus inverse.

Un autre exemple de translocation du fer est celui proposé par l'équipe de Jean-Louis Pierre^{24,25}. Ici le ligand est constitué de deux compartiments tétracoordinants. Le premier, constitué de trois phénolates et d'une amine tertiaire, favorise grâce à son caractère de base dure la coordination du Fe (III). Le deuxième, composé de deux pyridines, d'un phénolate et d'une amine tertiaire, possède un caractère de base molle et de ce fait stabilise la coordination du Fe (II) (Figure 5). L'hexacoordination du métal est satisfaite par deux molécules de solvant. Ainsi, en changeant le degré d'oxydation du fer, il est possible de déplacer celui-ci du compartiment dur vers le compartiment mou et vice-versa.

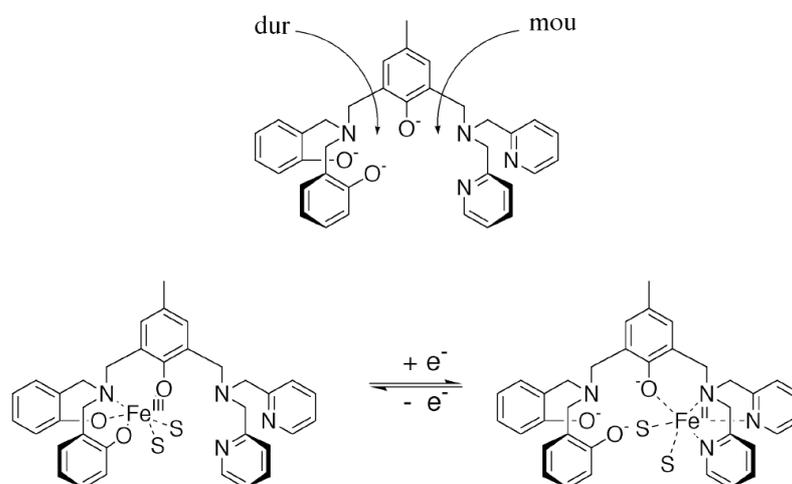


Figure 5 : Translocation du fer dans ligand bis-tétrapode.

Le groupe de Luigi Fabrizzi a mis en évidence la translocation du cuivre dans un ligand octadenté²⁶. Celui-ci est composé de deux compartiments tétradentés aux propriétés coordinantes différentes. L'un des compartiments (A) composé d'une tétraamine aliphatique est un bon σ -donneur, alors que l'autre constitué de deux fragments 2,2'-bipyridine (B) est un bon π -accepteur. De ce fait le Cu (II) préférera la sphère de coordination que lui offre le compartiment A alors que le Cu (I) se trouvera dans une situation plus confortable dans le compartiment B. Dès lors il est possible de déplacer l'atome de cuivre du site A vers le site B et inversement en appliquant à la molécule un signal de nature électrochimique. Ce phénomène s'accompagne d'un changement couleur : le complexe Cu (II)-tétraamine est bleu violet alors que le complexe Cu (I)-bis-2,2'-bipyridine est rouge brique.

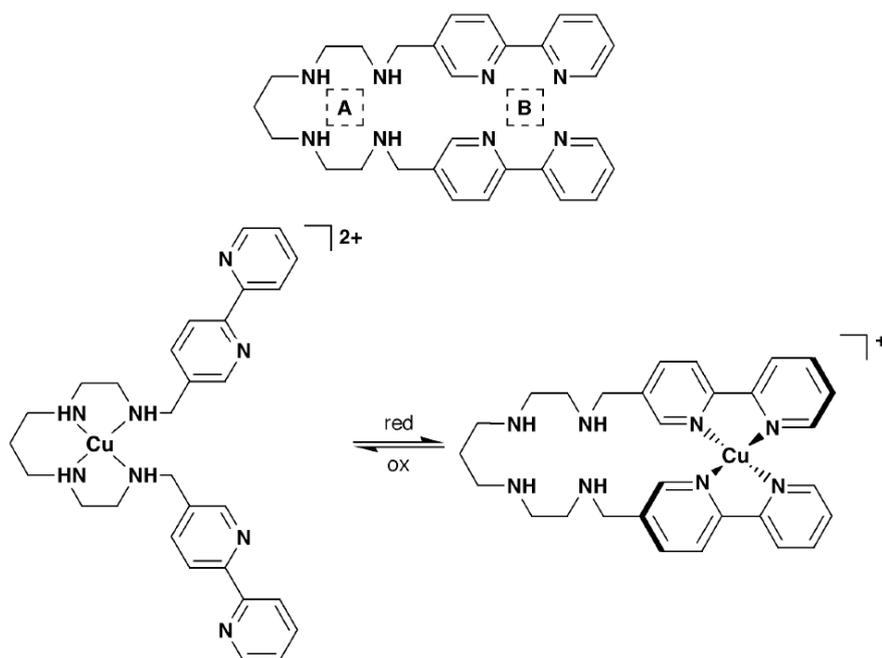


Figure 6 : Exemple de translocation du cuivre.

Un autre type de machine moléculaire de topologie triviale a été développé par l'équipe de Feringa. Ces machines fonctionnent comme de véritables moteurs moléculaires car elles sont capables d'effectuer un mouvement de rotation de façon unidirectionnelle et continue²⁷. Le mouvement est ici déclenché par un signal lumineux qui provoque l'isomérisation cis-trans d'oléfines hélicoïdales stériquement encombrées²⁸⁻³¹. Cette molécule est constituée de deux dérivés chiraux identiques de type phénanthrène, reliés par une double liaison carbone-carbone

Si l'on considère l'unité tétrahydrophénanthrène inférieure comme statique, alors l'unité supérieure se comporte comme un rotor qui effectue une rotation de 360° en passant par quatre configurations spatiales distinctes. L'absorption d'un photon ultraviolet déclenche l'isomérisation cis-trans et provoque ainsi une rotation de 180° autour de la double liaison.

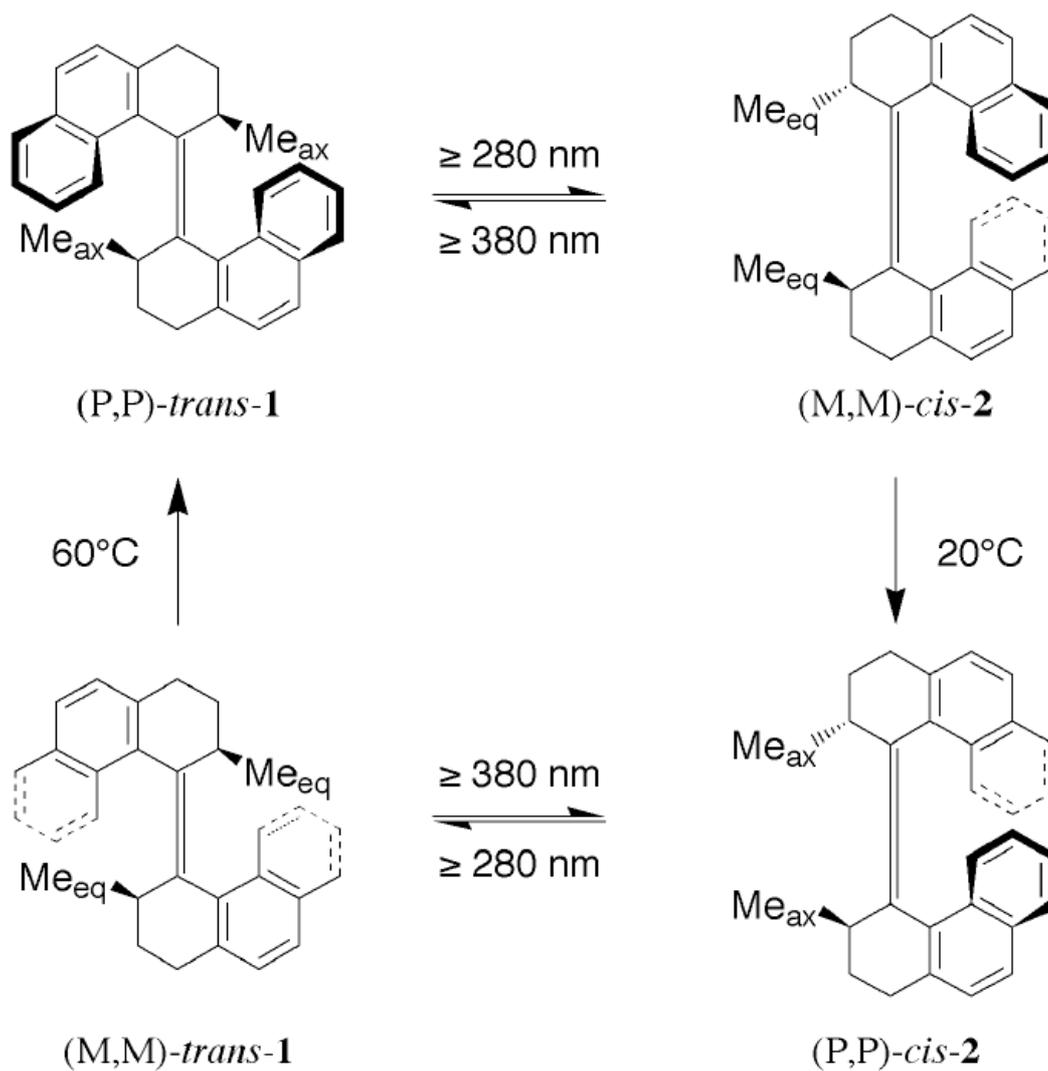


Figure 7 : Moteur moléculaire unidirectionnel selon Feringa.

Chaque photo-isomérisation est suivie d'une inversion thermique de l'hélicité. Ces inversions sont irréversibles et empêchent ainsi que l'isomérisation suivante de la double liaison ne conduise à la position de départ. C'est cela qui donne à ce moteur son caractère unidirectionnel.

B.-Machines moléculaires à topologie non triviale.

Les caténanes et les rotaxanes ont suscité un grand intérêt en vue de leur utilisation au sein de machines moléculaires. Les [2]-caténanes sont constitués de deux anneaux entrelacés (comme nous l'avons vu précédemment) et les [2]-rotaxanes sont quant à eux formés d'un anneau enfilé autour d'un axe comportant à chaque extrémité un groupement volumineux qui empêche le désenfilage de l'anneau³².

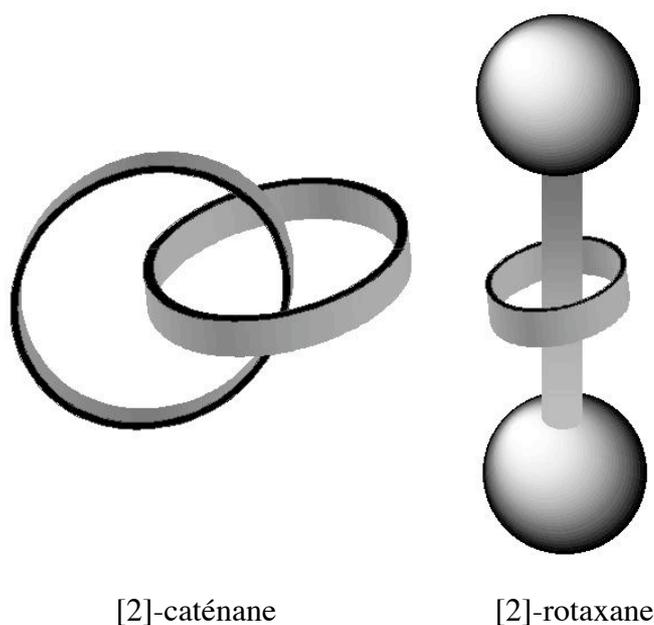


Figure 8

Même si au sens topologique strict un [2]-rotaxane possède un graphe plan, vu que l'anneau peut être élargi à l'infini et sortir de l'axe, il n'en reste pas moins un objet intéressant. En effet, la topologie permet des choses impossibles pour des molécules réelles et, si les tailles respectives de l'anneau et des bouchons sont bien choisies, le désenfilage de l'anneau peut être évité. Une petite entorse à la topologie consiste à postuler qu'un bouchon très volumineux est équivalent à une demi-droite infinie. Ainsi un rotaxane peut être abusivement considéré comme équivalent à un caténane. Lorsque l'axe ne possède pas de bouchon, on parle souvent de pseudo-rotaxane.

Ce genre de molécules a été considéré comme « exotique » jusqu'à ce qu'au début des années 80, Christiane Dietrich Buchecker et Jean-Pierre Sauvage³³ proposent une synthèse dirigée d'un [2]-caténane permettant d'accéder à de tels objets avec des rendements largement

supérieurs aux précédentes approches^{21,34}. La synthèse proposée par notre laboratoire (figure 9) repose sur la préorganisation des composants du [2]-caténane autour d'un atome de cuivre (I).

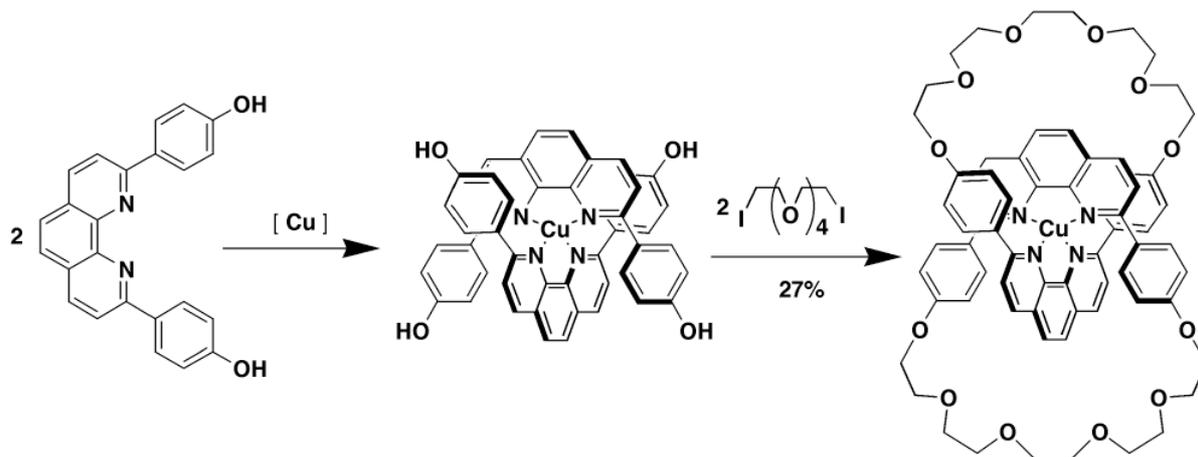


Figure 9 : Schéma de synthèse de caténanes utilisant le cuivre (I) comme métal assembleur.

Les rendements pour obtenir ce genre de caténanes ont été spectaculairement améliorés avec l'utilisation de la RCM comme méthode de cyclisation³⁵. Depuis, d'autres caténanes ont vu le jour en utilisant les interactions donneur-accepteur entre des systèmes aromatiques π ³⁶, les liaisons hydrogène^{37,38}, les interactions hydrophobes³⁹, l'aurophilie⁴⁰ etc, etc...

C'est le lien mécanique entre les deux parties de ces molécules qui les rend particulièrement attrayantes en vue de l'élaboration de machines moléculaires. En effet il est envisageable de faire bouger un des composants par rapport à l'autre dans la mesure où les deux parties sont inséparables. De plus, du fait de la proximité des sites intervenant lors du mouvement, les réactions intramoléculaires devraient être favorisées aux dépends des réactions intermoléculaires considérées comme parasites.

Le premier moteur moléculaire non-directionnel élaboré au sein de notre laboratoire est basé sur un [2]-caténane⁴¹. L'un des anneaux contient un ligand bidentate, une 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline (dpp). L'autre anneau possède deux sites de coordination : une dpp comme le premier, et, diamétralement opposé, un ligand terdentate, une 2,2',6',2''-terpyridine (terpy). Le mouvement observé dans cette molécule est électroinduit.

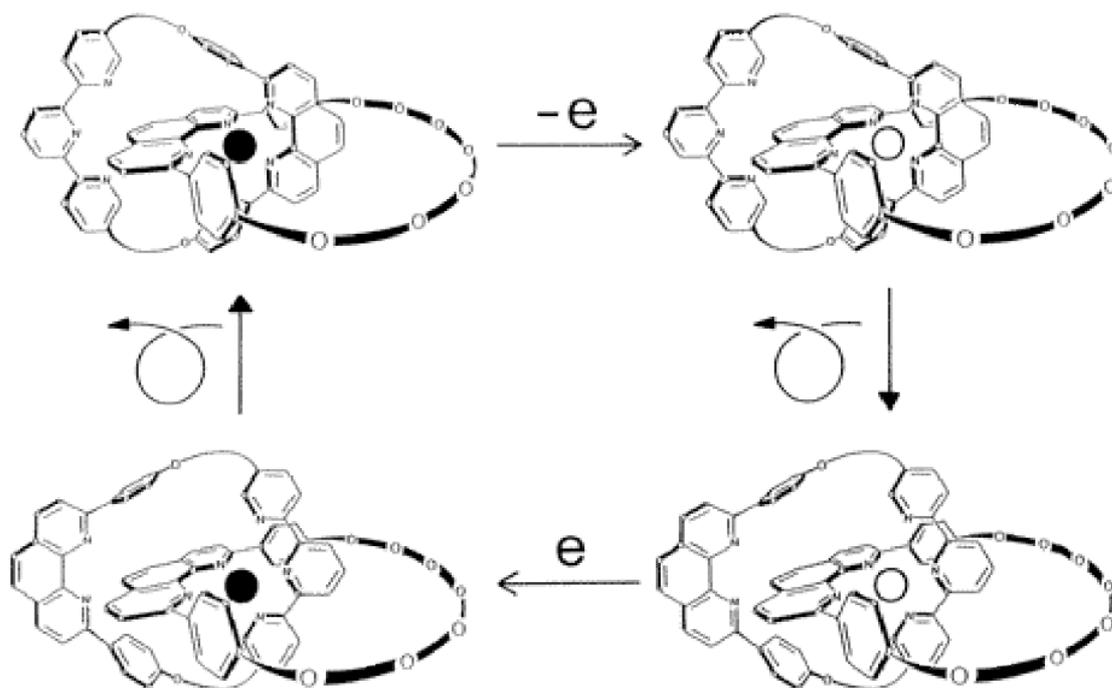


Figure 10 : Mouvements moléculaires au sein d'un caténane.

Le complexe stable de Cu (I) tétracoordiné, lié aux deux entités dpp, est oxydé en une espèce intermédiaire où le Cu (II) est tétracoordiné. Cette espèce instable va se réorganiser de sorte à offrir au Cu (II) un environnement pentacoordinant. Formellement, cela se fait par une rotation de 180° de l'anneau ditopique (si l'on considère l'autre comme immobile). L'atome de cuivre est alors lié à une dpp d'un anneau et à une terpy de l'autre. Lors de la réduction de cette espèce, le Cu (I) se trouve alors transitoirement pentacoordiné. Une deuxième rotation de 180° permettra au cuivre de retrouver la coordination tétraédrique qui lui convient mieux.

Néanmoins il est difficile d'appeler ce système « un moteur » car rien ne nous indique que l'anneau fait un tour complet. De plus, pour pouvoir définir un sens de rotation, il faudrait que l'anneau monotopique soit orienté. Malgré cela cette molécule prouve que l'on peut observer un mouvement électroinduit contrôlé au sein d'un [2]-caténane.

Le groupe de Fraser Stoddart a également produit un grand nombre de machines moléculaires. L'exemple choisi ici est un [2]-rotaxane dans lequel un glissement de l'anneau le long du brin moléculaire est observé lorsqu'un signal électrochimique⁴² est appliqué à la molécule (figure 11).

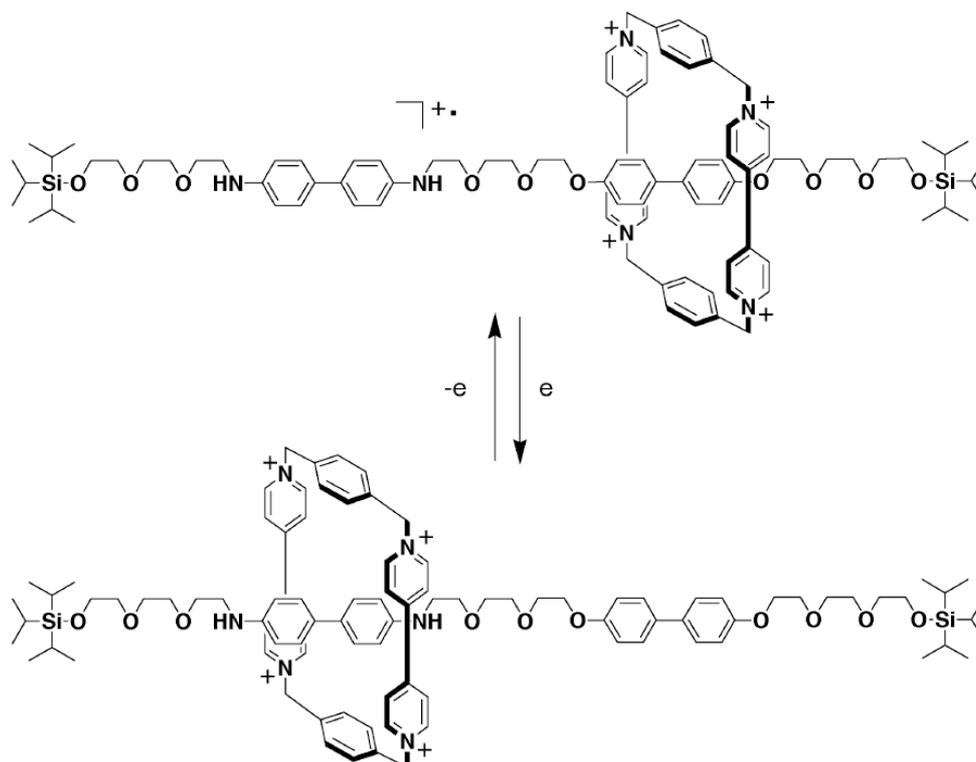


Figure 11 : Mouvements moléculaires au sein d'un [2]-rotaxane.

Cette machine est basée sur les interactions entre accepteur et donneur d'électrons. Avant l'oxydation, l'accepteur d'électron (le macrocycle) interagit avec le noyau benzidine (donneur). Après l'oxydation électrochimique de ce dernier, l'anneau est déplacé vers le groupement biphenol par répulsion électrostatique. Le processus est complètement réversible mais pas quantitatif. Ce genre de machine est appelé généralement une navette moléculaire (shuttle).

Le groupe de David Leigh est également très actif dans ce domaine. Un exemple impressionnant de « piston » moléculaire¹⁸ a été décrit par son équipe. Le stimulus utilisé pour mettre en mouvement ce [2]-rotaxane est la lumière. Le [2]-rotaxane est fondé sur des liaisons hydrogène. Le macrocycle, donneur de liaison H, comporte quatre groupements amide benzylique. Le fil est constitué d'un fragment succinamide et d'un fragment naphthalimide. Ce dernier, à l'état fondamental, est un bien moins bon accepteur de liaison H que le premier. En revanche, le radical anion du naphthalimide est beaucoup plus susceptible de former des liaisons hydrogène avec le macrocycle.

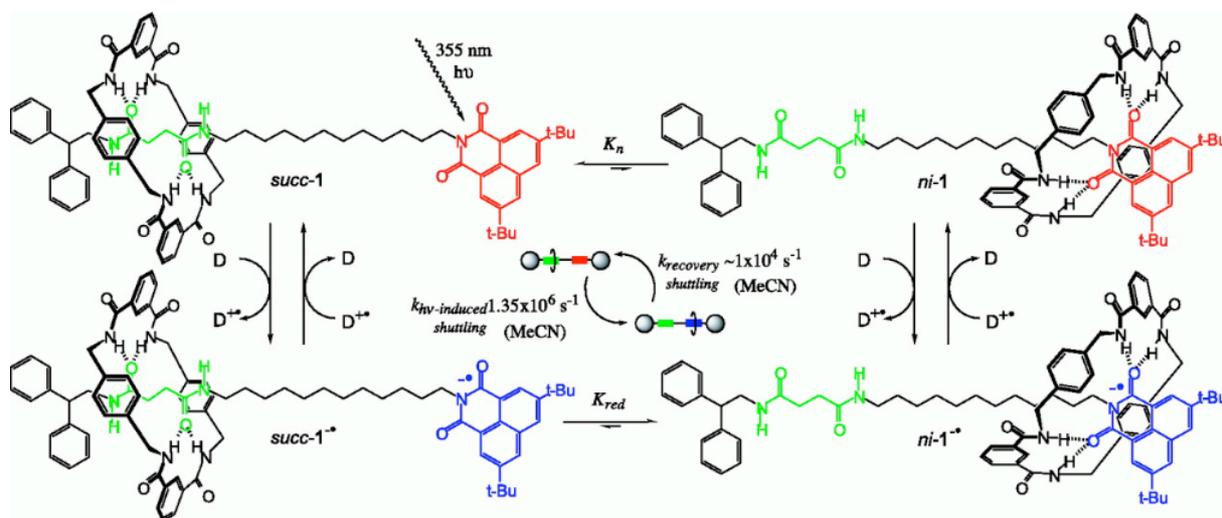


Figure 12 : Piston moléculaire photodéclenché.

L'excitation du naphthalimide à 355 nm est suivie par un transfert d'électron d'un donneur présent dans le milieu vers le naphthalimide. Ce transfert de charge engendre un radical anion sur le naphthalimide. Celui-ci devient alors un très bon accepteur de liaison H et il suffit d'environ 1 μ s pour que le macrocycle glisse de la station succinamide vers la station naphthalimide. Après la recombinaison des charges (environ 100 μ s), le macrocycle revient à sa position de départ. C'est pour cela que ce système peut être décrit comme un piston moléculaire. Un stimulus photonique comprime le piston (glissement de l'anneau vers le radical anion), qui va ensuite relaxer vers sa position initiale.

Le groupe de David Leigh a récemment publié un exemple impressionnant de moteur moléculaire basé sur un [3]-caténane⁴³ composé de deux petits macrocycles identiques donneurs de liaison H et d'un grand macrocycle comportant quatre sites de propriétés acceptuses différentes. L'élégance de ce système réside dans l'utilisation d'un des macrocycles pour bloquer la rotation dans le sens qui n'est pas désiré. Les quatre constituants du grand macrocycle sont les suivants :

- A** un groupement fumaramide amide secondaire adjacent à une benzophénone
- B** un groupement fumaramide amide tertiaire
- C** un ester amide succinique
- D** un simple fragment amide

Avant tout signal extérieur, l'ordre des constantes d'association est tel que $K_a(\mathbf{A}) > K_a(\mathbf{B}) > K_a(\mathbf{C}) > K_a(\mathbf{D})$. Par irradiation à 350 nm, il est possible d'isomériser (E→Z) la double liaison de **A** (1)(**A**→**A'**) grâce à la photosensibilisation apportée par la benzophénone. L'ordre des constantes d'association devient alors $K_a(\mathbf{B}) > K_a(\mathbf{C}) > K_a(\mathbf{D}) > K_a(\mathbf{A}')$. La double liaison de **B** peut être isomérisée (E→Z) à 254 nm (2)(**B**→**B'**) bouleversant encore une fois les K_a dont l'ordre devient $K_a(\mathbf{C}) > K_a(\mathbf{D}) > K_a(\mathbf{A}')$ et $K_a(\mathbf{B}')$. Il est possible de revenir à l'état initial (ZZ→EE) par chauffage à 100°C (3). Le mouvement des anneaux est illustré ci-dessous.

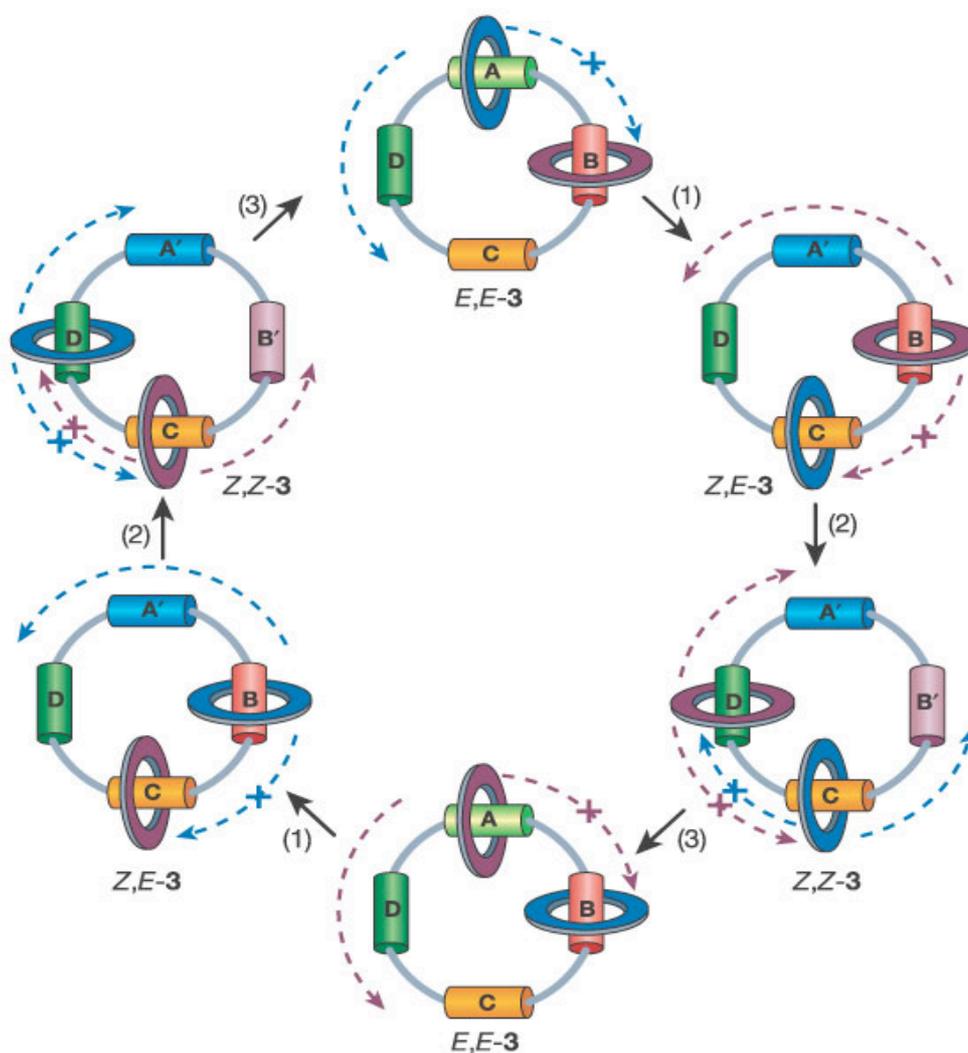


Figure 13 : Mouvement unidirectionnel dans un [3]-caténane.

Mais comme on le voit sur la figure 13 il faut répéter la suite de réactions (1) (2) et (3) pour obtenir un tour complet des deux petits macrocycles.

Les quelques exemples que nous venons de voir sont des objets topologiquement différents ([2]-caténane, [2]-rotaxane, [3]-caténane). Les interactions mises en jeu pour maintenir les composants des molécules ensemble, ainsi que la nature des signaux induisant le mouvement sont diverses.

Au cours du travail exposé ci-après, nous nous sommes proposé de réaliser un [2]-rotaxane construit autour d'un métal de transition, le ruthénium (II), dans lequel un mouvement de l'anneau par rapport au fil est photodéclenché.

II.-PHOTOCHEMIE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM (II).

Les complexes polyimines aromatiques de Ru (II) présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables⁴⁴⁻⁴⁸. En effet, ils possèdent des états excités qui se différencient par les orbitales mises en jeu et dont les principaux sont les suivants :

- les états excités centrés sur le ligand LC: $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow n$,
- les états excités de champ de ligand d-d ou centrés sur le métal MC, de nature dissociante: $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)^*$,
- les états excités de transfert de charge MLCT du métal vers les ligands π -accepteurs : $d(t_{2g}) \rightarrow \pi^*$.

La Figure 14 illustre les énergies potentielles de l'état fondamental et des états excités MLCT et MC en fonction des distances internucléaires entre le métal et les ligands dans un complexe de Ru (II). L'absorption d'un photon par le complexe engendre une transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité MLCT de nature singulet et de courte durée de vie. Un croisement intersystème, autorisé par la présence d'un atome lourd comme le Ru (II), conduit à l'état triplet de plus basse énergie et de durée de vie relativement longue.

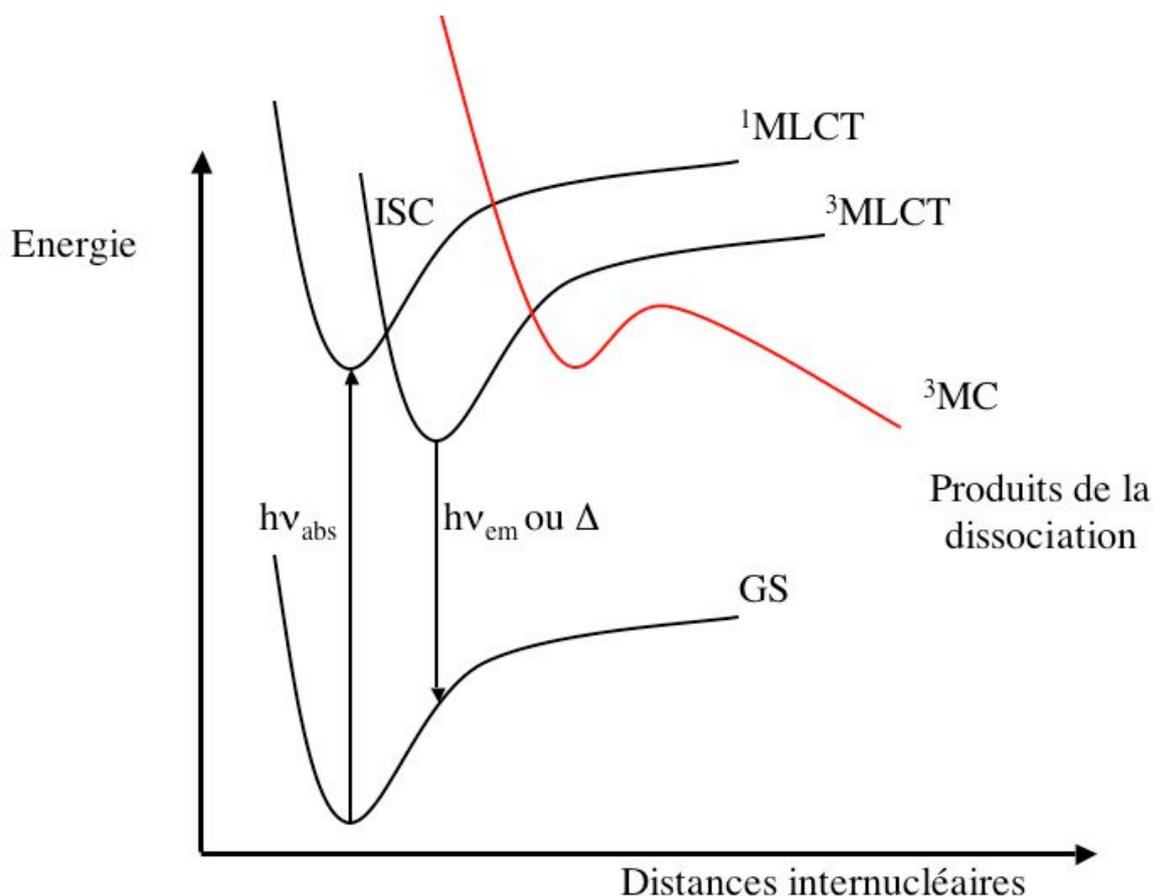


Figure 14 : Diagramme d'énergie des états excités dans un complexe de Ru(II)

A ce niveau, nous pouvons observer :

- la désactivation de l'état $^3\text{MLCT}$ par un processus radiatif ou non radiatif pour revenir à son état fondamental,
- des réactions de piégeage bimoléculaire oxydant ou réducteur (transfert d'électron) et des réactions de transfert d'énergie,
- la conversion de l'état $^3\text{MLCT}$ par activation thermique en l'état excité ^3MC , fortement dissociant et responsable de l'éjection des ligands. Les états MC se désactivent rapidement de façon non radiative et leur énergie dépend du champ de ligand.

Pour observer la photolabilisation d'un ligand donné en présence de nucléophiles, il faut donc que ce ligand induise dans le complexe un champ de ligand bas et accessible en énergie, de façon à ce qu'une interconversion de l'état $^3\text{MLCT}$ vers l'état ^3MC soit possible thermiquement. Etant donné sa configuration électronique $(d_{\pi})^5(d_{\sigma}^*)^1$, l'état MC est distordu. Ainsi, une fois formé, il peut subir une dissociation d'une liaison Ru-ligand.

Il est donc important de contrôler les facteurs déterminant les énergies relatives des états excités $^3\text{MLCT}$ et ^3MC . Sachant que la nature électronique et géométrique des ligands utilisés est responsable en partie de ces niveaux d'énergie, le choix des ligands est essentiel pour conduire à une photolabilisation.

Plusieurs études ont été faites sur les réactions de substitutions photochimiques et nous allons résumer leurs principales caractéristiques. En général, la photosubstitution d'un ligand dans un complexe de géométrie octaédrique s'effectue sur l'axe possédant le champ de ligand le plus faible^{49,51} : un intermédiaire pentacoordiné est formé. Il peut se coordiner soit avec le ligand de départ soit avec un autre ligand nucléophile. Des réactions de réarrangement entre les intermédiaires pentacoordinés de type pseudo-rotation de Berry peuvent avoir lieu.

La nature du solvant, du contre-ion et du nucléophile joue un rôle primordial dans ces réactions. Par exemple, les complexes tris-bipyridines de Ru(II), notés $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{X}_2$, conduisent à la formation de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}_2$ par la perte d'une bipyridine en présence de contre-ions coordinants ($\text{X} = \text{Cl}^{-52}$, Br^{-53} , SCN^{-54}) dans des solvants à constante diélectrique peu élevée (solvants chlorés). En milieu aqueux, le rendement quantique de la photodissociation d'une bpy dans $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, compris entre 10^{-5} et 10^{-3} , dépend du pH de la solution et de la température^{55,56}. Dans les complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}_2^{n+53,57}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{XY}^{n+58-60}$ ou encore dans les complexes mono-terpyridines de Ru(II) contenant trois ligands monodentates⁶¹, les substitutions de ligands monodentates dépendent également de ces facteurs.

L'autre caractéristique est directement liée à la structure chimique des différents ligands dans des complexes tris-bidentates de Ru(II). La photolabilisation d'un ligand donné peut avoir lieu lorsque :

- ce ligand est stériquement encombrant par rapport aux deux autres^{62,63},
- ce ligand est flexible et les deux autres sont rigides et encombrants,
- ce ligand a un faible caractère σ -donneur et un caractère π -accepteur relativement fort^{64,65}.

La liaison métal-ligand se trouve alors affaiblie et le champ de ligand abaissé. L'état excité ^3MC peut être peuplé thermiquement à partir de l'état $^3\text{MLCT}$.

Un autre moyen pour aboutir à une photodissociation est d'augmenter le niveau énergétique de l'état $^3\text{MLCT}$ pour le rapprocher du ^3MC . Par exemple, les ligands bpz et bpym (bpz = 2,2'-bipyrazine, bpym = 2,2'-bipyrimidine) ont un caractère σ -donneur nettement inférieur à celui de bpy. Alors que les complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpym})^{2+}$ sont photoinertes dans l'acétonitrile en présence d'ions chlorures⁶⁶, leurs homologues $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpym})_3^{2+}$ perdent un ligand bidentate avec un rendement quantique respectivement de 0,45 et 0,48. Dans les mêmes conditions, le rendement quantique de la perte d'un ligand dans $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est de 0,029. Ainsi, la combinaison des effets σ et π (déstabilisation des états $^3\text{MLCT}$ et stabilisation des états ^3MC par rapport à l'état fondamental) conduit à une diminution de la différence d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , ce qui favorise la photodissociation.

III.-CONCEPTION DU PROJET.

L'objectif de notre projet consiste à utiliser un signal photonique pour induire des mouvements submoléculaires dans un complexe de Ru (II) inscrit dans un rotaxane. Ainsi au sein du [2]-rotaxane, le brin moléculaire serait un complexe de Ru (II), et l'anneau comporterait un ligand bidentate répondant aux exigences nécessaires à sa photoexpulsion⁶⁷.

S'il est aisé d'imaginer un ligand bidentate au sein d'un macrocycle, il est un peu plus difficile de concevoir un axe dans un complexe bis-diimine de Ru (II). En effet, il faut que deux groupements fonctionnalisables soit en position trans l'un par rapport à l'autre dans la sphère de coordination. De plus, il faut éviter que des phénomènes de pseudo-rotation n'isomérisent le complexe⁶⁸.

Au laboratoire, un ligand bis-bidentate à été synthétisé par Didier Pomeranc⁶⁹ s'inspirant des travaux de Von Zelewski et al.⁷⁰. Ce ligand se coordine au Ru (II) sélectivement dans une géométrie de symétrie C_2 (figure 15).

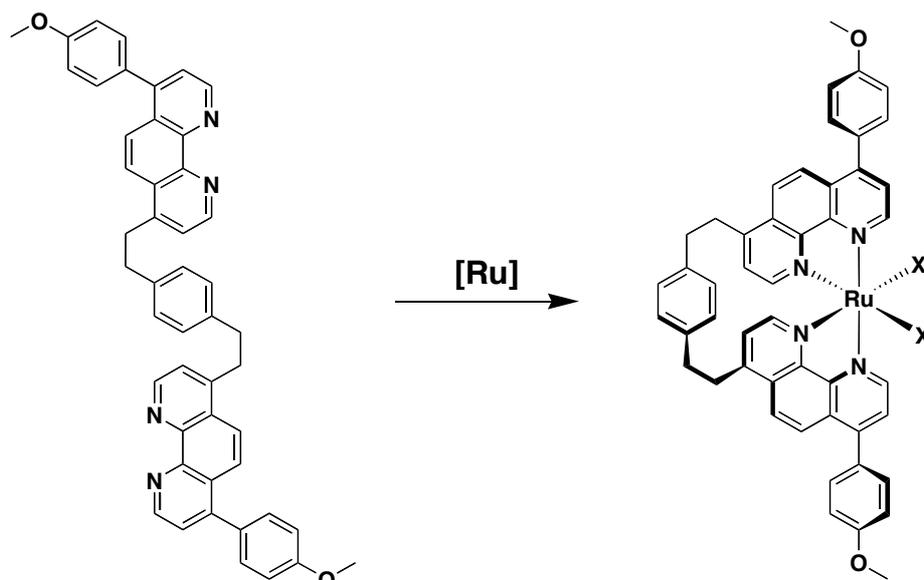


Figure 15 : Coordination géométriquement sélective d'un ligand bis-chélate

Ce complexe peut alors servir de base à la construction d'un [2]-rotaxane en utilisant les deux positions libres pour complexer le macrocycle et le photosubstituer par d'autres ligands. Différents ligands peuvent être utilisés dans la construction du macrocycle.

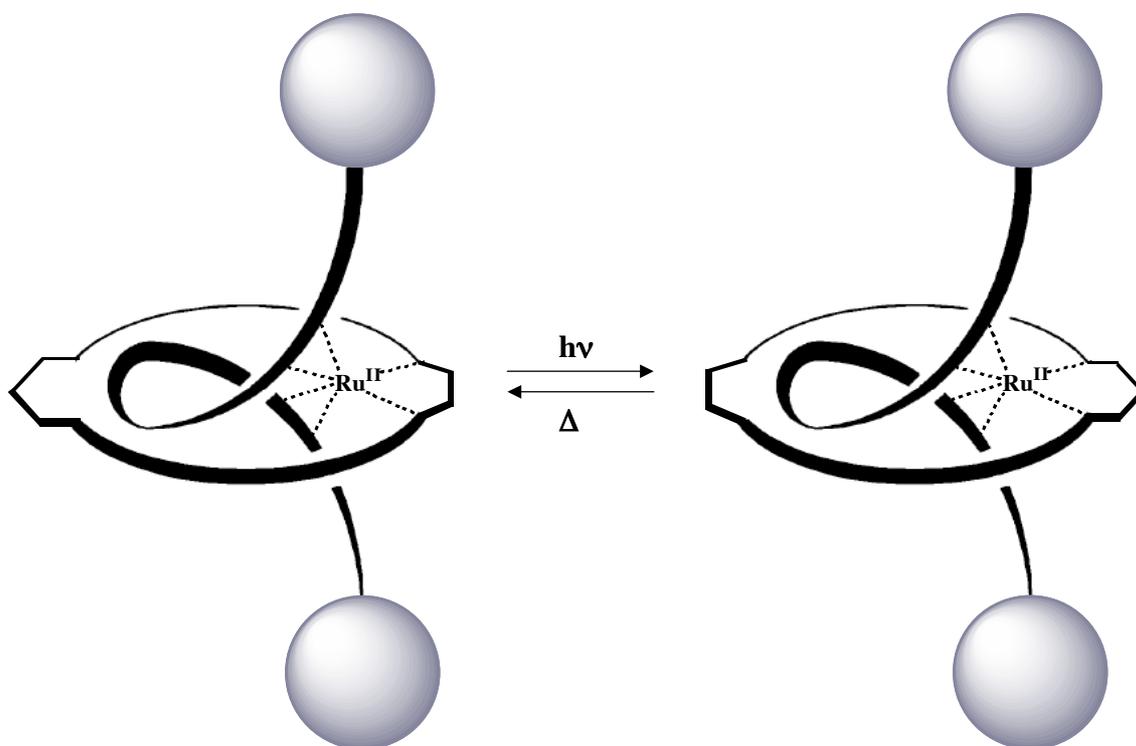


Figure 16 : Schéma de principe de mouvements photoinduits dans un [2]-rotaxane

Il est possible également d'inclure un deuxième ligand dans le macrocycle, dans le but de faire tourner l'anneau d'une position vers une autre par un signal thermique ou photonique^{71,72}.

ROTAXANE CONSTRUIT AUTOUR D'UN ATOME DE Ru (II) : PREMIER EXEMPLE.

L'élaboration de rotaxanes autour d'un métal octaédrique impose des contraintes géométriques tant au niveau de la structure des ligands, qu'au niveau de la coordination autour du métal.

I.-PREMIERS ESSAIS.

Durant sa thèse, Anne-Chantal LAEMMEL s'est penchée sur l'étude des propriétés photochimiques des complexes de ruthénium (II). Elle a, entre autre, démontré qu'il est possible d'éjecter un fragment $[\text{Ru}(\text{phen})_2]^{2+}$ d'un récepteur macrocyclique bidentate⁷⁰. Suite à ce résultat, elle s'est tournée vers la synthèse de rotaxanes basés sur des complexes de ruthénium.

Son approche consiste à utiliser une 1,10-phénanthroline dissymétrique substituée en position 4 par un groupement anisyle. Ainsi, en coordonnant deux de ces phénanthrolines sur un atome de ruthénium, un des trois isomères statistiques (axial, axial) possède la géométrie désirée où les deux groupements anisyle sont alignés le long d'un axe⁶⁷.

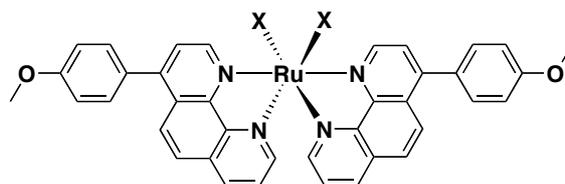


Figure 1 : Isomère axial-axial.

Les deux positions labiles occupées par des ions chlorures sont remplacées par deux molécules d'acétonitrile. Une bipyridine substituée en 6 et 6' par de longues chaînes terminées par des fonctions allyle est alors coordonnée sur l'axe. Une réaction de RCM permet de fermer l'anneau à 36 atomes et d'obtenir ainsi un pseudo-rotaxane.

Mais, lors des tests de décooordination photochimique, le complexe est isomérisé dans les proportions statistiques.

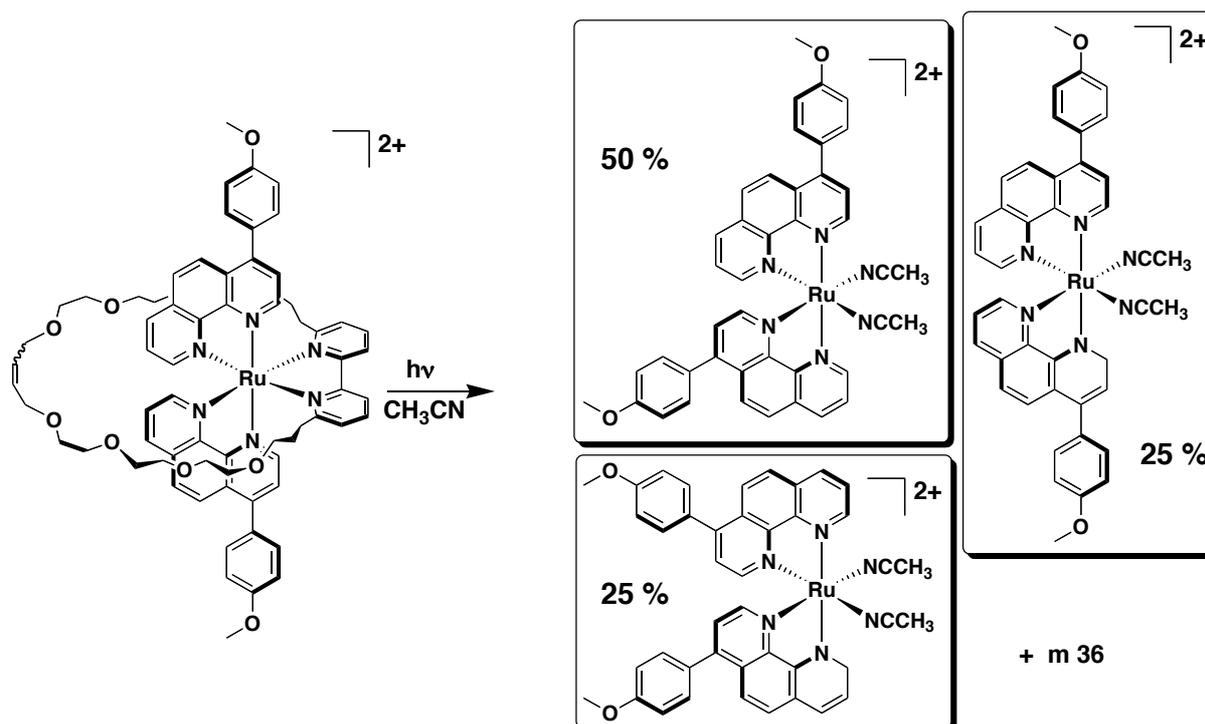


Figure 2 : Isomérisation photochimique statistique.

Cette photoisomérisation représente un obstacle de taille en vue de l'élaboration d'un rotaxane. Pour cette raison, Didier Pomeranc et al. ont construit un ligand⁷³ résolvant les problèmes soulevés.

II.-UTILISATION D'UN LIGAND BIS-CHELETE A GEOMETRIE DE COORDINATION FIXEE.

Pour pallier le problème de l'isomérisation, un ligand bis-chelate a été construit. La structure de ce ligand s'inspire des chiragènes du groupe de A. Von Zelewski⁶⁸. Ceux-ci sont composés de deux pinène-bipyridines reliées entre elles par un groupement para-phénylène.

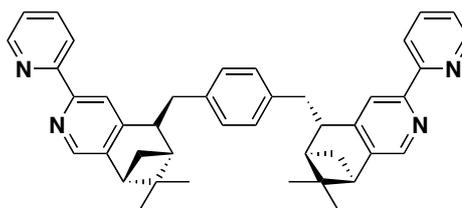


Figure 3 : exemple de chiragène.

L'information chirale portée par ces ligands prédétermine l'hélicité sur le centre métallique. Ces ligands ont également l'avantage de se coordonner selon une symétrie C_2 uniquement. Cette condition est indispensable pour construire un axe autour du ruthénium. Dans notre cas, les bipyridines sont remplacées par des phénanthrolines et l'information chirale est omise.

A.-Synthèse du ligand bis-chélate.

En quatre étapes en partant de l'o-nitroaniline, il est possible d'accéder à la 4-anisyl-7-méthyl-1,10-phénanthroline. La réaction de celle-ci avec le α,α' -dibromo-p-xylène, en présence de LDA (lithium diisopropyl amidure) conduit au ligand **1**. Le LDA déprotonne sélectivement le méthyle en position 4, dans le THF à 0°C . L'anion formé est très fortement coloré en vert foncé. Cette couleur disparaît lors de l'ajout du α,α' -dibromo-p-xylène pour former **1** qui précipite rapidement.

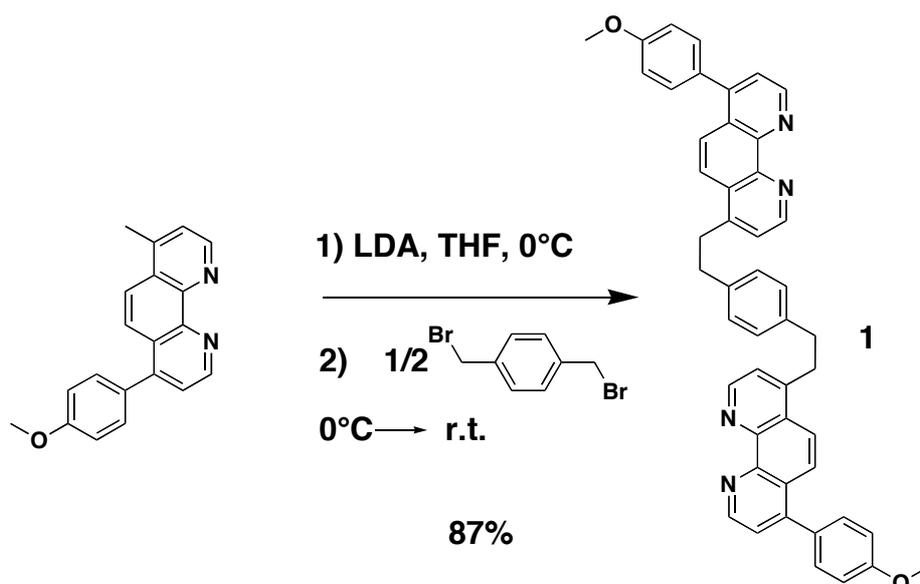


Figure 4 : Synthèse du ligand bis-chélate **1**.

B.-Formation d'un métallamacrocyle.

Ce ligand forme un complexe avec le ruthénium II selon une géométrie de type *cis*. Parmi les différents isomères possibles, seul l'isomère de symétrie C_2 est observé⁶⁹. Toutefois, la réaction de coordination au ruthénium n'est pas des plus aisée. En effet, cette réaction peut être apparentée à la fermeture d'un cycle à 15 atomes. Mais comme la coordination de phénanthrolines sur le Ru (II) est une réaction sous contrôle cinétique, on ne peut pas compter sur des phénomènes d'auto-réparation conduisant au produit le plus stable thermodynamiquement.

Dans les conditions réactionnelles, le ligand et le précurseur métallique sont susceptibles de former deux liaisons métal-chélate. Ceci donne lieu à un grand nombre d'oligomères possibles. C'est pour cela qu'il faut procéder à la coordination de ce ligand dans des conditions proches de la "haute dilution".

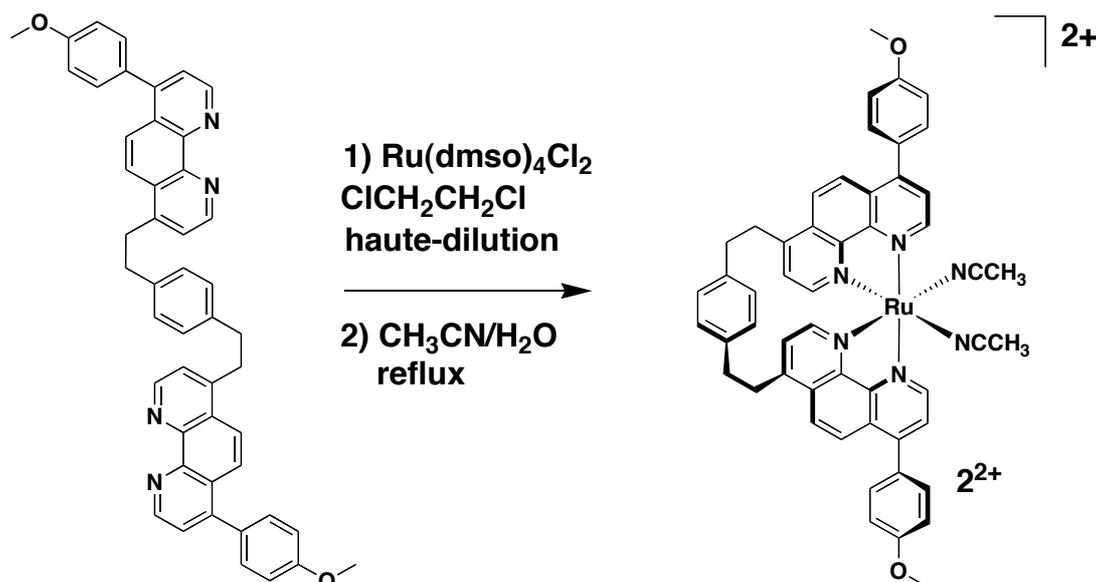


Figure 5 : Coordination de **1** sur le Ru^{II} .

Ceci fait de ce complexe un produit de départ assez difficile à obtenir en quantités appréciables. Typiquement, compte tenu de la verrerie utilisée, seulement 100 mg de complexes peuvent être obtenus en une fois.

III.-SYNTHESE D'UN MACROCYCLE A 35 ATOMES CONTENANT UNE BIPYRIDINE ENCOMBREE.

Dans le but de construire un rotaxane, un macrocycle contenant 35 atomes dans sa couronne intérieure a été synthétisé. Il comprend une 2,2'-bipyridine substituée en position 6 et 6', et un fragment de type "bisphénol A" qui fait office d'agent de cyclisation.

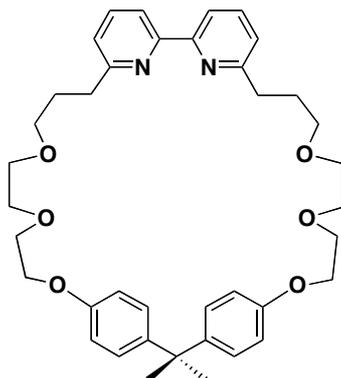


Figure 6 : Macrocycle m_{35} .

La construction des modèles CPK montre que la taille de l'anneau est assez grande pour permettre la coordination sur 2^{2+} . Cependant le pseudo-rotaxane risque de subir quelques contraintes d'ordre stérique, notamment des contacts entre la partie "bisphénol A" et le pont para-phénylène reliant les deux phénanthrolines.

Le schéma rétro-synthétique de m_{35} est décrit ci-dessous :

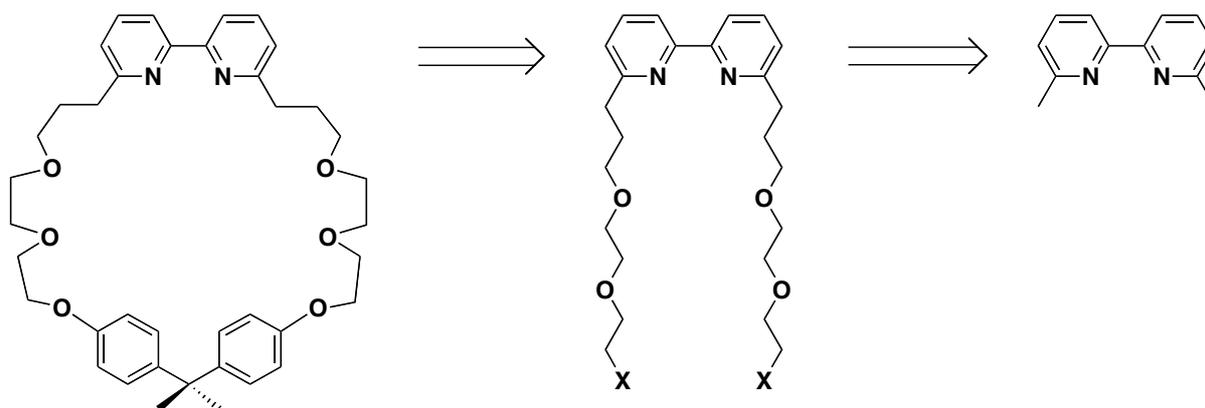


Figure 7 : Schéma rétro-synthétique de m_{35} .

A.-Préparation d'une chaîne triéthylène glycol monoprotégée.

Afin de greffer une chaîne sur la 6,6'-diméthylbipyridine (dmbp), il est indispensable d'avoir une chaîne triéthylène glycol dissymétrique. L'une des extrémités doit être protégée, et l'autre doit porter un groupement nucléofuge. Le 2-[2-(2-chloroéthoxy)-éthoxy]-éthanol commercial, permet d'y accéder aisément.

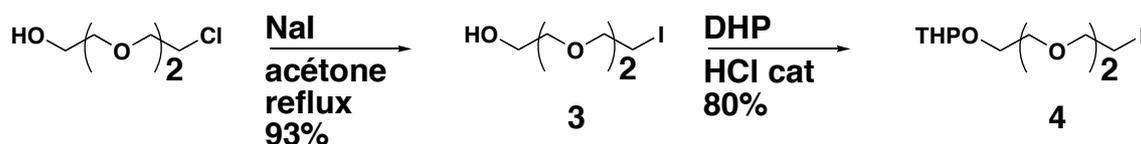


Figure 8 : Protection et activation d'un fragment triéthylène glycol.

B.-Synthèse du précurseur de m_{35} .

Par action du LDA sur la 6,6'-diméthylbipyridine (dmbp) dans le THF à -78°C , il est possible d'en déprotoner les deux groupements méthyles. Sur le dicarbanion, vert intense, ainsi formé, on additionne la chaîne 4. Le produit 5 est utilisé sans purification préalable.

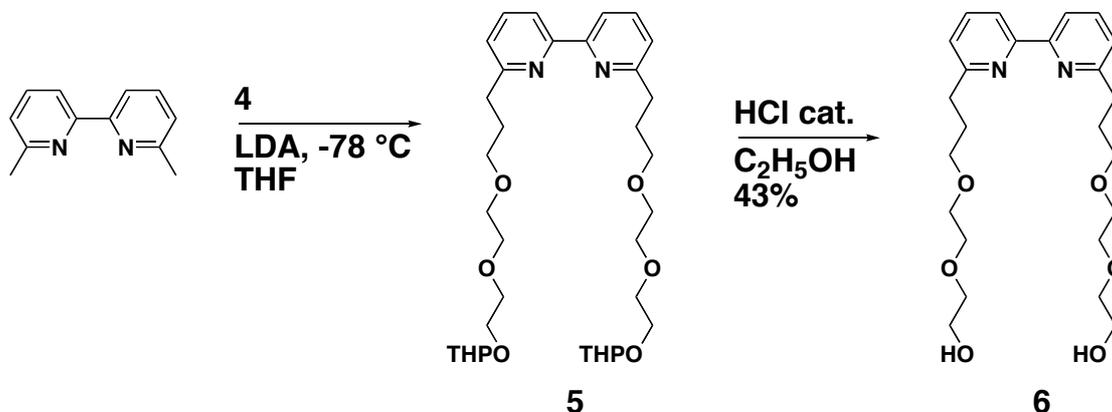


Figure 9 : Greffage des chaînes sur la 6,6'-dmbp.

Le diol correspondant 6 est obtenu par réaction de transacétalisation entre 5 et l'éthanol utilisé ici comme solvant en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique. La bipyridine disubstituée 6 est obtenue avec un rendement de 43% à partir de la dmbp, après chromatographie sur colonne d'alumine.

Le précurseur dibromé de **m**₃₅ est préparé en deux étapes à partir de **6**. La première étape est une mésylation des deux fonctions alcool. Ceci permet alors de procéder à la bromation de **7** par action du bromure de lithium sur le dimésylate.

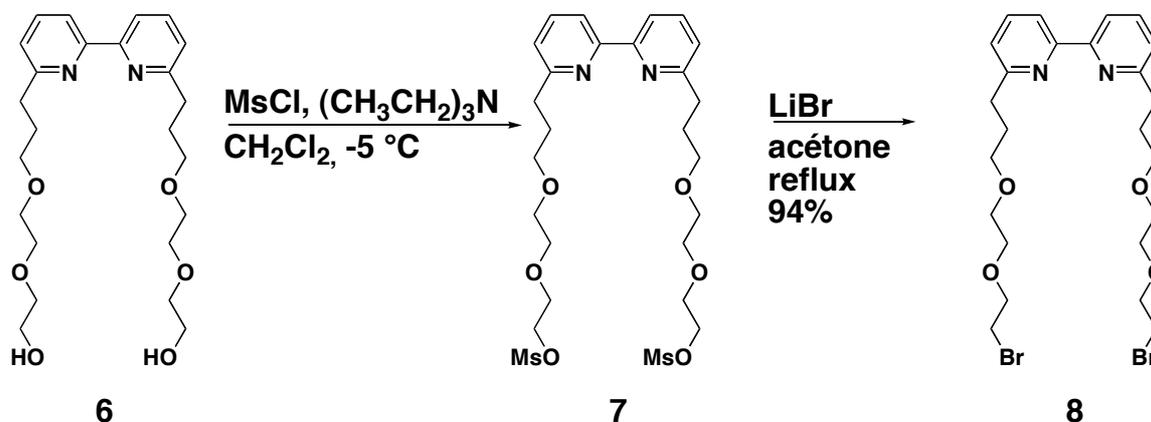


Figure 10 : Activation des chaînes latérales.

8 est obtenu avec un rendement de 94% à la suite des deux étapes.

C.-Synthèse de **m**₃₅.

La réaction de cyclisation est réalisée dans des conditions de haute dilution afin de favoriser la formation du macrocycle par rapport à celle d'oligomères. L'angle constant du fragment « bisphénol A » imposé par le pont isopropylidène en fait un très bon agent de fermeture de cycle.

Un mélange équimolaire de **8** et de « bisphénol A » en solution dans la DMF est ajouté goutte à goutte à une suspension de carbonate de césium dans la DMF à $60\text{ }^\circ\text{C}$. Le macrocycle est obtenu par deux attaques nucléophiles successives des phénolates de césium sur les bromures d'alkyle portés par **8**. La haute dilution favorise la réaction intramoléculaire vis-à-vis des réactions intermoléculaires. Le macrocycle **m**₃₅ est purifié sur alumine et isolé avec un rendement de 45 %.

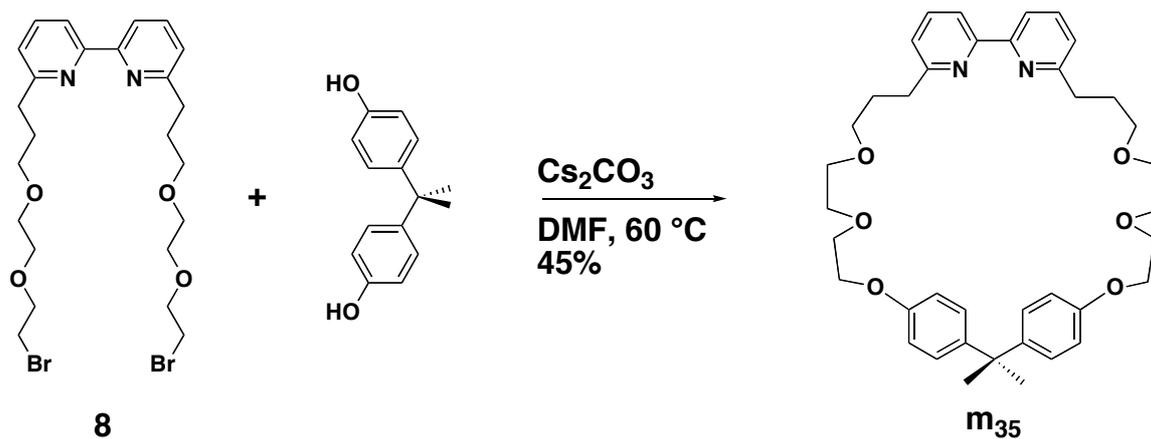


Figure 11 : Cyclisation de **m₃₅**.

Des monocristaux de **m₃₅** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **m₃₅** dans l'éther.

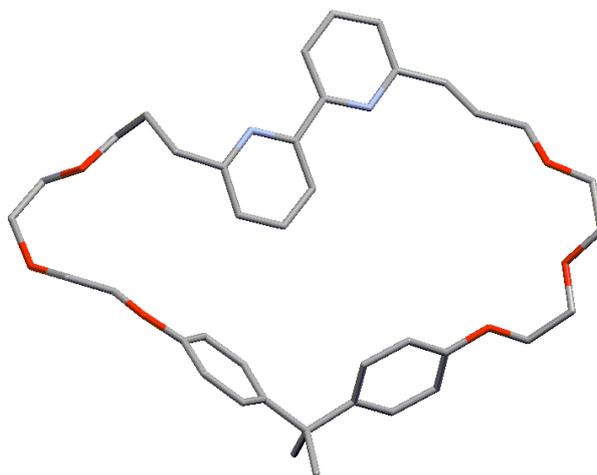


Figure 12 : Structure aux Rayons X de **m₃₅**.

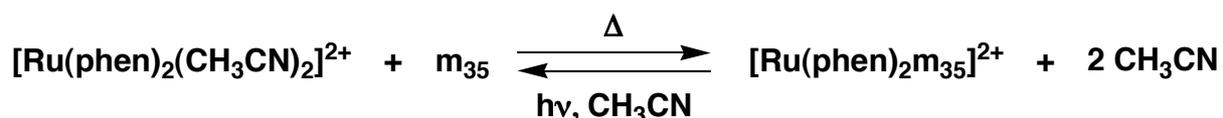
Il est intéressant de noter ici que, même au sein d'un anneau, la bipyridine adopte une conformation transoïde de sorte à diminuer le moment dipolaire. L'angle de torsion entre les deux azote est de 176,7°.

IV.-SYNTHESE ET ETUDE D'UN PSEUDO-ROTAXANE.

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Didier Pomeranc, Valérie Heitz et Jean-Claude Chambron.

A.-Tests sur un complexe modèle.

Avant de synthétiser le pseudo-rotaxane, les premiers tests de coordination de m_{35} ont été réalisés sur le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. Un mélange équimolaire de complexe précurseur et de m_{35} est chauffé à 140°C en suspension dans l'éthylène glycol pendant 4 heures. Après précipitation par ajout de solution saturée de KPF_6 , filtration et lavage à l'eau, le complexe est purifié sur colonne de silice et obtenu sous la forme d'un solide rouge orangé. La réaction de coordination est quantitative.



L'éjection photochimique a d'abord été testée sur ce complexe. Celle-ci est terminée en 9 minutes. La réaction est très propre et quantitative, et deux points isobestiques apparaissent à 343 et 407 nm.

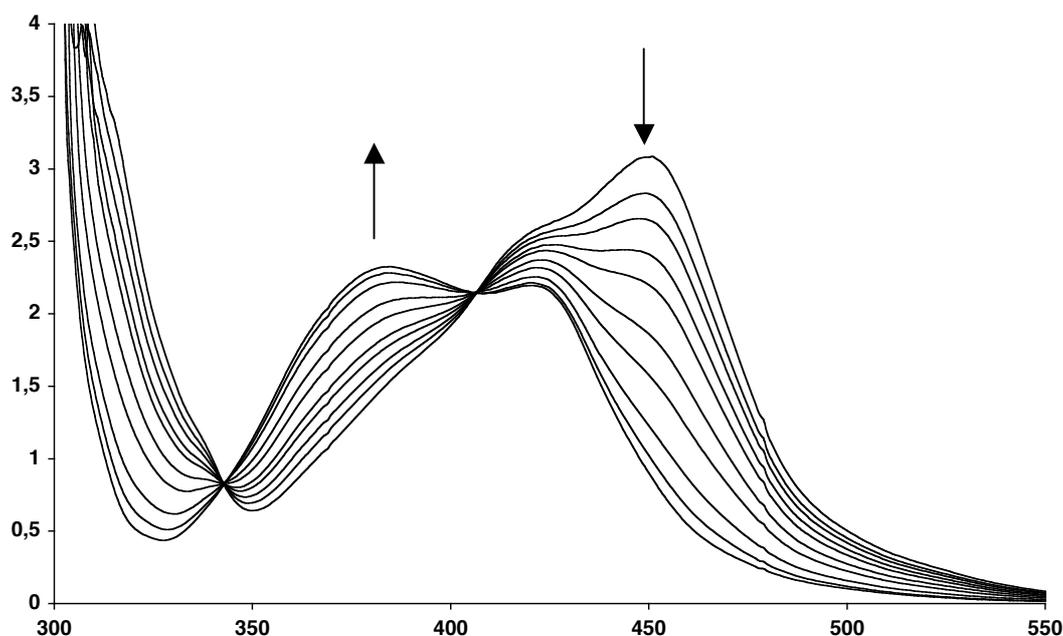


Figure 13 : Irradiation de $[\text{Ru}(\text{phen})_2m_{35}]^{2+}$ dans l'acétonitrile suivie par UV-Visible.

Cette réaction a également été suivie par spectroscopie $^1\text{H-RMN}$. L'irradiation est menée dans CD_3CN . Après celle-ci, le spectre correspond à la superposition des spectres de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ et \mathbf{m}_{35} .

B.-Synthèse et étude du pseudo-rotaxane.

La réaction de coordination a été alors menée avec, comme complexe précurseur, le composé $\mathbf{2}^{2+}$. La réaction a été mise en œuvre comme précédemment, mais n'a conduit qu'à un rendement médiocre de 20 à 25%. De plus, le produit isolé par chromatographie est en fait un mélange de deux isomères. L'un ($\mathbf{9}^{2+}$) est l'isomère attendu, l'isomère *endo*, où l'axe est à l'intérieur de l'anneau. L'autre ($\mathbf{9}'^{2+}$), l'isomère *exo*, où l'axe est à l'extérieur de l'anneau.

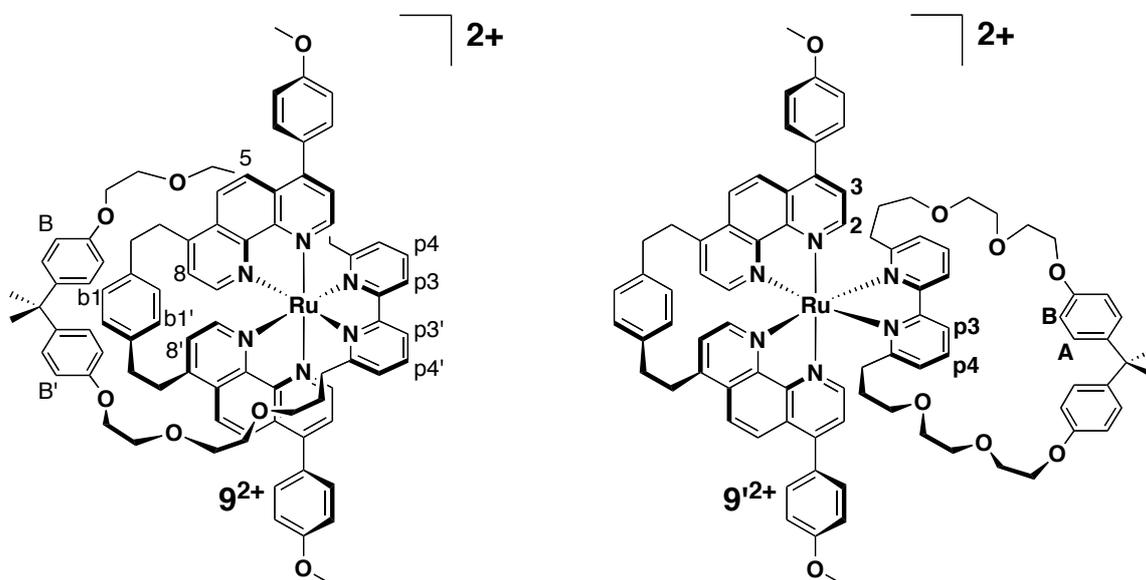


Figure 14 : Isomères *endo* et *exo*.

Ce mélange apparaît en chromatographie sur couche mince comme une seule tache ronde, rendant la séparation des deux isomères extrêmement difficile. À température ambiante, le spectre $^1\text{H-RMN}$ du mélange est constitué de signaux fins et bien résolus comme de signaux très larges plus ou moins enfouis dans la ligne de base, ce qui suggère que des processus dynamiques ont lieu. L'interprétation des spectres $^1\text{H-RMN}$ à des températures variant de -52°C à $+50^\circ\text{C}$ a été réalisée, avec l'aide de Jean-Claude Chambron, à l'aide des techniques 2D COSY et ROESY.

À -52°C , le spectre montre essentiellement des signaux fins pouvant être attribués à deux familles. Les pics coloriés en noir correspondent à une espèce de symétrie C_2 . Ceux-ci

peuvent être facilement suivis lorsque la température augmente, vu que ni leur forme ni leurs déplacements chimiques ne changent considérablement. Des corrélations ROE sont observées pour les paires de protons suivantes : (3, A), (3, B), (2, A), (2, B), (p3, A), (p3, B), (p4, A), (p4, B). Ces indications suggèrent fortement que l'espèce correspondante est l'isomère *exo* 9^{2+} . Dans ce conformère, le macrocycle m_{35} est replié de telle sorte que le fragment « bisphénol A » bouge librement à l'arrière de la bipyridine.

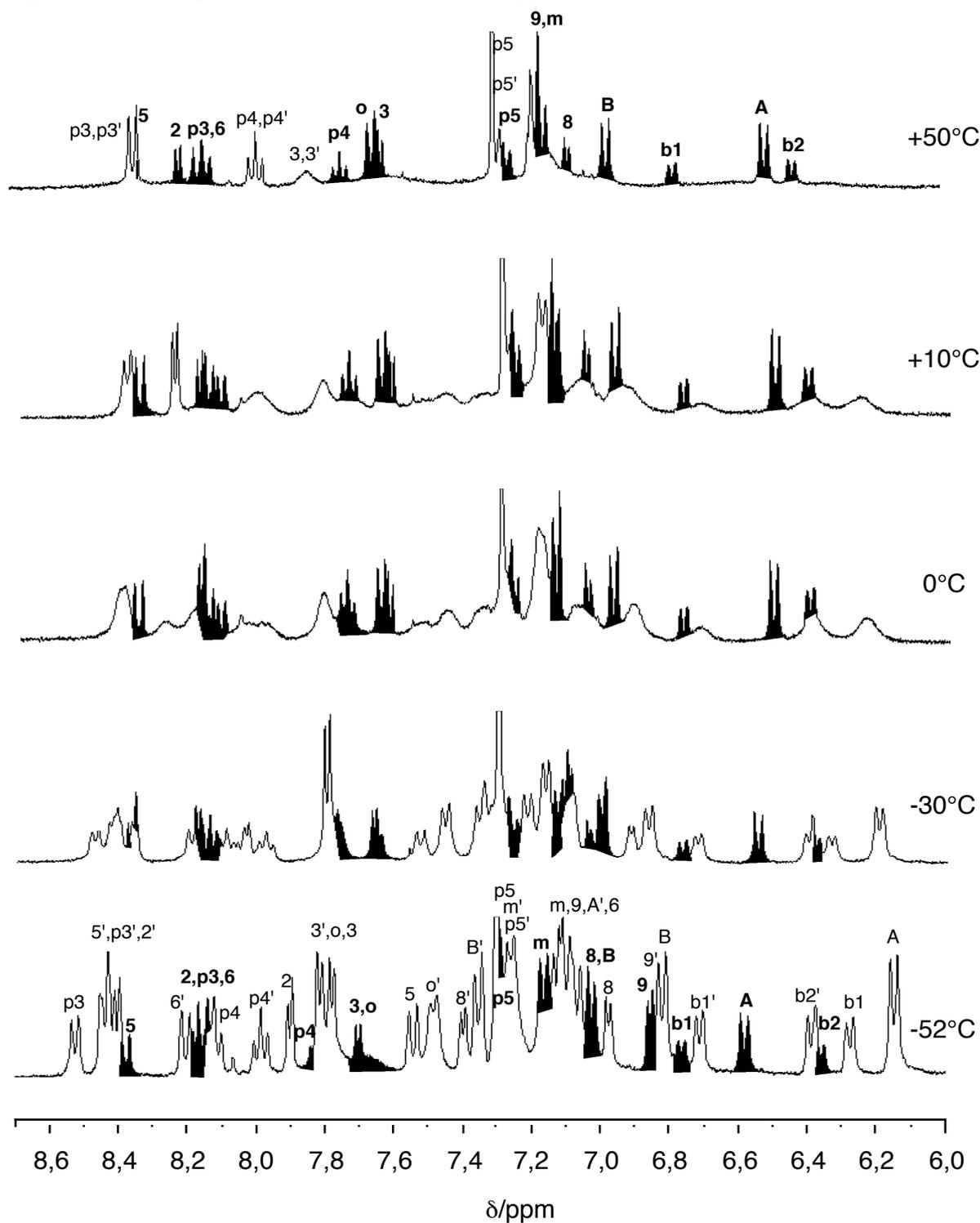


Figure 15 : ^1H -RMN du mélange de 9^{2+} et $9'^{2+}$ entre -52°C et $+50^\circ\text{C}$.

Les pics non coloriés appartiennent à une espèce dissymétrique étant donné que la plupart des signaux se séparent à -52°C , notamment p4 et p4', 8 et 8', b1 et b1'. Des corrélations ROE sont observées pour les paires de protons (5, B) et (5, B'). Ceci nous permet d'affirmer que ces signaux correspondent à l'isomère *endo* $\mathbf{9}^{2+}$ pour lequel le fragment « bisphénol A » serait bloqué entre un groupement anisyle et le pont *p*-phénylène. À mesure que la température augmente, la plupart des pics s'élargissent pour finalement disparaître dans la ligne de base, sauf ceux appartenant au fragment bipyridinique (p3, p4, p5).

L'analyse des spectres, dans la gamme de températures étudiée, nous permet de conclure qu'il s'agit bien d'un mélange de deux isomères ne s'interconvertissant pas. L'intégration du spectre à -52°C montre un rapport *endo/exo* de 70/30.

Didier Pomeranc a obtenu des monocristaux à partir de ce mélange par diffusion lente d'hexane dans une solution du mélange des complexes dans l'acétone. Seul le complexe $\mathbf{9}^{2+}$ a cristallisé et la structure aux rayons X a pu être déterminée. Comme on peut le voir sur la figure 16, le macrocycle \mathbf{m}_{35} s'arrange autour de l'axe hélicoïdal. Le centre métallique est octaédrique avec de très faibles distorsions. Les longueurs de liaison Ru-N sont conformes à celles attendues (Ru-N 2,055-2,068 Å pour les phénanthrolines, et 2,12-2,13 Å pour la bipy).

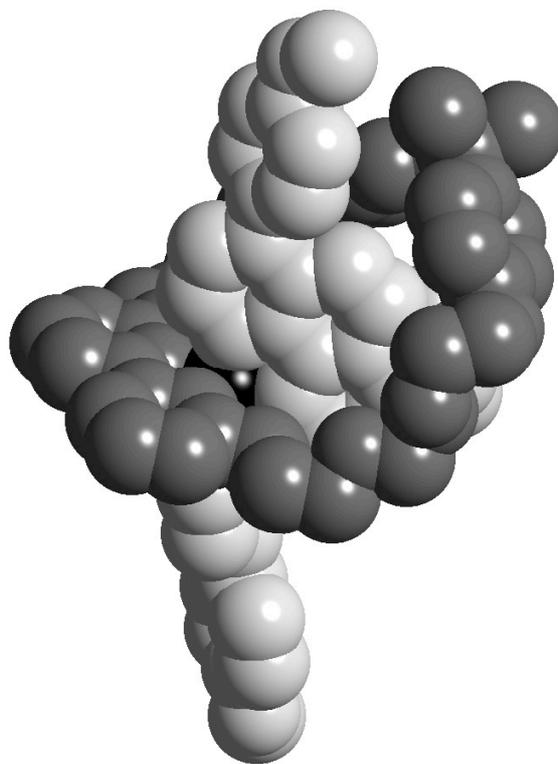


Figure 16 : Structure aux Rayons X de $\mathbf{9}^{2+}$.

Il est remarquable de noter la façon dont le macrocycle est replié. Il paraît clair que le macrocycle est trop petit pour passer au-dessus du pont reliant les deux phénanthrolines. Le résultat de cette conformation repliée de 9^{2+} est une dissymétrisation de la molécule pour laquelle les parties « supérieures » et « inférieures » sont non équivalentes. Ceci est cohérent avec les conclusions tirées de l'analyse des spectres $^1\text{H-RMN}$. La gêne stérique évidente constitue une explication à la médiocrité des rendements obtenus pour la coordination de m_{35} sur le complexe.

En vue de l'élaboration de machines moléculaires photoactives, la photoéjection du macrocycle au sein du pseudo-rotaxane a été étudiée. Comme attendu, l'irradiation d'une solution du mélange de 9^{2+} et $9'^{2+}$ dans l'acétonitrile conduit quantitativement à un mélange équimolaire de 2^{2+} et de m_{35} .

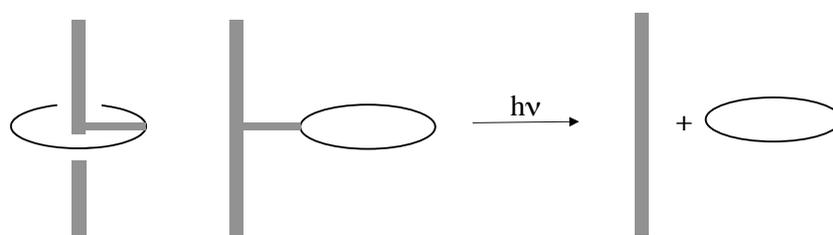


Figure 17 : Schéma de la réaction photochimique.

L'éjection du macrocycle est facilement suivie par spectroscopie UV-Visible, étant donné que les produits de départ et ceux d'arrivée ont des spectres d'absorption différents.

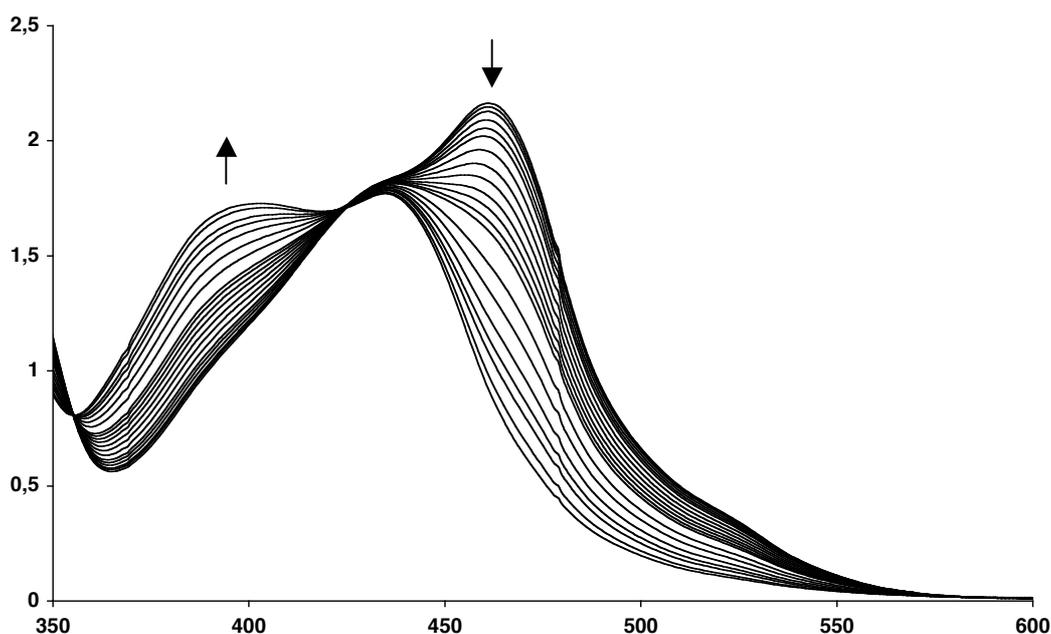


Figure 18 : Irradiation dans l'acétonitrile du mélange de 9^{2+} et $9'^{2+}$ suivie par UV-Visible.

Les complexes 9^{2+} et $9'^{2+}$ possèdent une bande d'absorption, due à un transfert de charge du métal vers le ligand, centrée sur 461 nm. Celle-ci est progressivement remplacée par celle de 2^{2+} , centrée à 404 nm. Deux points isobestiques sont observés à 355 nm et 424 nm. La réaction arrive à son terme au bout de 5 minutes.

La spectroscopie $^1\text{H-RMN}$ est également une méthode utile pour suivre la réaction. Le proton 2 des phénanthrolines est une sonde particulièrement fiable puisque son déplacement chimique est extrêmement sensible à la sphère de coordination de centre métallique. En effet, ce proton se situe dans le cône de blindage du fragment bipyridinique du macrocycle. Lorsque ce dernier est remplacé par deux molécules d'acétonitrile, le déplacement chimique de 2 varie de $\delta=8,61$ ppm pour 9^{2+} à $\delta=9,95$ ppm pour 2^{2+} (dans l'acétone $[\text{D}_6]$). Paradoxalement, à partir d'un spectre peu résolu correspondant à un mélange d'isomères, l'irradiation dans CD_3CN conduit à un spectre très bien résolu correspondant à la superposition des spectres de 2^{2+} et de \mathbf{m}_{35} . Cette observation confirme le caractère quantitatif de cette réaction.

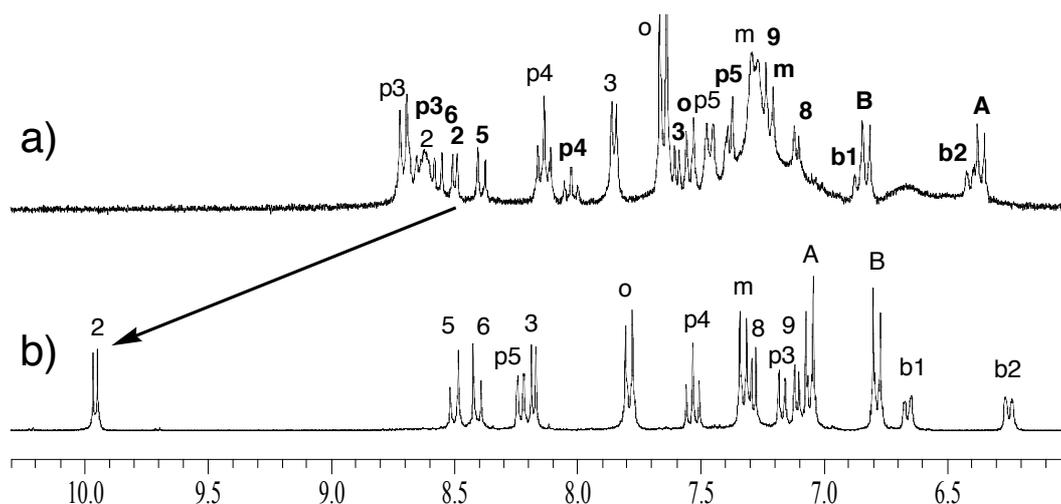


Figure 19 : Irradiation dans CD_3CN du mélange de 9^{2+} et $9'^{2+}$ suivie par $^1\text{H-RMN}$.

Cependant, vu la médiocrité du rendement de la réaction de retour thermique ($\sim 15\%$), ce système montre une faible réversibilité. Cette faiblesse est certainement due à la taille de l'anneau dont la cavité est trop étroite pour accueillir le volumineux complexe de ruthénium (II).

C.-Synthèse du premier rotaxane construit sur un complexe de Ru^{II}.

Malgré cela, la construction du rotaxane dérivé de **9**²⁺ a été réalisée. Pour cela, il faut, dans un premier temps, déprotéger les groupements anisyle. La déprotection directe de **2**²⁺ a été un échec, probablement dû à la labilité relative du ligand CH₃CN. Une alternative a été trouvée, en déméthylant le composé **10**²⁺ qui peut être considéré comme une version protégée de **2**²⁺.

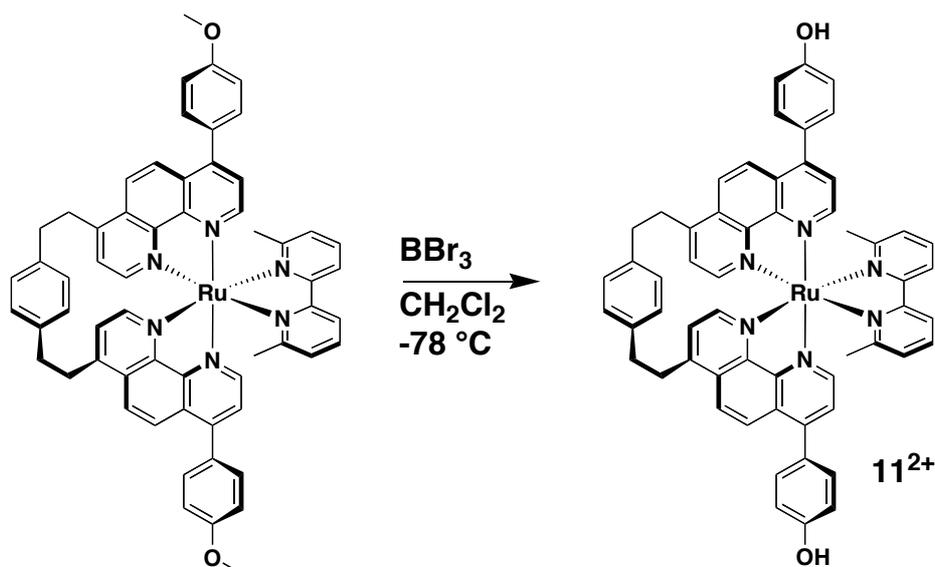


Figure 20 : Déprotection de **10**²⁺.

En effet, le complexe de la 6,6'-dmbp est très stable en l'absence de lumière, et chimiquement assez robuste pour supporter les conditions agressives de la déprotection. Cette réaction est quantitative, et c'est sans purification préalable que la 6,6'-dmbp a été éjectée par irradiation lumineuse d'une solution de **11**²⁺ dans l'acétonitrile. Cette déprotection photochimique conduit au complexe **12**²⁺ de façon quantitative.

Cependant, ce n'est pas la première fois que ce principe est utilisé au sein du laboratoire. Anne-Chantal Laemmel avait utilisé un fragment Ru(phen)₂²⁺ comme groupement protecteur d'une bipyridine⁶⁷. Celle-ci était substituée par des chaînes terminées par des groupements allyle, et devait subir une réaction de RCM. Or, les azotes basiques de la bipyridine empoisonnent le catalyseur de Grubbs. En les protégeant par coordination au Ru^{II} la réaction de RCM a pu être menée sans problème. La déprotection se fait comme dans notre cas par irradiation lumineuse dans l'acétonitrile. Tant la protection que la déprotection sont quantitatives.

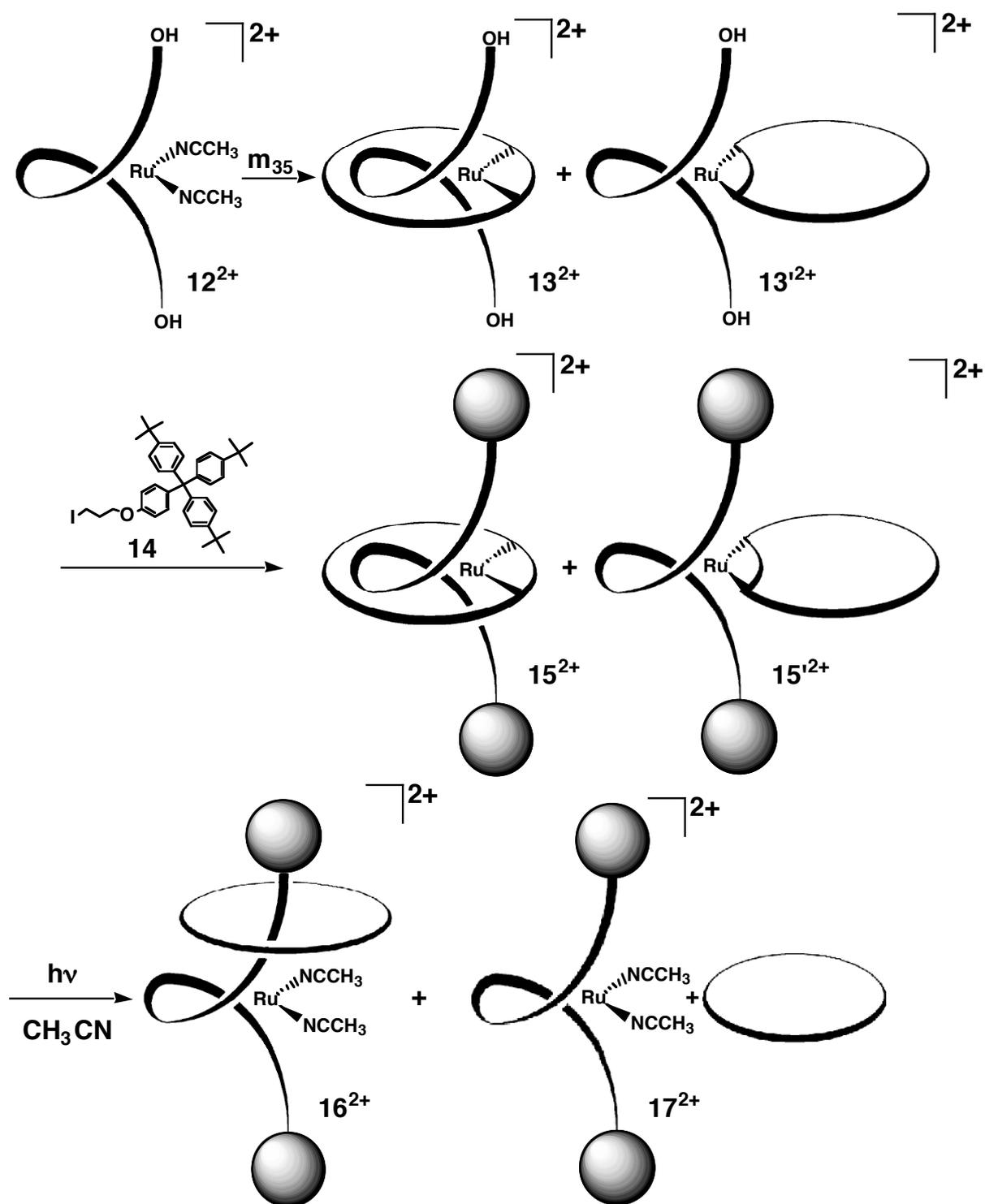


Figure 21 : Schéma de synthèse du rotaxane 16^{2+} .

La réaction « d'enfilage » est menée selon les conditions classiques (éthylène glycol ; 140°C ; 2 heures) et permet d'obtenir le mélange d'isomères 13^{2+} et $13'^{2+}$ avec un rendement de 27%. Le « bouchonnage » conduisant au rotaxane final a été réalisé dans la DMF en utilisant comme base K_2CO_3 , en présence d'une quantité stœchiométrique du composé **14**. Le

rotaxane **15**²⁺ et son isomère *exo* sont isolés sous forme d'un mélange inséparable avec un rendement de 74%.

La seule méthode d'analyse qui a permis de visualiser le rotaxane a été la spectrométrie de masse. En effet, après irradiation avec de la lumière visible du mélange d'isomères, il a été possible d'identifier **16**-[PF₆]₂ (m/z : 1293,9 pour **16**²⁺/2 et 1253,3 pour (**16**²⁺-2CH₃CN)/2), alors que l'isomère *exo* **15**'²⁺ conduit à la séparation mécanique de l'haltère **17**²⁺ et de **m**₃₅.

V.-CONCLUSION.

La synthèse du premier rotaxane construit autour d'un complexe [Ru(diimine)₃]²⁺ a été réalisée⁷⁴, non sans difficultés. Les analyses tant cristallographiques que RMN nous incitent à penser que la taille de l'anneau n'est pas adaptée à la taille du complexe axial. De plus le rotaxane n'a pu être obtenu séparément de son isomère *exo*. Afin de résoudre ces problèmes, la synthèse d'un anneau plus grand a été envisagée.

DE L'IMPORTANCE DE LA TAILLE DU MACROCYCLE

Dans le chapitre précédent, il est apparu évident, que le macrocycle utilisé (\mathbf{m}_{35}) était trop petit pour permettre d'obtenir un rotaxane de manière satisfaisante⁷⁴. Dès lors, nous avons entrepris la synthèse d'un macrocycle plus grand. La taille du macrocycle a été choisie essentiellement en fonction de la synthèse. En effet, même s'il est possible de faire des anneaux de toutes les tailles, l'accessibilité synthétique est un facteur important dans la conception d'un macrocycle. De ce fait, le « grand » macrocycle a été synthétisé en ajoutant un pas éthylène glycol de chaque côté du macrocycle \mathbf{m}_{35} ce qui ajoute 6 atomes. Le macrocycle ainsi synthétisé est baptisé \mathbf{m}_{41} .

I.-SYNTHESE D'UN MACROCYCLE A 41 ATOMES.

Le macrocycle \mathbf{m}_{41} comprend, comme son analogue \mathbf{m}_{35} , une 2,2'-bipyridine substituée en position 6 et 6'. Les chaînes latérales comportent un pas éthylène glycol supplémentaire. Le même fragment (bisphénol A) a été utilisé comme agent de cyclisation.

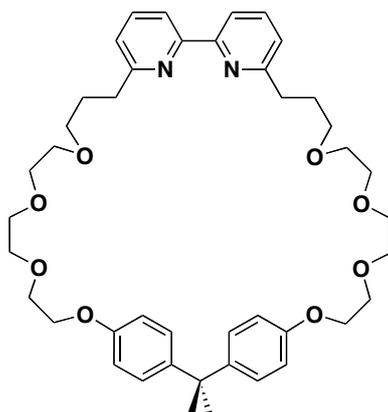


Figure 1 : Macrocycle \mathbf{m}_{41} .

Un avantage considérable de la synthèse de ce macrocycle réside dans le fait que l'on utilise un intermédiaire déjà présent dans la synthèse de \mathbf{m}_{35} .

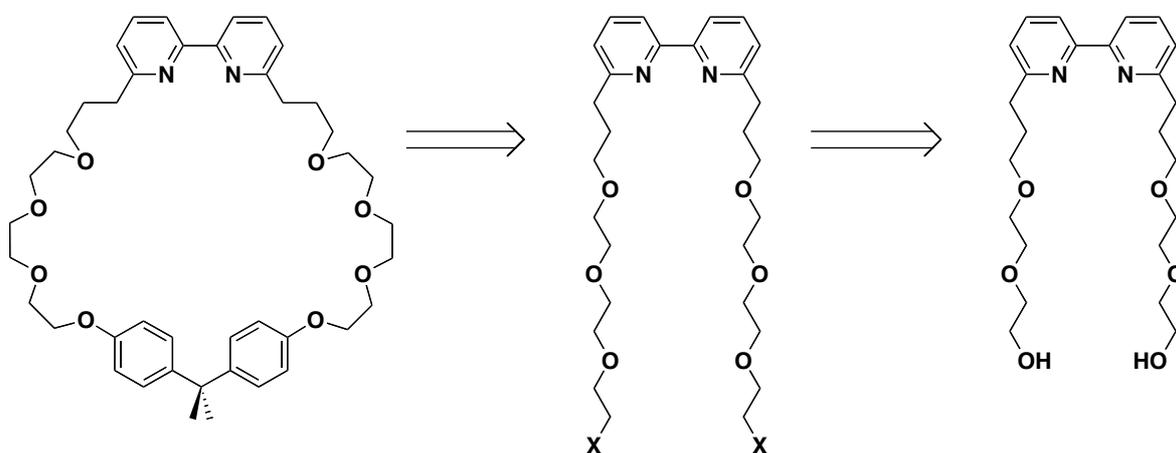


Figure 2 : Schéma rétrosynthétique de \mathbf{m}_{41} .

A.-Synthèse d'une bipyridine à longues chaînes latérales.

A partir du composé **6** il est possible d'allonger les chaînes latérales en position 6 et 6' de la bipyridine. Par action de l'hydrure de sodium sur **6**, le dialcoolate est formé. Celui-ci peut alors réagir avec le 2-bromoéthanol protégé par un groupement tétrahydropyranyl. Après déprotection dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique, les deux fonctions alcool sont transformées, *via* le dimésylate, en bromures.

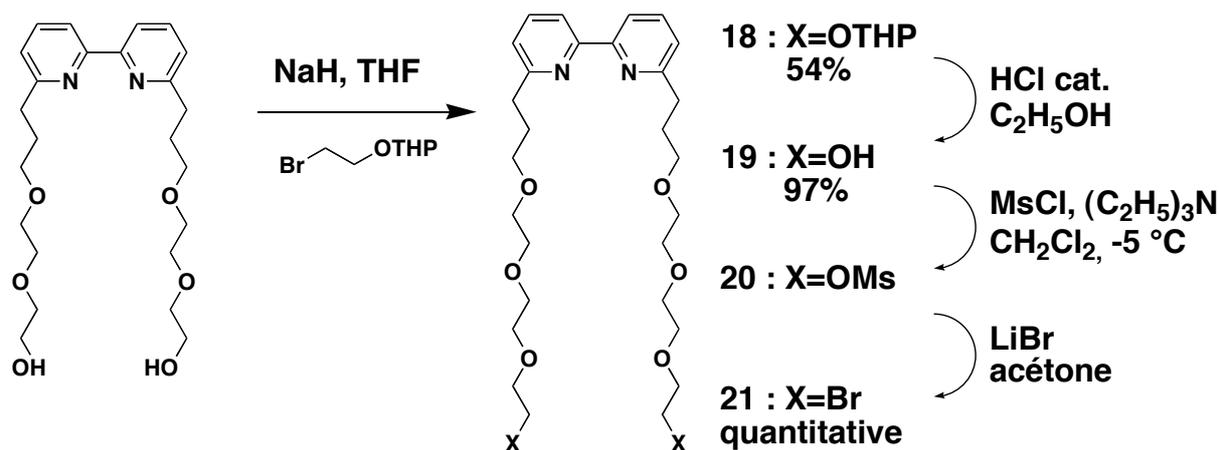


Figure 3 : Synthèse du précurseur de m_{41} .

C'est ainsi que l'on peut accéder aisément au précurseur du macrocycle m_{41} à partir d'un composé connu.

B.-Cyclisation.

C'est en procédant de la même façon que pour la synthèse de m_{35} qu'est menée la cyclisation de m_{41} .

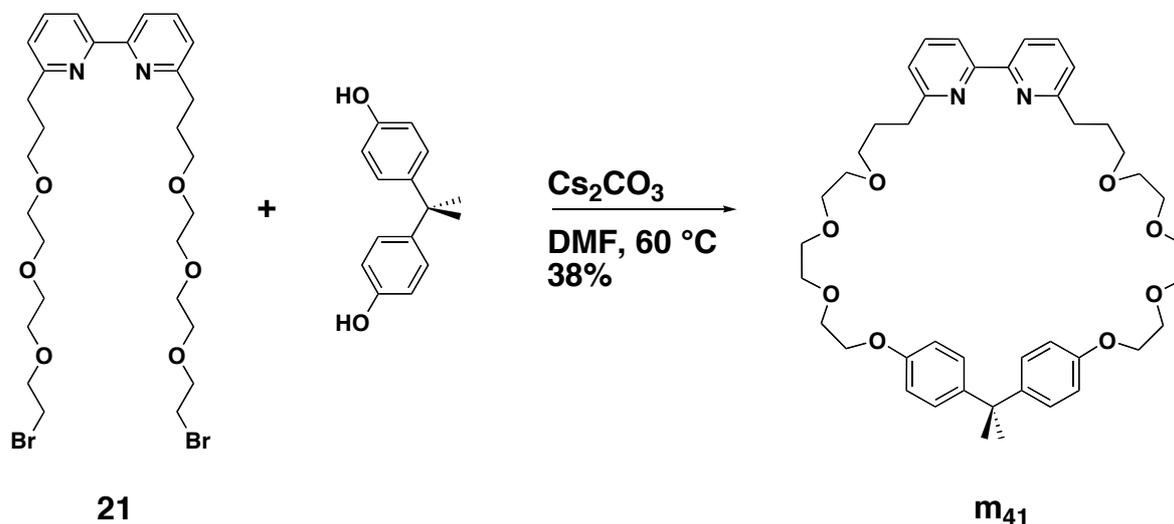


Figure 4 : Cyclisation de m_{41} .

Cependant, du fait de l'augmentation de la taille du macrocycle, le rendement obtenu pour cette cyclisation est moins bon que dans le cas de m_{35} . Ce n'est qu'avec un rendement de 38% qu'a pu être isolé m_{41} sous forme d'une huile épaisse.

II.-SYNTHESE ET ETUDE DU PSEUDO-ROTAXANE.

Avant de débiter dans la synthèse du rotaxane, des études préliminaires ont été menées sur le pseudo-rotaxane.

La coordination de m_{41} sur 2^{2+} conduit, de façon quantitative, au complexe 22^{2+} . Cet excellent rendement permet déjà d'affirmer que la taille du macrocycle n'est pas sans influence sur la facilité avec laquelle se coordine le macrocycle sur le volumineux complexe de ruthénium.

Toutefois, la différence la plus frappante entre 22^{2+} et 9^{2+} est observée au niveau des spectres de ^1H -RMN. Si le spectre de 9^{2+} est très complexe, du fait de l'existence de phénomènes dynamiques non triviaux, le spectre de 22^{2+} est au contraire très simple.

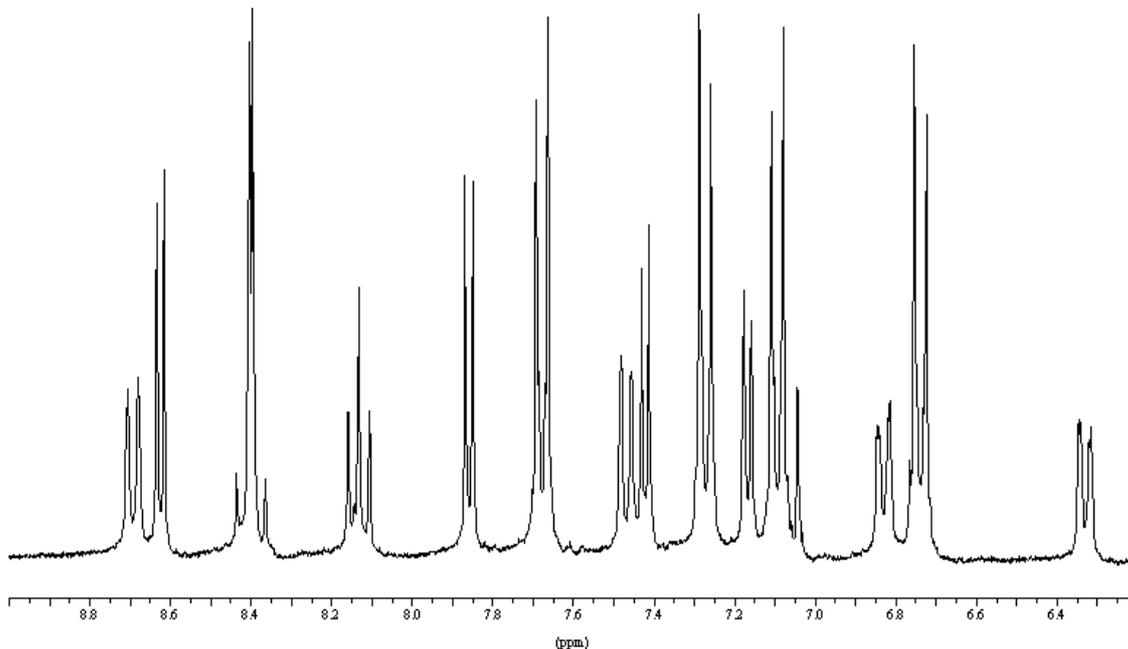


Figure 5 : Spectre ^1H -RMN de 22^{2+} .

Le spectre de 22^{2+} est caractéristique d'une espèce symétrique. Ceci indique déjà que le macrocycle est assez large pour passer de part et d'autre du pont para-phénylène. La finesse

des signaux nous informe quant aux phénomènes dynamiques ayant lieu. Ces phénomènes sont très rapides par rapport l'échelle de temps de la RMN. Ces informations, additionnées à l'excellent rendement obtenu pour la réaction de coordination, montrent que \mathbf{m}_{41} se trouve dans une position confortable au sein du pseudo-rotaxane.

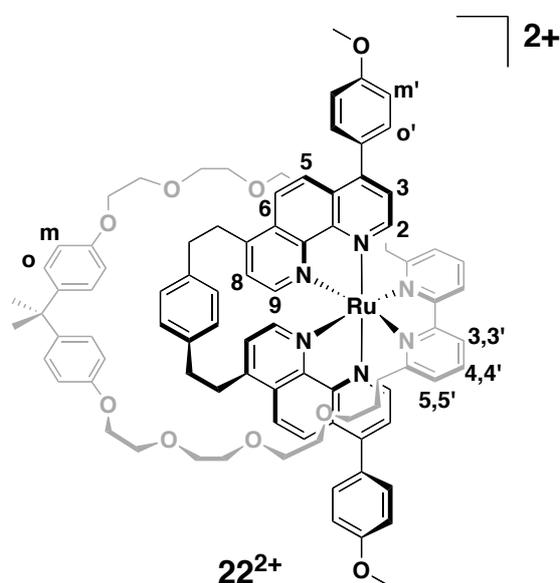


Figure 6 : Attribution des protons de $\mathbf{22}^{2+}$.

L'analyse du spectre 2D ROESY nous donne des informations supplémentaires quant à la position de \mathbf{m}_{41} par rapport à l'axe. Des taches de corrélation ont été observées entre les protons 5, 6 des phénanthrolines et les protons aromatiques du fragment « bisphenol A » (o et m). Par ailleurs, aucune corrélation n'a pu être trouvée entre o et m et les protons du fragment bipyridinique. De même les protons 2 et 3 des phénanthrolines n'affichent aucune interaction avec o et m.

Ces informations nous incitent à penser que nous sommes en présence de l'isomère *endo* du pseudo-rotaxane. Toutefois, la présence de taches de corrélation entre les protons des groupements méthoxy et les protons du bisphénol nous laissent envisager la possibilité qu'un phénomène comparable au mouvement d'une corde à sauter ait lieu. Ce mouvement est très rapide, et même en descendant la température d'acquisition du spectre ^1H -RMN jusqu'à -80°C nous n'avons pas réussi à ralentir l'échange de sorte à observer une séparation des pics correspondant à la présence des deux isomères du pseudo-rotaxane.

III.-SYNTHESE DU ROTAXANE.

A.-Méthode classique.

C'est à partir du complexe 12^{2+} que la synthèse a commencé. La coordination de m_{41} est réalisée dans l'éthylène glycol à 140 °C conduisant au complexe 23^{2+} , l'équivalent de 22^{2+} à deux fonction phénol terminales avec un rendement de 74%. Le bouchon utilisé pour accéder au rotaxane est légèrement différent de celui utilisé dans le précédent rotaxane. Celui-ci est fonctionnalisé par un fragment 2-bromoéthane au lieu du 3-iodopropane dans le cas du composé **14**. Ce changement est uniquement dû à la facilité de préparation de ce composé. En effet, la synthèse de **24** se fait en présence de K_2CO_3 et de dibenzo-18-crown-6 en utilisant comme solvant le dibromoéthane.

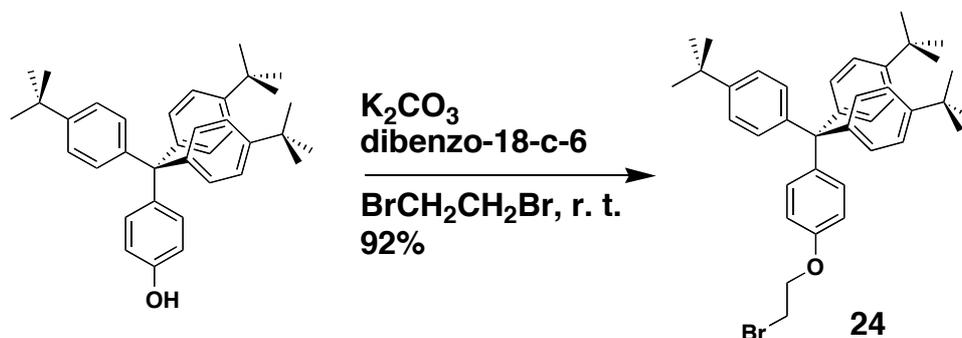


Figure 6 : Synthèse du bouchon **24**.

De cette façon, il est possible d'obtenir en une seule étape, et avec un rendement de 92% un bouchon directement utilisable pour la réaction de « bouchonnage ».

Mis à part ce léger changement dans la structure du bouchon, la dernière réaction est menée de la même façon que pour le composé 15^{2+} . Celle-ci se fait dans la DMF à 50 °C en utilisant K_2CO_3 comme base. Après chromatographie sur colonne de silice, un complexe rouge orangé est isolé avec un rendement de 88%.

Mais le produit isolé, qui apparaît comme une seule tache en CCM, présente un spectre 1H -RMN assez différent de celui auquel on aurait pu s'attendre. En effet, dans ce spectre, la plupart des signaux sont dédoublés et correspondent à deux jeux de signaux. Ces

deux jeux de signaux correspondent à deux produits qui n'ont pas pu être séparés. Seules des fractions enrichies en l'un ou l'autre des composés ont été obtenues.

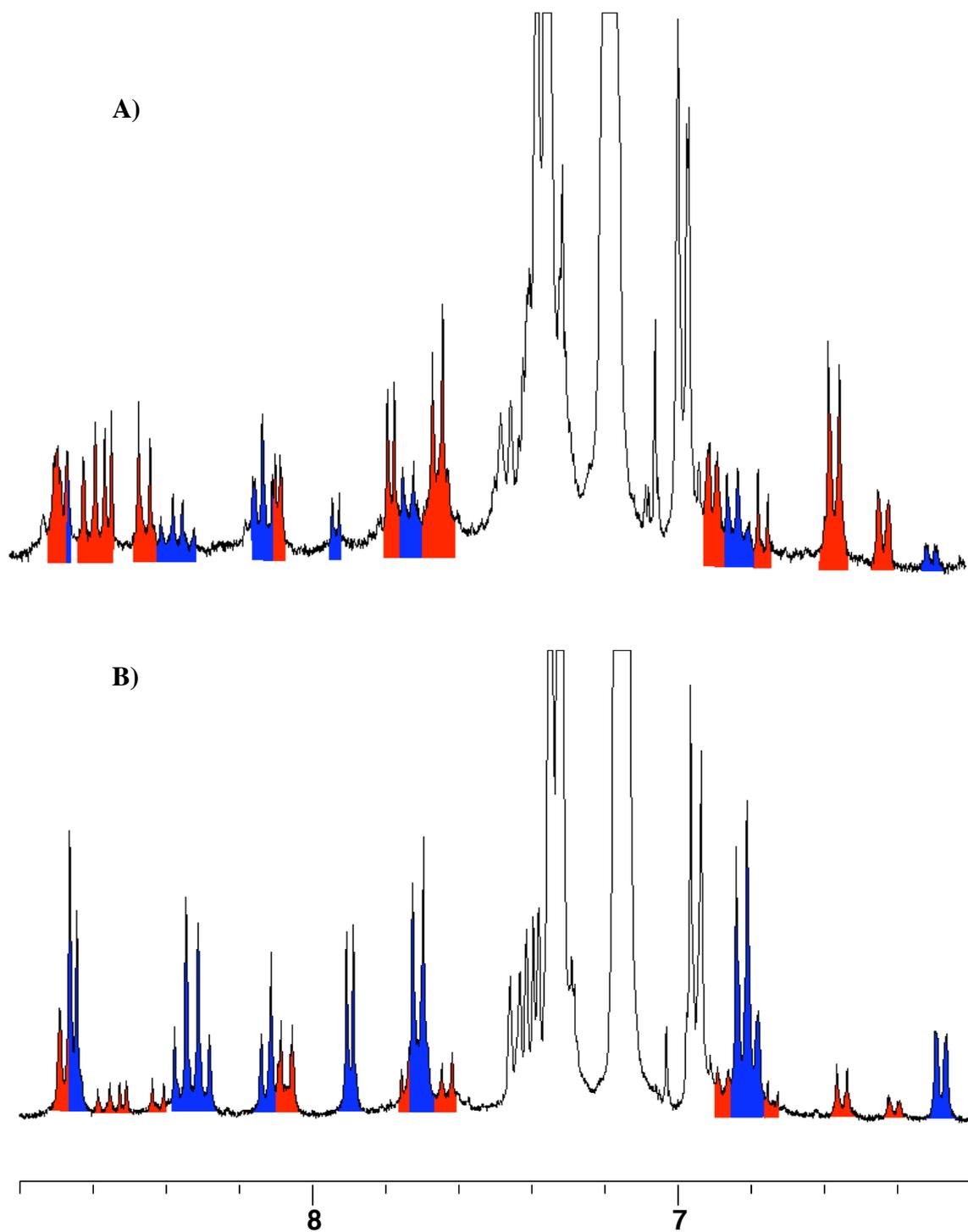


Figure 7 : A) Spectre de la fraction enrichie en isomère *exo*.

B) Spectre de la fraction enrichie en isomère *endo*.

Les signaux colorés en bleu correspondent à l'isomère *endo*, ceux en rouge à l'isomère *exo*.

Les deux produits 25^{2+} et $25'^{2+}$ ont été identifiés comme étant les isomères *endo* et *exo* du rotaxane. Le mouvement de « corde à sauter » observé pour le pseudo-rotaxane est complètement impossible dans le cas du rotaxane. En fait, le « bouchonnage » permet de geler ce mouvement.

Afin d'essayer d'obtenir l'isomère *endo* pur, nous avons irradié le mélange d'isomères de sorte à décoordiner le macrocycle en espérant que la séparation du rotaxane et de l'axe serait plus aisée que la séparation des deux isomères. Toutefois, ceci a conduit à l'obtention d'un seul complexe de ruthénium, correspondant à l'axe seul (26^{2+}).

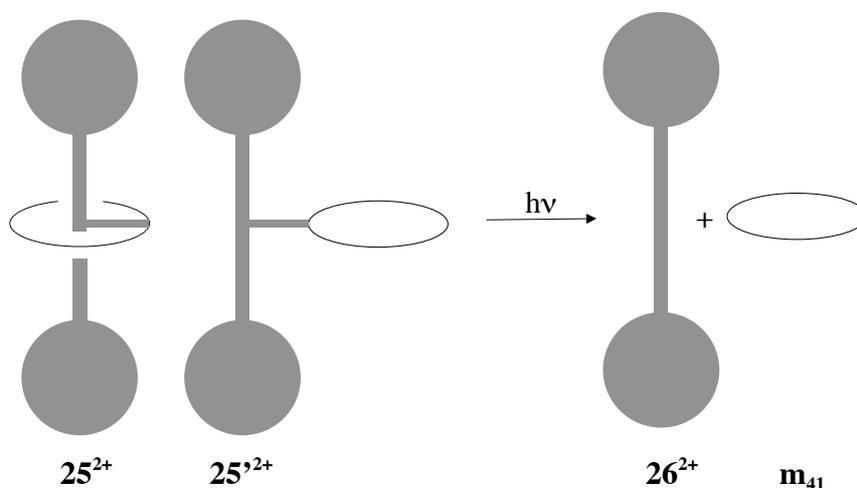


Figure 8 : Schéma représentant l'irradiation du mélange de 25^{2+} et $25'^{2+}$.

En effet, bien que les modèles CPK montrent qu'un « désenfilage » de l'anneau implique d'importantes contraintes stériques, celui-ci a eu lieu. La solution choisie pour éviter tout « désenfilage » a été la synthèse de bouchons beaucoup plus volumineux.

B.-Synthèse de bouchons de taille adaptée.

Différents bouchons sont utilisés pour la synthèse des rotaxanes. Leurs tailles et natures sont diverses. Les tailles varient de celle d'un triisopropyl-silyle⁷⁵ ou d'un 3,5-ditertiobutyl-phenyle⁷⁶, jusqu'à des dendrons^{77, 78} ou des surfaces macroscopiques⁷⁹. Dans certains cas, les bouchons sont choisis en vue d'apporter une nouvelle propriété au rotaxane. Différentes molécules telles des porphyrines^{80, 81}, des fullerènes⁸², voire des nœuds moléculaires⁸³ font alors office de bouchons.

Dans le cas présent, c'est un dimère des bouchons généralement utilisés au laboratoire⁸⁴ qui a été choisi. Ce bouchon a été choisi pour son accessibilité synthétique, et également du fait que les signaux de ses protons en ¹H-RMN demeurent les mêmes que dans le cas du monomère.

Ce dimère est construit autour d'un noyau 3,5-dihydroxybenzyl-alcool. Ce fragment possède trois groupements hydroxy, mais de pKa différents. Ceci permet, sans protection préalable, d'exécuter deux condensations de Williamson sur les hydroxyles phénoliques. Cette réaction se fait dans la DMF à 60 °C en présence de Cs₂CO₃.

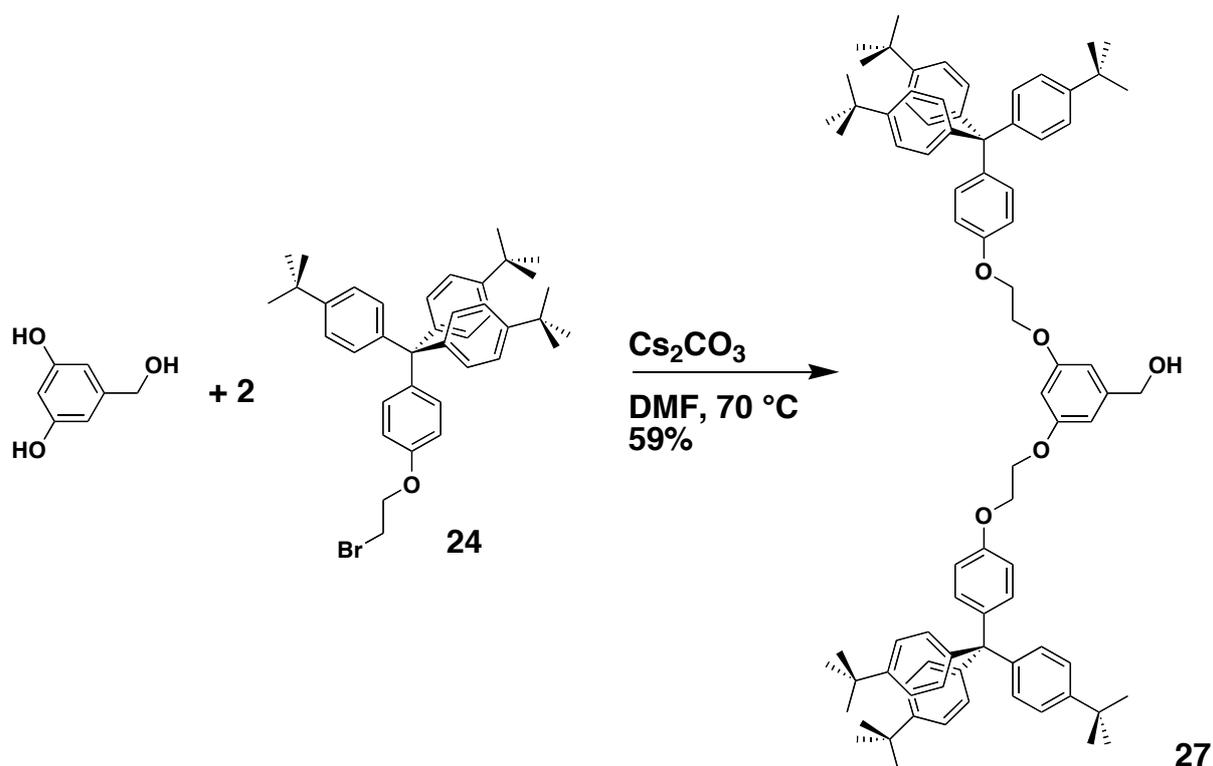


Figure 9 : Synthèse du dimère de 24.

Dans un second temps, la fonctionbenzyl-alcool du composé 27 peut être transformée par action de PBr₃ dans le dichlorométhane à température ambiante en bromure benzylique. Le composé 28 est obtenu avec un rendement de 67%. Celui-ci est alors apte à réagir avec le complexe 23²⁺.

La réaction de bouchonnage du complexe 23²⁺ a été réalisée dans les conditions classiques (DMF, 60 °C) en utilisant comme base K₂CO₃ ou Cs₂CO₃. Cependant, dans aucun des cas, il n'a été possible de détecter la présence du produit attendu, alors que les produits de

départ ont été consommés. Les faibles quantités de produits de départ disponibles ne nous ont pas permis de rechercher les raisons de cet échec.

IV.-CONCLUSION

La synthèse d'un macrocycle à 41 atomes a été réalisée. Des phénomènes dynamiques, de type « corde à sauter », ont été observés lors de son intégration au sein d'un pseudo-rotaxane mettant en évidence l'interconversion des isomères *endo* et *exo*. Cependant, la synthèse du rotaxane n'a pu être réalisée du fait de l'incompatibilité des tailles de l'anneau et des bouchons.

La synthèse de bouchons plus volumineux a été réalisée, mais ceux-ci n'ont pas permis d'aboutir au rotaxane attendu. Dans le but d'isoler un rotaxane construit autour d'un complexe de Ru^{II} une conception rationnelle d'un nouveau macrocycle à été envisagée.

CONTROLE DES PARAMETRES TOPOLOGIQUES.

Malgré la longue expérience de notre laboratoire dans le domaine de la topologie chimique, nous avons pour la première fois rencontré des problèmes d'isométrie topologique (*endo-exo*). De même, pour la première fois, nous avons observé un désenfilage de l'anneau dans une molécule de type rotaxane.

Nous avons donc défini les paramètres topologiques importants permettant d'aboutir à une structure de type rotaxane. Si l'on postule que des bouchons suffisamment volumineux sont équivalents à un axe infini, alors un rotaxane est un objet topologiquement non trivial.

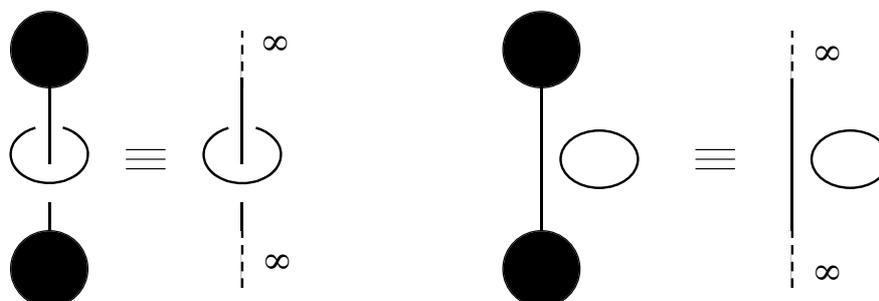


Figure 1 : Postulat de départ.

Afin de favoriser l'isomère *endo*, nous avons pensé à rigidifier le macrocycle. Ainsi, l'axe se trouve à l'intérieur de l'anneau. La taille du macrocycle a été choisie de manière à éviter le phénomène de « corde à sauter » et également le désenfilage de l'anneau, car si les bouchons ne sont pas assez volumineux par rapport au macrocycle, alors la dimension de l'axe est inférieure à l'infini. Toutefois, du fait du volume du complexe faisant office d'axe, il est nécessaire d'avoir un anneau de taille suffisante pour permettre une coordination « confortable ». Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr. Masatoshi Koizumi.

I.-CHOIX D'UN LIGAND RIGIDIFIANT L'ANNEAU.

A.-Synthèse des ligands.

Pour favoriser l'isomère *endo*, une certaine directionnalité de l'anneau est requise. Pour cela, il est nécessaire que la 2,2'-bipyridine soit substituée en position 6 et 6' par des groupements rigides. Parmi les différents groupements possibles, nous avons exploré les trois substituants suivants :

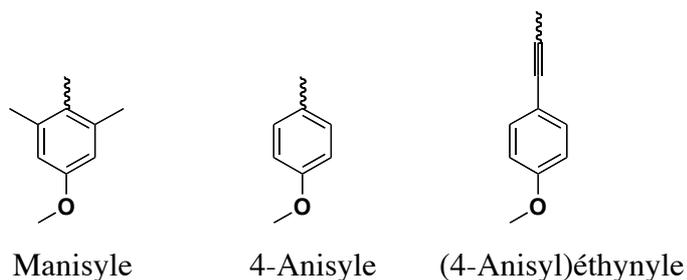


Figure 2 : Différents substituants testés.

a.-Manysile.

La synthèse de la 6,6'-dimanisyl-2,2'-bipyridine avait déjà été rapportée dans la littérature par Siegel et al.⁸⁵. Celle-ci reposait sur l'homocouplage de la 2-bromo-6-manisylpyridine. Toutefois, nous avons choisi une autre route de synthèse, reposant sur un couplage de Suzuki entre la 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine commerciale et l'acide manysilboronique.

La première étape est une bromation du manisyle. Celle-ci s'effectue dans le tetrachlorocarbène à 0 °C en présence de Br₂ pendant 18 heures. Ainsi le 4-bromomanisyle (**29**) est obtenu avec un rendement de 86% après distillation. Ce dernier est ensuite transformé en acide boronique.

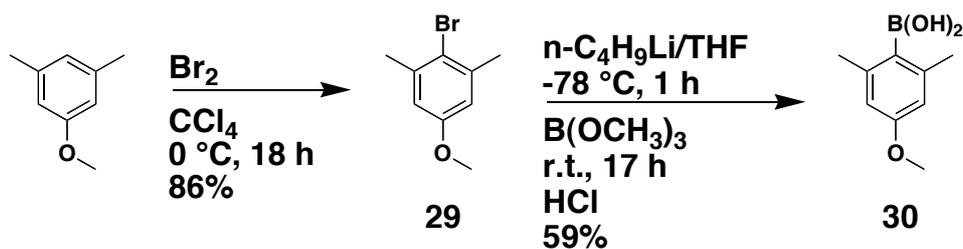


Figure 3 : Synthèse de l'acide boronique.

La dernière étape est le couplage de Suzuki entre **30** et la 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine. Celui-ci s'effectue dans le DME à reflux en utilisant le terbutanolate de potassium comme base et Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur. Le ligand **31** est isolé avec un rendement de 63%.

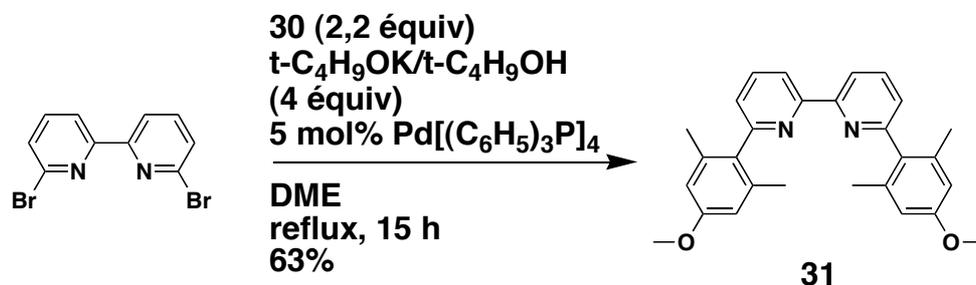


Figure 4 : Synthèse du ligand **31**.

b.-4-Anisyle.

La synthèse du ligand **32**, la 6,6'-di(4-anisyl)-2,2'-bipyridine, est réalisée de façon complètement analogue à celle du ligand **31**. Cependant, l'accessibilité commerciale de l'acide 4-méthoxyphenylboronique rend cette synthèse plus aisée.

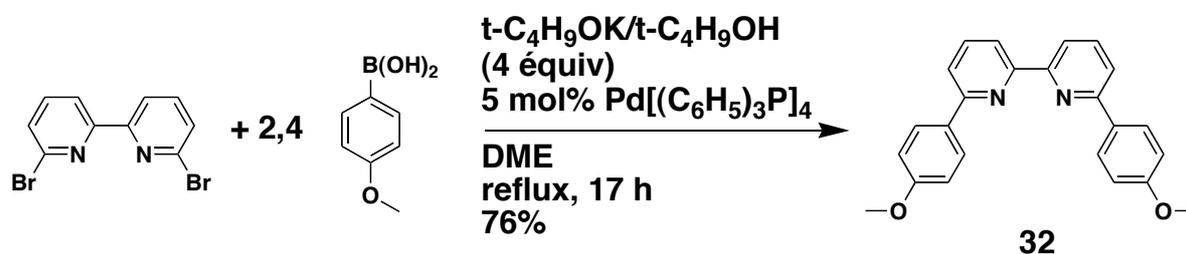


Figure 5 : Synthèse du ligand **32**.

Ainsi le ligand **32** est obtenu en une seule étape avec un rendement de 76%.

c.- (4-Anisyl)éthynyle.

C'est par un couplage Sonogashira que l'on accède au ligand **33**. Cette réaction a lieu dans la DMF à 90 °C en présence de 2,5 équivalents d'iodure de cuivre. La base utilisée est la triéthylamine, et le catalyseur est le PdCl₂(PPh₃)₂.

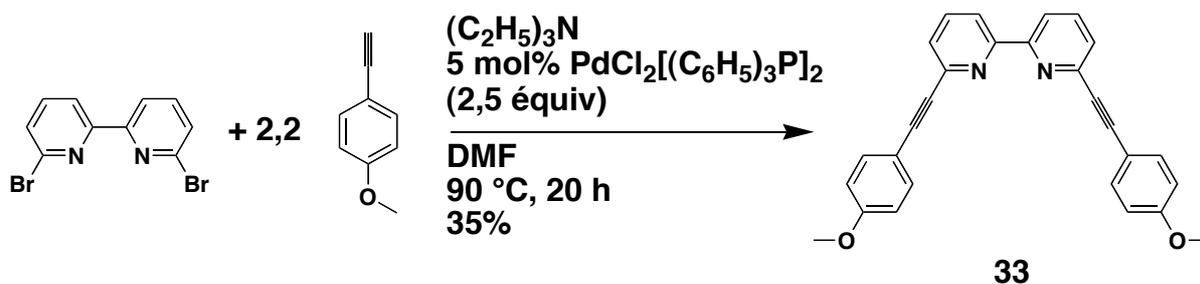


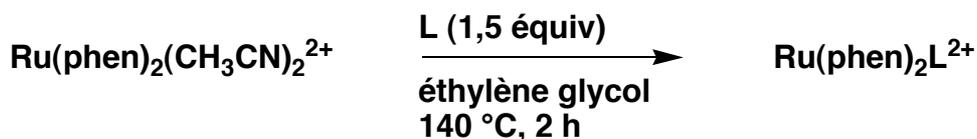
Figure 6 : Synthèse du ligand **33**.

De même que pour **32**, le ligand **33** est obtenu en une seule étape. Par contre, le rendement de cette réaction n'est que de 35%.

B.-Synthèse et étude de la photoréactivité de complexes modèles.

a.-Synthèse des complexes.

Les complexes modèles réalisés sont tous de type $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}(\text{PF}_6)_2$, **L** faisant partie des ligands décrits précédemment. La synthèse de ces complexes est réalisée suivant la procédure générale décrite dans le chapitre 2. Le complexe précurseur est le $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PF}_6)_2$, la réaction se fait dans l'éthylène glycol à 140 °C pendant 2 h en présence de 1,5 équivalents de ligands. Les rendements de ces réactions sont consignés dans le tableau ci-dessous.



L	Complexe	Rendement
31	34²⁺	9%
32	35²⁺	>99%
33	36²⁺	---

Figure 7 : Tableau récapitulatif des rendements de coordination.

Le rendement de la coordination de **31** est médiocre. Ceci est certainement dû à l'encombrement stérique très important induit par les méthyles du groupement manisyle. Dans un premier temps, nous avons choisi ce ligand justement du fait de l'encombrement important, espérant ainsi abaisser significativement le champ des ligands et obtenir une photoéjection très efficace. De plus, la présence des méthyles empêche toute orthoméallation lors de l'irradiation. Ce phénomène avait été observé dans le cas du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dpp}(\text{PF}_6)_2$ (dpp = 2,9-diphenyl-1,10-phénanthroline). Toutefois, le faible rendement lors de la coordination est un désavantage sérieux bien qu'il soit difficile de prédire quel serait le rendement de cette réaction une fois que le ligand et le précurseur métallique sont liés mécaniquement au sein d'un rotaxane.

La coordination de **32** est, par contre, très propre et quantitative. Ce résultat était cependant attendu, car des complexes similaires avaient déjà été réalisés au laboratoire avec des rendements similaires.

De plus, des monocristaux de $\text{35-}[\text{PF}_6]_2$ ont pu être obtenus et la structure aux rayons X a été déterminée.

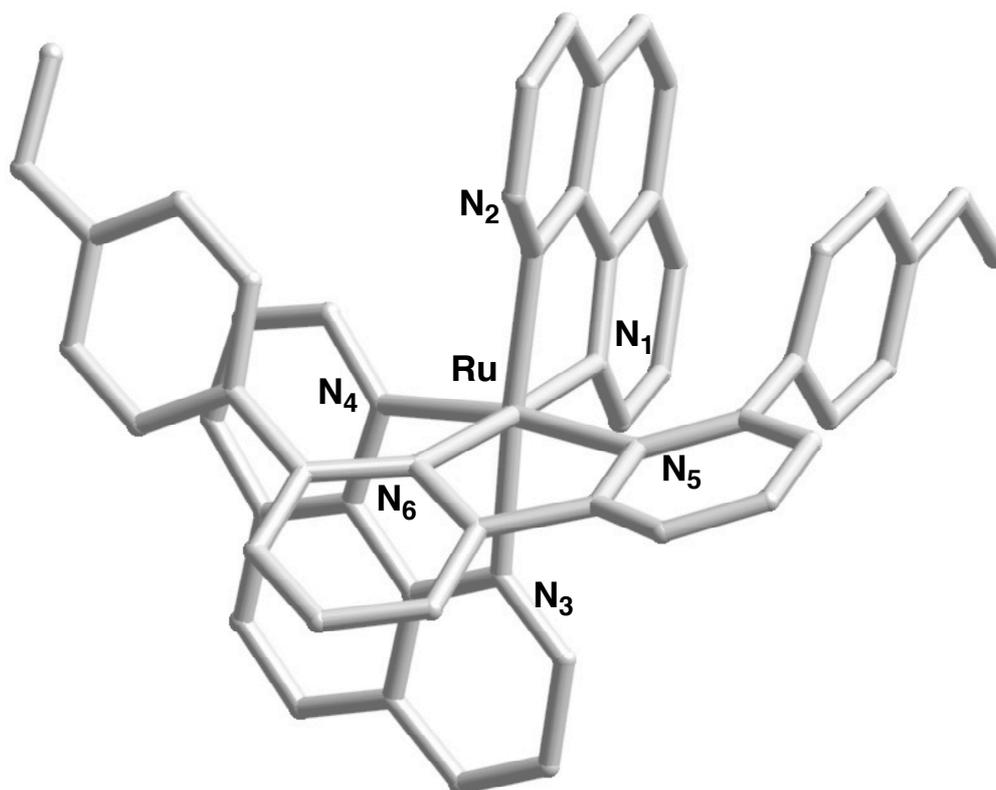


Figure 8 : Structure aux rayons X de $\text{35-}[\text{PF}_6]_2$.

On peut observer que le ruthénium adopte une géométrie octaédrique distordue. Les longueurs de liaisons métal-ligand ainsi que quelques angles sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. On peut remarquer ici que les phénanthrolines sont plus « proches » de l'atome de ruthénium que la bipyridine.

longueurs de liaisons [Å]		Angles [deg]	
Ru-N ₁	2.078	N ₁ -Ru-N ₂	79.259
Ru-N ₂	2.074	N ₃ -Ru-N ₄	79.397
Ru-N ₃	2.070	N ₅ -Ru-N ₆	79.009
Ru-N ₄	2.074	N ₁ -Ru-N ₆	175.872
Ru-N ₅	2.111	N ₂ -Ru-N ₃	173.796
Ru-N ₆	2.116	N ₄ -Ru-N ₅	171.673

Figure 9 : Principales valeurs de liaisons et d'angles.

Deux autres valeurs intéressantes à prendre en compte également sont, d'une part, l'angle de torsion N₅-C-C-N₆ qui est de 19,583 °, et l'angle N₂-Ru-N₆ d'une valeur de 100,994 °. En effet, la bipyridine adopte une géométrie relativement distordue afin de satisfaire l'importante demande stérique au sein du complexe.

Dans le cas du ligand **33**, la situation est plus floue. Le complexe désiré n'a pas pu être synthétisé. Un produit orange a été isolé, apparaissant comme une seule tache en CCM. Cependant, le spectre ¹H-RMN de ce produit ne correspond en rien à ce qui aurait pu être attendu. Le spectre de masse de ce composé ne montre aucun signal pouvant être relié au complexe espéré. Probablement, les conditions drastiques utilisées pour la coordination ne sont pas supportées par le ligand en présence du complexe de ruthénium. D'autres études sont en cours, afin d'expliquer ce comportement.

b.-Étude de la photoréactivité des complexes modèles.

Nous avons testé la réactivité photochimique des complexes **34**²⁺ et **35**²⁺ afin de déterminer quel ligand serait le plus approprié en vue de la construction de machines moléculaires photoactives. Le principal critère de sélection est la vitesse de réaction de la décooordination. Celle-ci est suivie au cours du temps par spectroscopie UV-Visible.

Les irradiations sont effectuées directement dans la cuve de mesure à l'aide d'une lampe de 250 W, dans l'acétonitrile dégazé. Dans le cas du complexe 34^{2+} , après une heure d'irradiation, le spectre d'absorption n'a quasiment pas évolué. De plus, lorsque l'irradiation est poursuivie plus longtemps, le produit semble se dégrader.

La situation est heureusement différente en ce qui concerne le complexe 35^{2+} . L'irradiation de ce dernier conduit de façon quantitative au complexe pour lequel le ligand **32** a été remplacé par deux molécules d'acétonitrile.

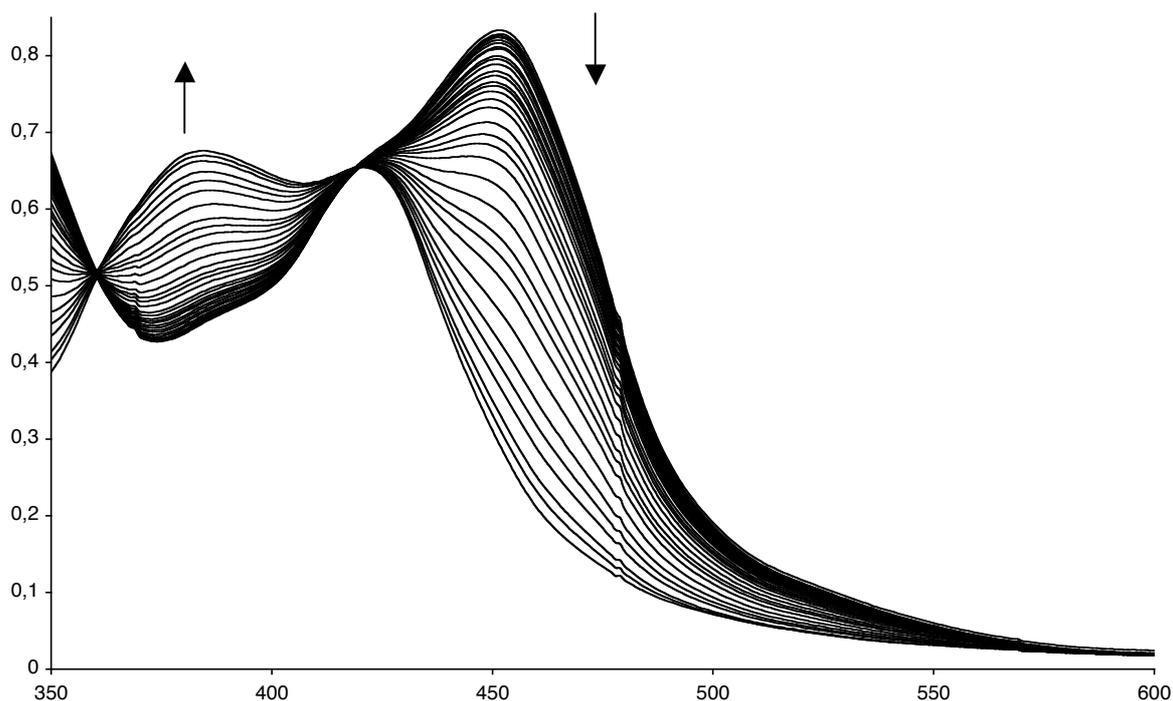


Figure 10 : Irradiation 35^{2+} suivie par UV-Visible.

La réaction s'effectue très proprement, avec deux points isosbestiques à 360 et 419 nm. En 100 minutes, la réaction est terminée. Le temps de demi-réaction est de 770 secondes. À titre d'exemple, dans le cas du complexe $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dmbp})_2(\text{PF}_6)_2$, le temps de demi-réaction est de 40 secondes, dans les mêmes conditions. Certes, le complexe 35^{2+} est environ 20 fois plus lent que les systèmes précédents. Il demeure néanmoins le seul candidat pour la construction d'un macrocycle favorisant l'isomère *endo*.

II.-CONCEPTION ET SYNTHÈSE DU MACROCYCLE.

Précédemment, nous avons déterminé que la taille du macrocycle est un paramètre essentiel pour la construction d'un rotaxane. Dans notre cas, un macrocycle trop petit (35 atomes) est un inconvénient, étant donné que l'axe utilisé est particulièrement volumineux. Par ailleurs, un macrocycle trop grand (41 atomes) ne permet pas d'utiliser les bouchons classiques, car un désenfilage de l'anneau est observé.

Il est donc nécessaire de synthétiser un anneau de taille intermédiaire. D'après les modèles CPK et compte tenu de la rigidité du ligand **32**, un macrocycle comprenant 37 atomes dans sa couronne intérieure semble être le mieux adapté pour accéder au rotaxane.

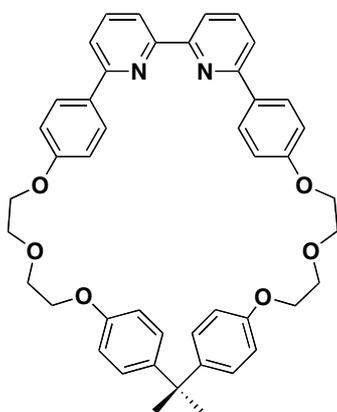


Figure 11 : Macrocycle **m₃₇**.

Comme dans les macrocycles précédents, nous avons intégré le fragment « bisphénol A ». Or, dans le cas présent, il ne sert pas d'agent de cyclisation, il est utilisé uniquement pour des raisons géométriques et synthétiques.

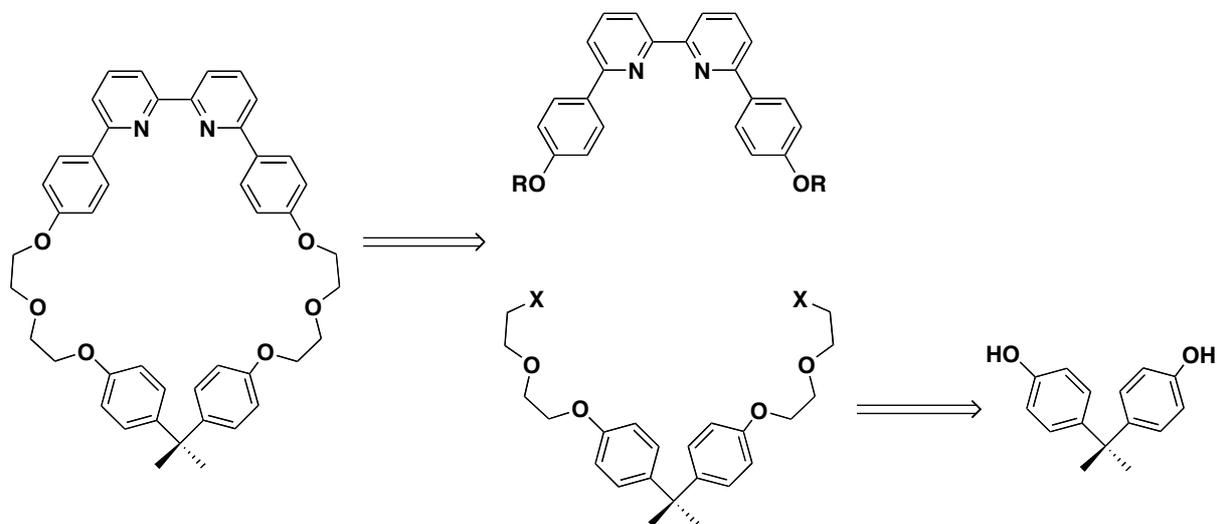


Figure 12 : Schéma rétrosynthétique de **m₃₇**.

A.-Synthèse du dérivé du « bisphénol A ».

La synthèse débute par une étherification du bisphénol A par le 2-(2-iodoethoxy)éthanol. La réaction s'effectue dans la DMF à 70 °C en présence de K_2CO_3 .

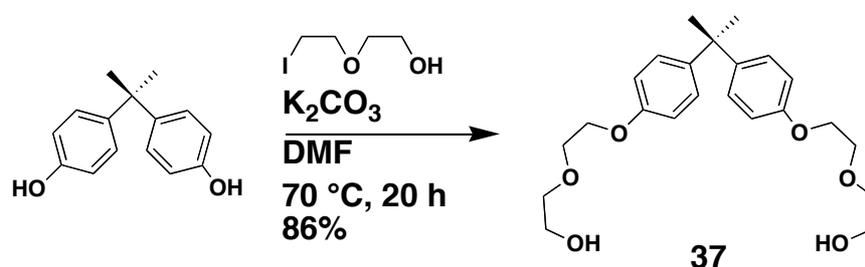


Figure 13 : Synthèse de **37**.

C'est ensuite, *via* l'ester mésoylique **38**, que l'on accède au bromure **39** qui sera l'agent de fermeture de cycle. Celui-ci est obtenu avec un rendement de 78% au bout des deux étapes.

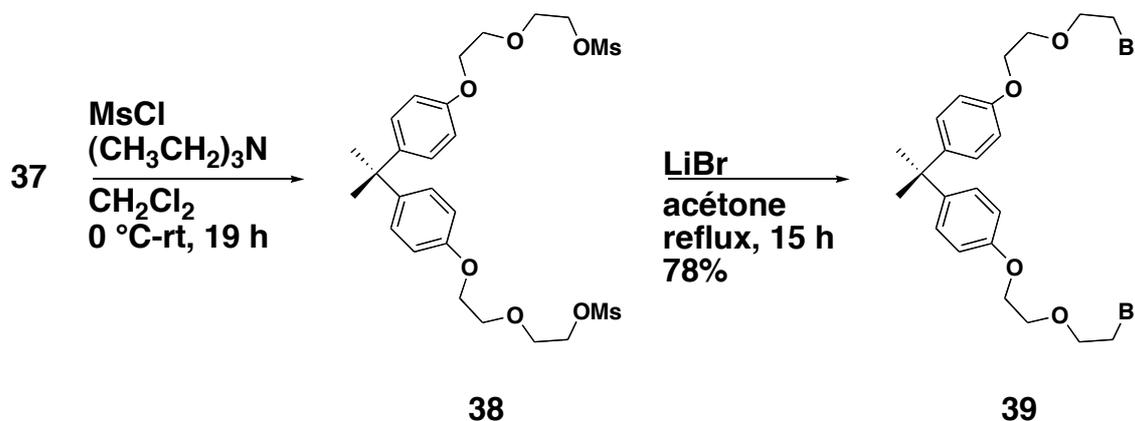


Figure 14 : Transformation des alcools terminaux en bromures.

B.-Synthèse de **m37**.

Pour pouvoir procéder à la formation de **m₃₇**, il faut, en premier lieu, déprotéger le ligand **32**. Cette réaction est menée dans le chlorure de pyridinium à reflux.

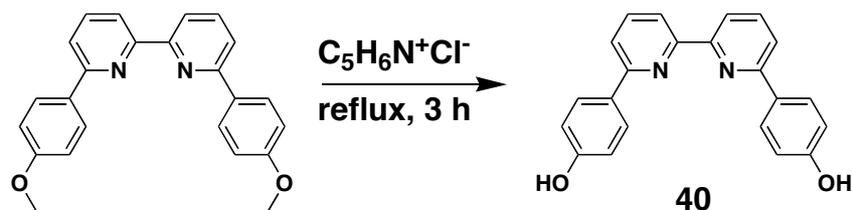


Figure 15 : Deprotection de **32**.

La cyclisation est menée selon les conditions habituelles : DMF à 60 °C en présence de Cs_2CO_3 . La réaction s'effectue également dans des conditions de haute dilution.

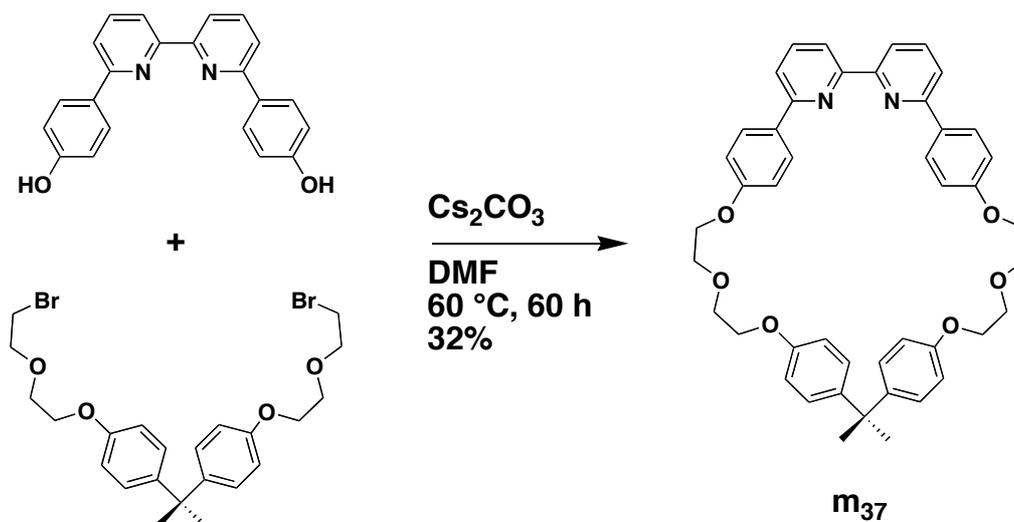


Figure 16 : Cyclisation.

La voie de synthèse utilisée pour **m₃₇** est différente de celle utilisée dans le cas des macrocycles **m₃₅** et **m₄₁**. Ceci n'est pas dû au hasard. L'autre voie de synthèse, consistant à greffer des chaînes sur le ligand, et cycliser à l'aide du « bisphénol A », a été testée. Or, le ligand **40** présente une très faible solubilité, de même que tous ces dérivés acycliques. Qui plus est, la réaction de cyclisation a échoué pour cette voie là.

C'est pour ces raisons que la deuxième voie de synthèse, décrite ci-dessus, a été choisie.

III.-CONSTRUCTION DU ROTAXANE.

A.-Synthèses de complexes modèles et études préliminaires.

Les premiers essais ont d'abord été effectués sur un complexe modèle. Celui-ci est réalisé selon les conditions habituelles. Un équivalent de $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PF}_6)_2$ et 1,5 équivalent de \mathbf{m}_{37} sont chauffés à 140 °C dans l'éthylène glycol pendant 2 heures. Le complexe $\mathbf{41}^{2+}$ ($\text{Ru}(\text{phen})_2\mathbf{m}_{37}^{2+}$) est isolé avec un rendement supérieur à 99%.

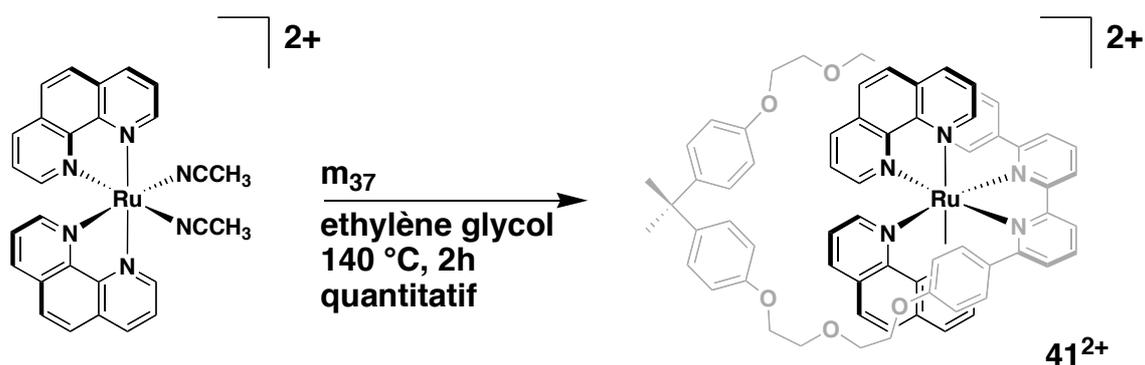


Figure 17 : Synthèse du complexe modèle $\mathbf{41}^{2+}$.

a.-Analyse ¹H-RMN des phénomènes dynamiques.

Une des premières observations frappantes sur le spectre ¹H-RMN de $\mathbf{41}^{2+}$ est faite au niveau des protons des anisyles.

En effet, au niveau du complexe $\mathbf{35}^{2+}$ les protons portés par les groupements anisyle affichaient déjà un élargissement et un dédoublement caractéristiques d'une rotation lente de ces derniers. Or, ce phénomène s'accroît au sein de $\mathbf{41}^{2+}$.

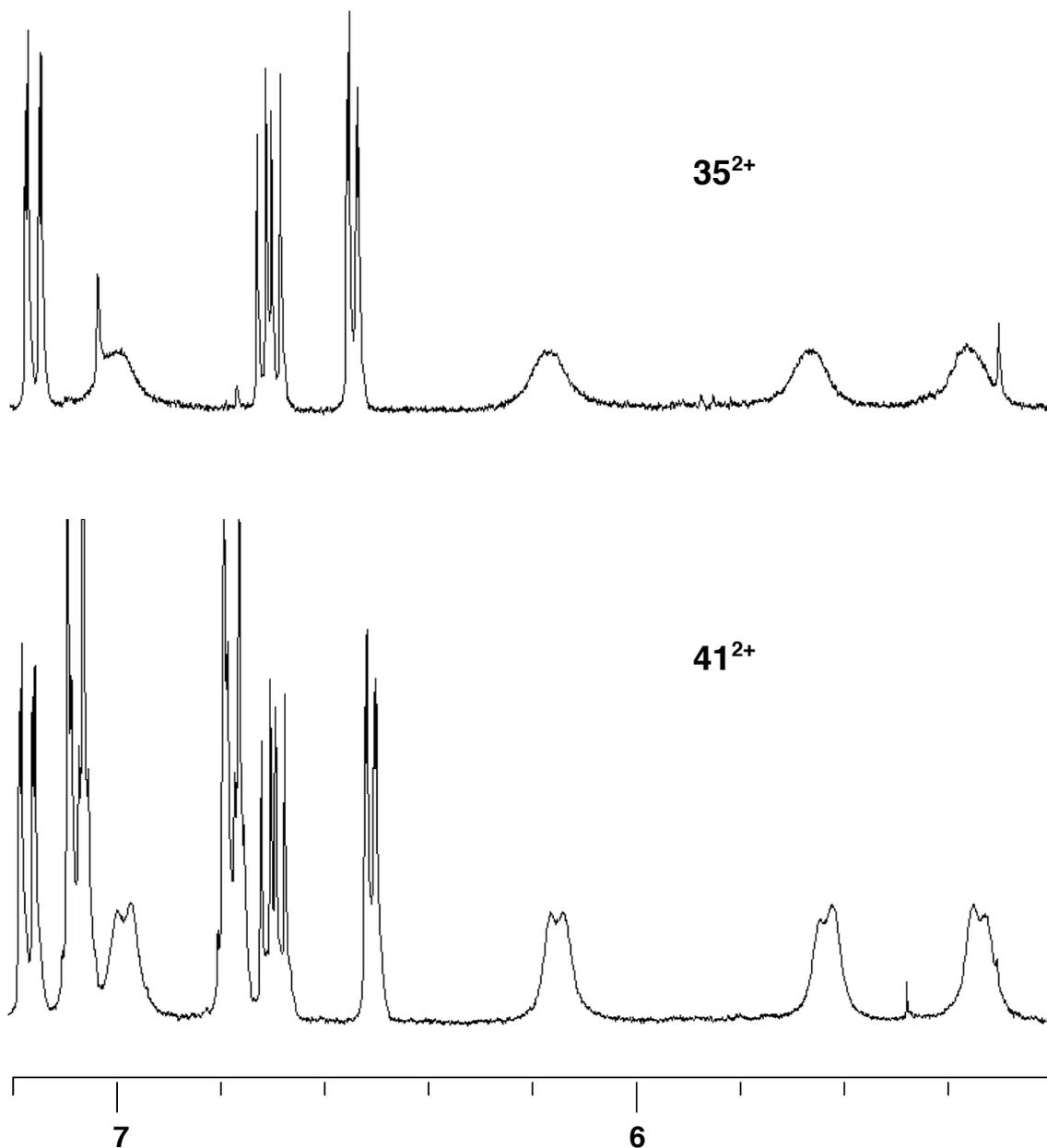


Figure 18 : Comparaison des spectres de **41²⁺** et **35²⁺**.

Dans le cas du complexe **41²⁺**, les signaux s'affinent à tel point qu'il est possible d'observer un couplage scalaire en ³J. De manière évidente, la rotation est plus lente dans le cas de **41²⁺**. Ce phénomène est intuitivement compréhensible, et reflète la contrainte stérique supplémentaire du simple fait que le ligand est intégré dans un macrocycle.

Des expériences de ¹H-RMN à température variable ont été réalisées afin de déterminer la valeur de la barrière de rotation.

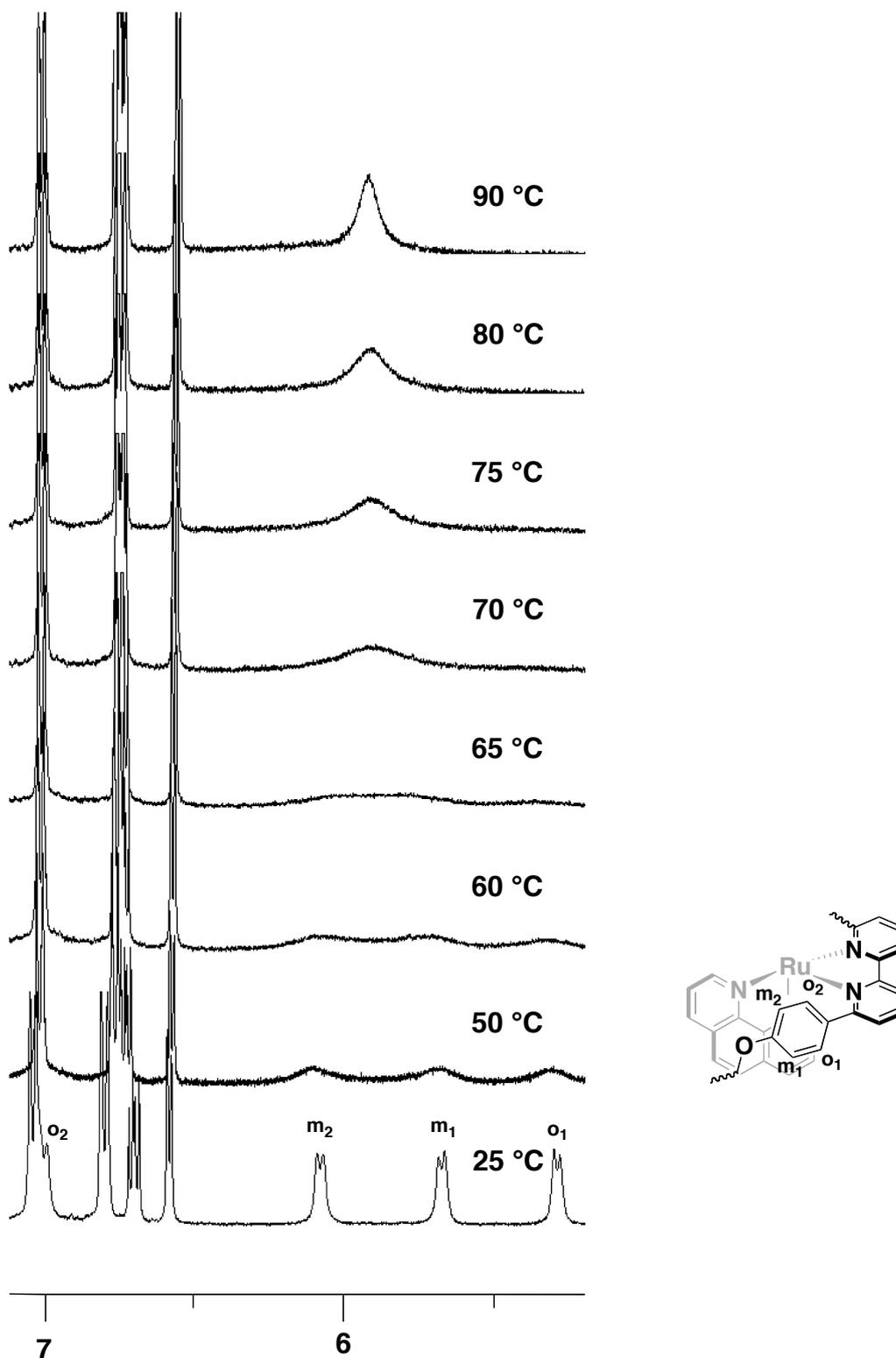


Figure 19 : Superposition des spectres de 41^{2+} entre 25 °C et 90 °C

Les barrières de rotation des ansyles ont été calculées en utilisant la formule d'Eyring. Dans le cas de 35^{2+} celle-ci est de $62.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $66.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le complexe

41^{2+} . Cette différence de $3.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indique que le fait d'intégrer le ligand au sein d'un macrocycle n'est pas sans conséquences.

b.-Analyse structurale du complexe modèle $41\text{-}[\text{PF}_6]_2$.

Des monocristaux de $41\text{-}[\text{PF}_6]_2$ ont été obtenus, et la structure au cristallographique à été déterminée.

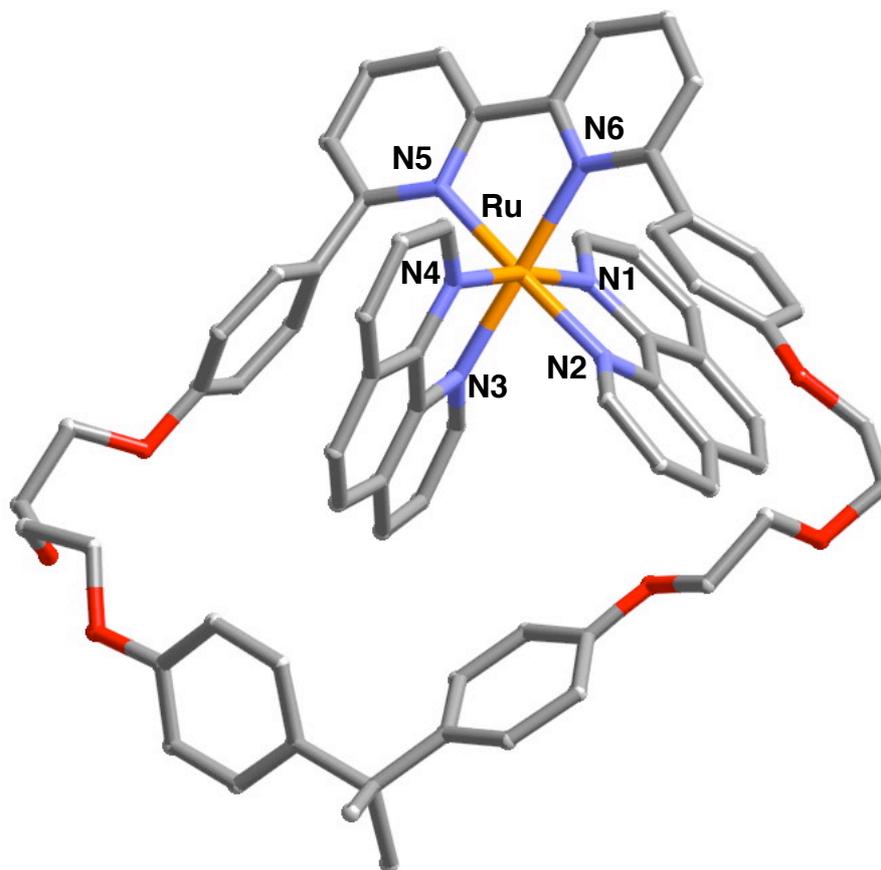


Figure 20 : Structure cristallographique de $41\text{-}[\text{PF}_6]_2$.

Le ruthénium adopte une géométrie octaédrique légèrement déformée. Comme dans le cas de 35^{2+} , la bipyridine est plus éloignée du ruthénium que les phénanthrolines.

longueurs de liaisons [Å]		Angles [deg]	
Ru-N ₁	2.078	N ₁ -Ru-N ₂	79.392
Ru-N ₂	2.080	N ₃ -Ru-N ₄	79.705
Ru-N ₃	2.051	N ₅ -Ru-N ₆	78.889
Ru-N ₄	2.065	N ₄ -Ru-N ₆	178.637
Ru-N ₅	2.100	N ₁ -Ru-N ₃	172.075
Ru-N ₆	2.109	N ₂ -Ru-N ₅	172.717

Figure 21 : Principales valeurs de liaisons et d'angles.

Malgré la rigidité du macrocycle, celui-ci s'écarte de la planarité d'environ 30 °.

c.-Etude cinétique de la décooordination photochimique de 41²⁺.

La réaction de décooordination de m₃₇ au sein du complexe 41²⁺ a été suivie par spectroscopie UV-Visible.

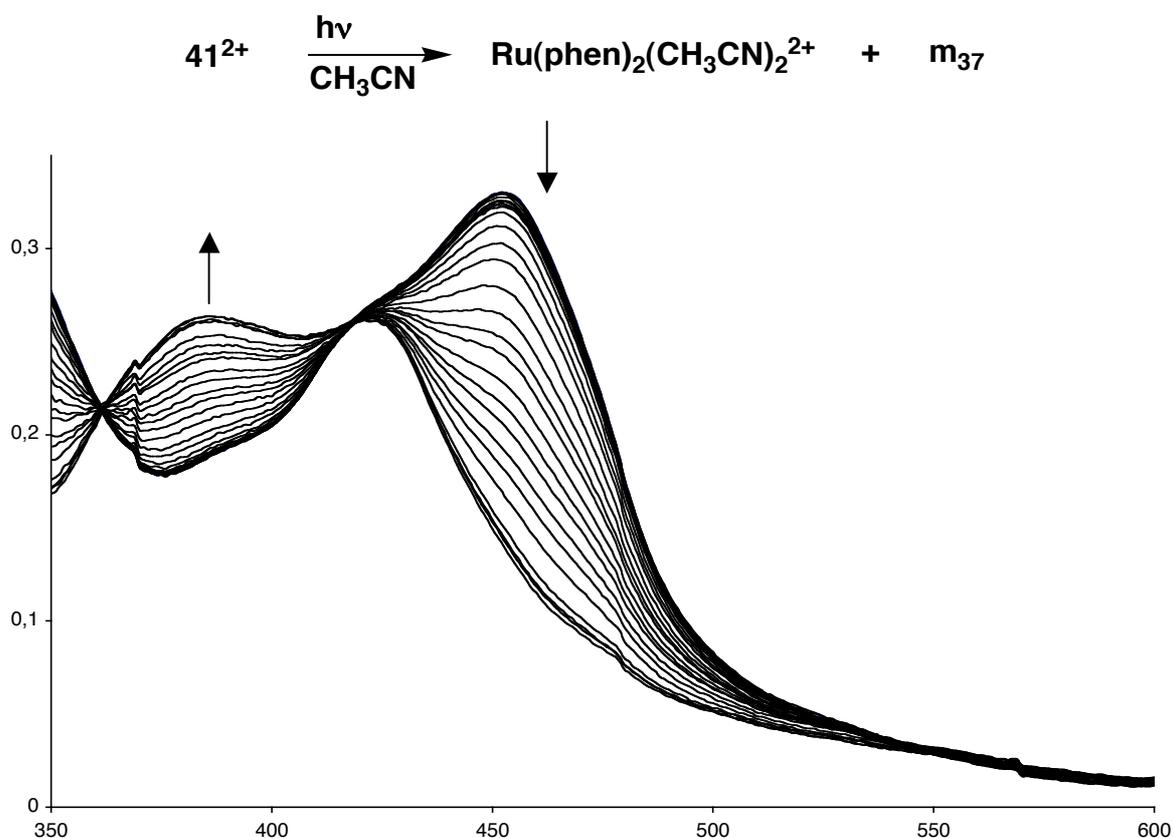


Figure 22 : Irradiation dans l'acétonitrile de 41²⁺ suivie par UV-Visible.

La réaction est quantitative et très sélective. Deux points isobestiques apparaissent à 362 et 419 nm. Cependant, la réaction est très lente, la dernière courbe est enregistrée après 6 heures d'irradiation. Le temps de demi-réaction est de 57,8 minutes, alors que dans le cas de **35**²⁺ il était, dans les mêmes conditions, de 12,8 minutes.

Ce ralentissement spectaculaire lors du passage d'un ligand acyclique (**32**) à un ligand macrocyclique (**m**₃₇) est sans doute dû à ce que l'on pourrait appeler un « effet macrocyclique ». En effet, on suppose que le mécanisme de décooordination d'un ligand bidentate passe par un intermédiaire où un seul des azotes est coordiné. Dans cet intermédiaire, la pyridine qui a été décoordinée subit certainement une rotation. Or, si l'on imagine le même type d'intermédiaire avec un ligand macrocyclique, celui-ci serait extrêmement contraint. De ce fait, la pyridine qui vient d'être expulsée a une probabilité non nulle de se recoordiner. Ceci n'est qu'un début d'explication de ce phénomène. Un phénomène similaire a déjà été observé lors de la comparaison des barrières de rotation des anysiles au sein des complexes **35**²⁺ et **41**²⁺.

Une explication supplémentaire peut être trouvée lors de l'analyse des longueurs de liaison entre le ruthénium et les azotes des bipyridines. Dans le cas de **35**-[PF₆]₂, celles-ci sont de 2.111 et 2.116 Å, alors que dans le cas de **41**-[PF₆]₂, elles ne sont que de 2.100 et 2.109 Å. De ce fait, le champ des ligands au sein de ce dernier est plus fort. L'état excité ³MC se trouve alors plus haut en énergie. Ceci diminue la probabilité de peuplement de ce dernier et explique donc que la réaction de dissociation du macrocycle se fasse plus lentement.

Toutefois, afin d'accélérer les réactions photochimiques, nous avons changé les conditions expérimentales. Nous avons, essentiellement, changé la source lumineuse. Les irradiations ont été conduites, cette fois-ci, à l'aide d'une lampe au xénon d'une puissance de 1000 W. Comme attendu, les cinétiques de réaction sont largement augmentées. Le tableau ci-dessous récapitule les temps de demi-réaction de différents complexes dans les deux conditions d'irradiation.



L	$t_{1/2}$ [s]	
	250 W	1000 W
dmbp	40.0	1.8
32	770.2	36.3
m₃₇	3465.7	173.3

Figure 23 : Tableau récapitulatif des temps de demi-réaction en fonction des conditions expérimentales

Les temps de demi-réaction sont divisés par environ un facteur 20. Ceci ne change rien aux rendements quantiques, mais facilite énormément les mesures.

B.-Synthèse du pseudo-rotaxane.

Le pseudo-rotaxane **42²⁺** a été synthétisé par chauffage du complexe **2²⁺** en présence de 1,5 équivalent de **m₃₇** dans l'éthylène glycol pendant 3 heures à 140 °C. Le produit a été isolé sur colonne de silice avec un rendement de 91%.

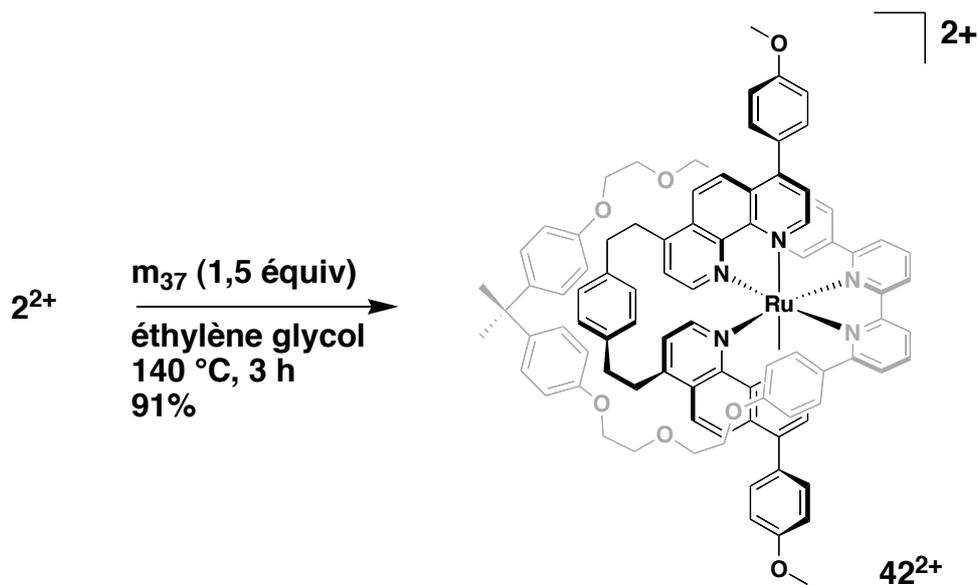


Figure 24 : Synthèse du pseudo-rotaxane 42^{2+} .

À ce stade de la synthèse, la question principale que nous nous posons est de savoir si le produit 42^{2+} n'est pas pollué par l'isomère *exo*. Pour cela, la spectroscopie $^1\text{H-RMN}$ est d'une grande utilité.

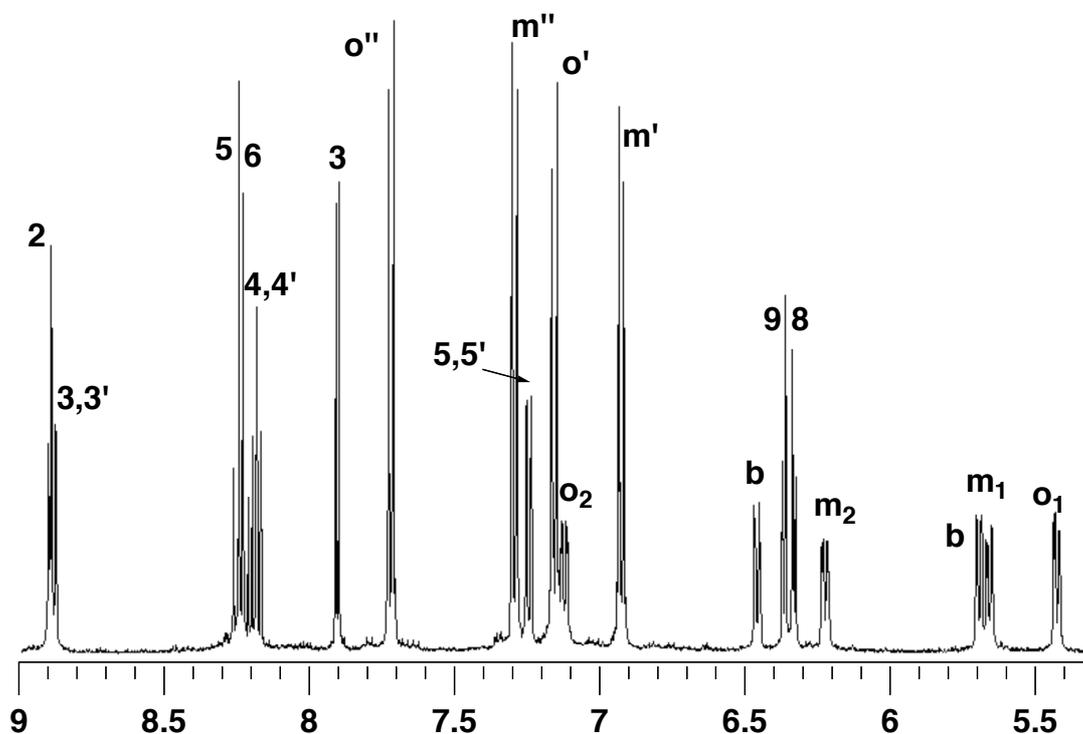


Figure 25 : Spectre $^1\text{H-RMN}$ de 42^{2+} .

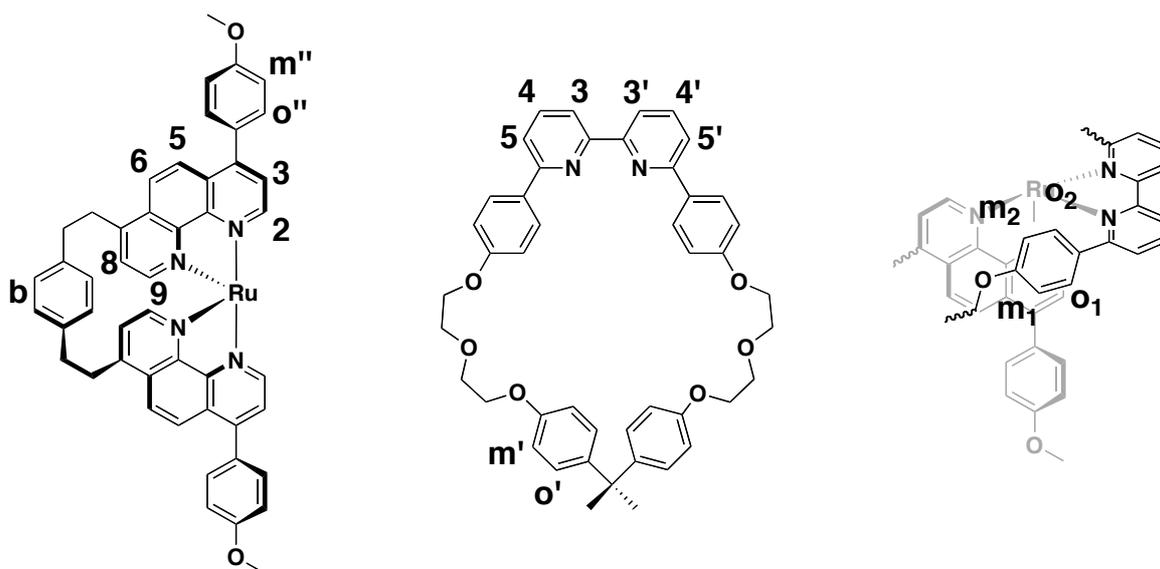


Figure 26 : Attribution des protons aromatiques de 42^{2+} .

Les signaux des protons portés par les anisyles de \mathbf{m}_{37} (m_1 , m_2 , o_1 , o_2) sont ici tous très bien résolus, caractérisant une rotation extrêmement lente. Le spectre 1D est caractéristique d'une espèce symétrique. Or, d'après les modèles CPK, il paraît très peu probable qu'un échange *endo*–*exo* puisse avoir lieu à température ambiante. Nous sommes donc en présence d'un seul isomère. Le spectre 2D ROESY nous apporte une information cruciale pour déterminer de quel isomère il s'agit. En effet, il est possible d'observer une tache de corrélation très claire entre les protons 5, 6 et m' . Cette interaction prouve, de manière claire, que nous sommes en présence de l'isomère *endo*.

Ces résultats très encourageants nous ont poussés vers la synthèse de rotaxane.

C.-Synthèse du rotaxane.

La synthèse du rotaxane est menée de la même façon que pour les précédents essais. Le pseudo-rotaxane phénolique (43^{2+}) est préparé en coordonnant, selon les conditions désormais bien établies, \mathbf{m}_{37} sur le complexe 12^{2+} . Malgré les quelques problèmes posés par ce produit lors de la purification, il a pu être obtenu avec un rendement de 82%.

La dernière étape dite de « bouchonnage » a lieu dans la DMF à 60 °C en présence de 10 équivalents de $\mathbf{24}$ et d'un excès de K_2CO_3 . Après purification, le rotaxane 44^{2+} est obtenu avec un rendement de 56%.

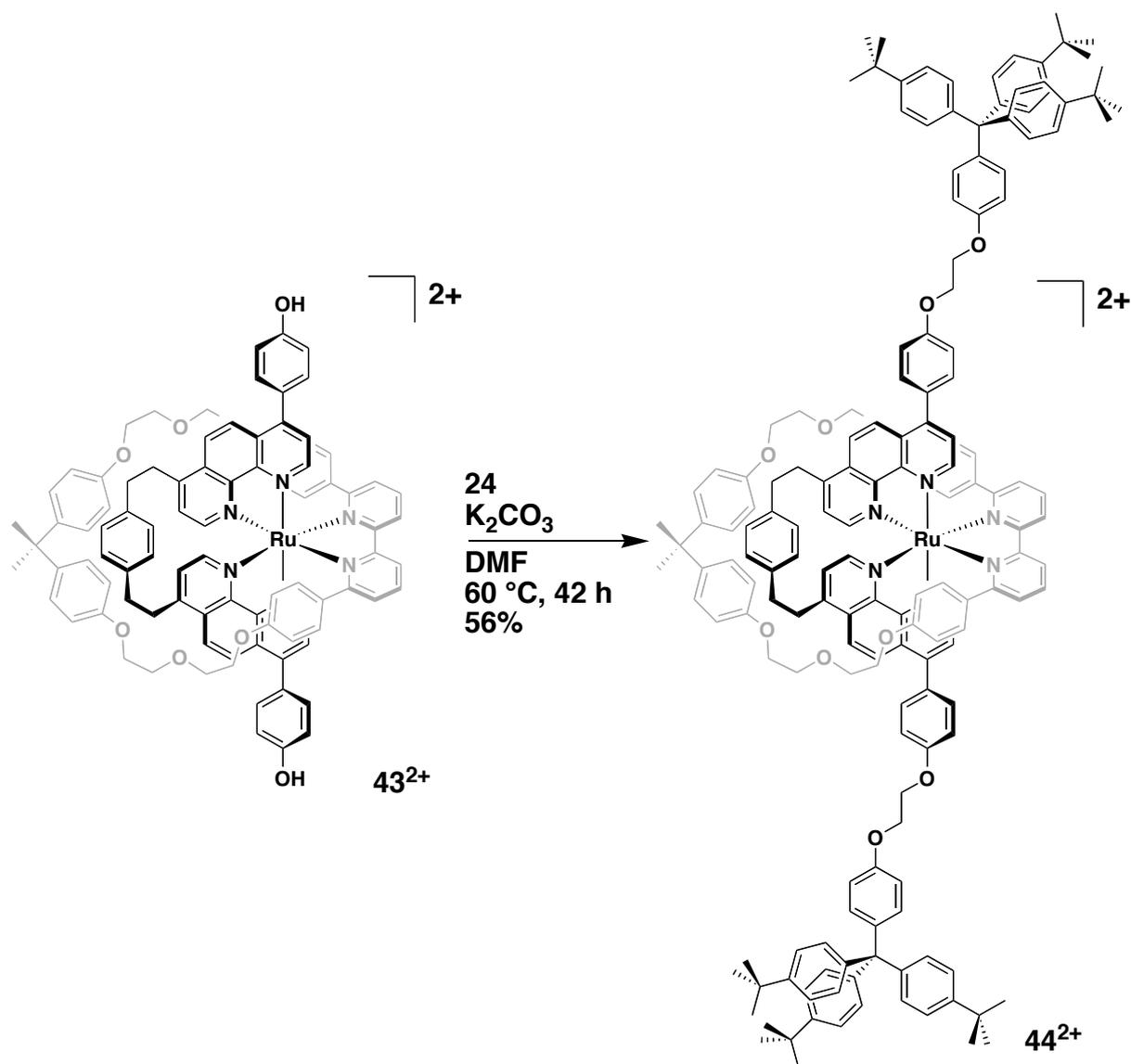


Figure 27 : Synthèse du rotaxane 44^{2+} .

Il est intéressant de remarquer que le spectre du rotaxane 44^{2+} , tout du moins dans la partie aromatique, correspond à la superposition des spectres de 42^{2+} et de **24**. Ceci montre que le phénomène de type « corde à sauter » observé pour le pseudo-rotaxane formé avec m_{41} , n'a pas lieu dans le cas présent, et que, par conséquent, il n'y a pas d'interconversion entre les isomères *endo* et *exo*.

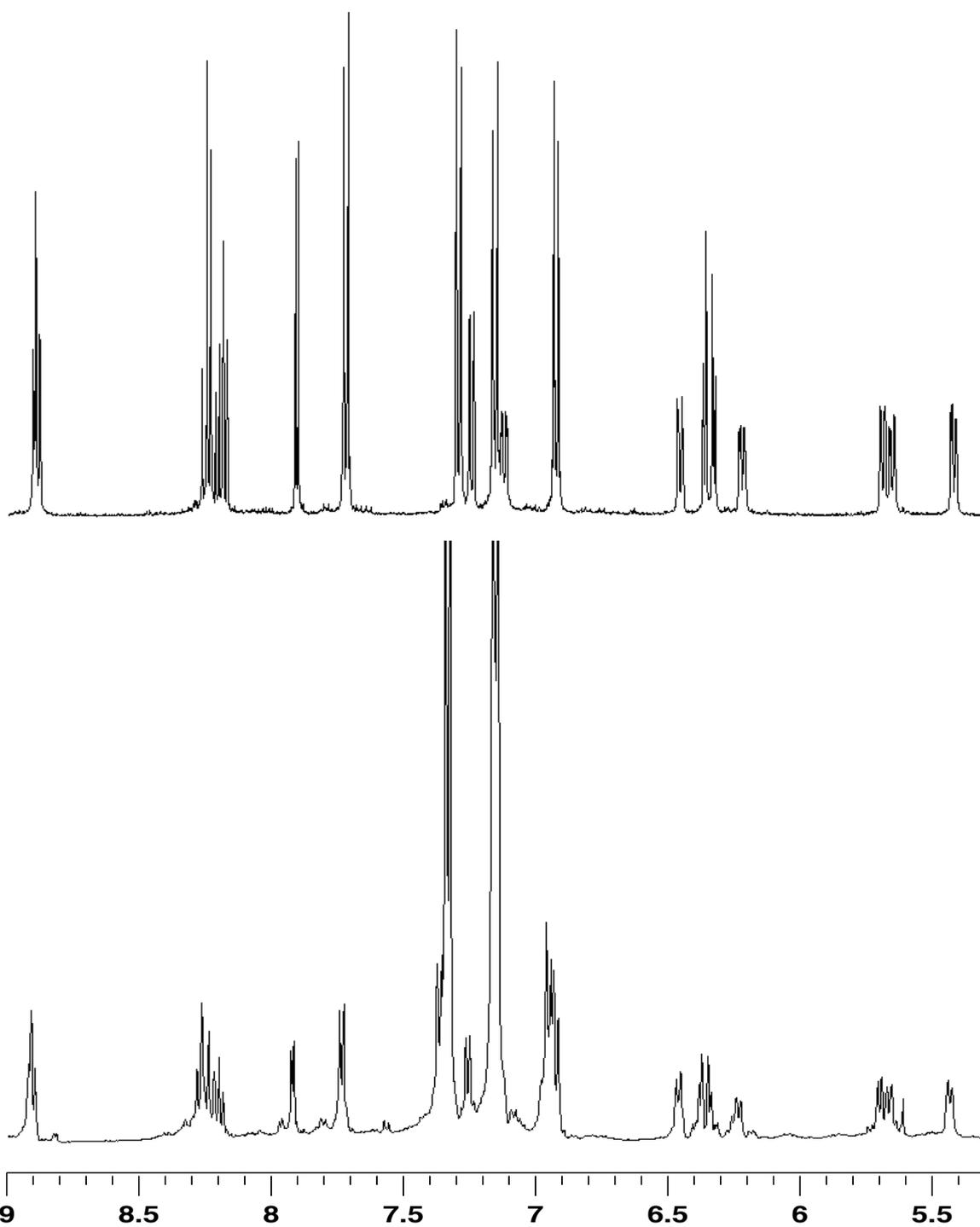


Figure 28 : Comparaison des spectres de 42^{2+} et 44^{2+} .

Après différents essais, nous avons finalement obtenu un rotaxane construit autour d'un complexe de ruthénium II trisdiimine. Il nous reste maintenant à confirmer que ce composé peut effectivement se comporter comme une machine moléculaire photoactive.

IV.-ETUDE DES MOUVEMENTS SUBMOLECULAIRES AU SEIN DU ROTAXANE.

Le rotaxane 44^{2+} a été synthétisé dans le dessein de pouvoir en faire bouger les différents constituants les uns par rapport aux autres sous l'influence d'un signal photonique. Nous avons donc exploré la photoréactivité du pseudorotaxane 42^{2+} d'une part, et du rotaxane 44^{2+} d'autre part. Classiquement, les irradiations sont menées dans l'acétonitrile, et c'est ce solvant qui agit comme ligand entrant une fois que le ligand bidentate est éjecté. Or, pour des raisons que nous cherchons encore à élucider, dans le cas des complexes 42^{2+} et 44^{2+} cette expérience s'est révélée infructueuse.

Nous avons donc cherché d'autres conditions expérimentales permettant de photoéjecter le macrocycle m_{37} . Ce problème avait déjà été rencontré au laboratoire par Pierre Mobian dans le cas d'un caténane photoactif⁸⁶. La solution apportée a été de remplacer le chélate expulsé par des ions chlorure. Nous avons, cependant, modifié les conditions expérimentales. Dans le cas du caténane, le solvant utilisé est le dichlorométhane. Parmi les différents solvants testés, le 1,2-dichloroéthane s'est avéré être le solvant idoine. De plus, afin d'éviter toute réaction secondaire, nous avons utilisé un filtre afin d'irradier l'échantillon à une longueur d'onde de 470 nm.

La réaction a été préalablement testée sur le complexe 42^{2+} .

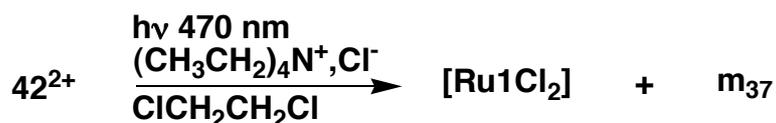


Figure 29 : Equation bilan de l'irradiation 42^{2+} .

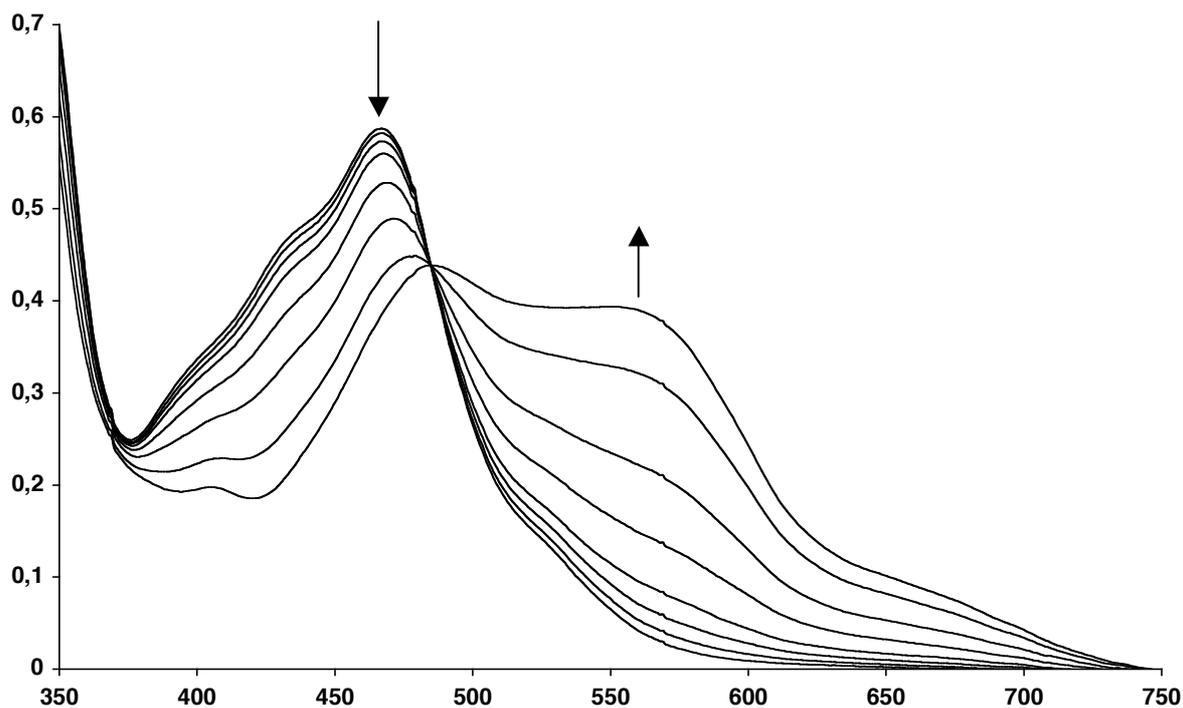


Figure 30 : Irradiation de 42^{2+} en présence d'ions chlorures suivie par UV-Visible.

La réaction est quantitative et sélective affichant un point isosbestique à 485 nm. Au bout de 40 minutes tout le produit a été transformé. Ces résultats nous ont encouragés à mener la même réaction sur le rotaxane 44^{2+} .

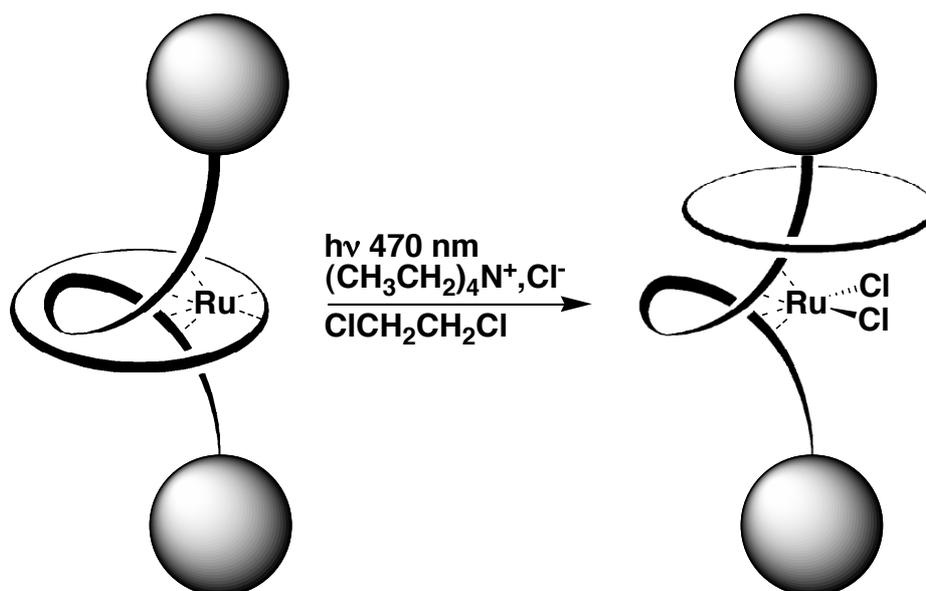


Figure 31 : Schéma de la photoéjection de m_{37} au sein du rotaxane.

Comme dans le cas du pseudorotaxane, la réaction s'est déroulée de façon sélective.

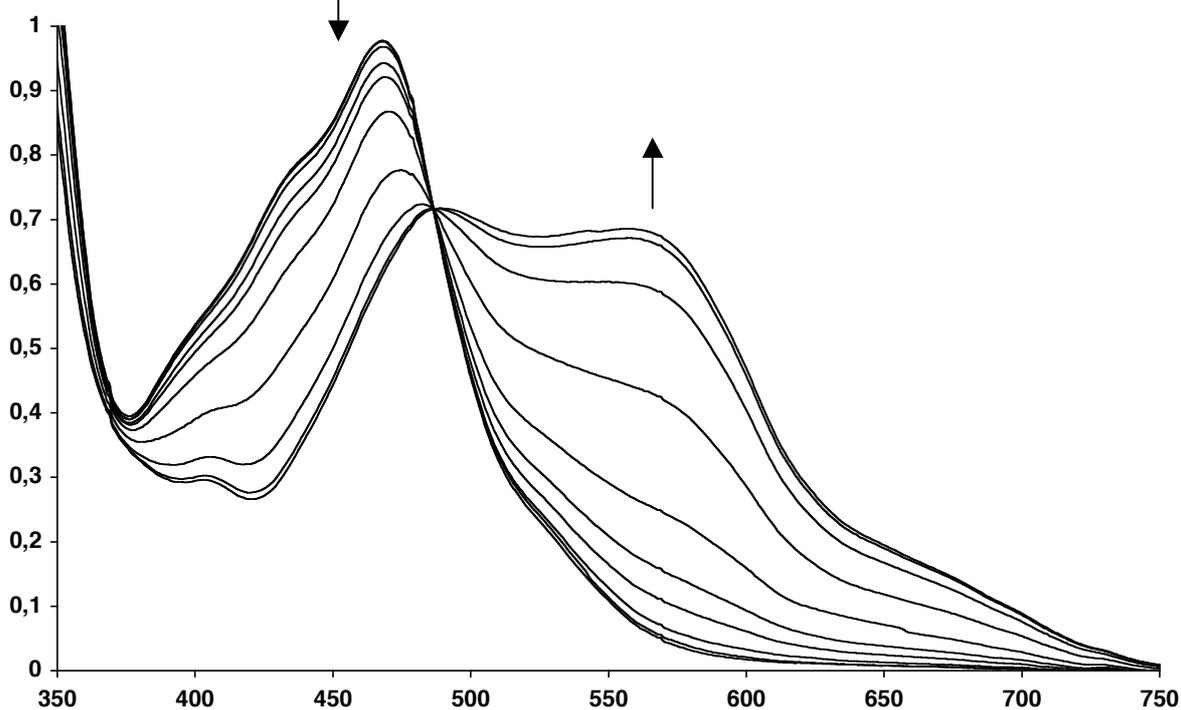


Figure 30 : Irradiation de 44^{2+} en présence d'ions chlorures suivie par UV-Visible.

Au bout de 2 heures, la réaction est achevée. Celle-ci est également quantitative et sélective. Nous observons de nouveau un point isosbestique à 486 nm. Le produit de cette réaction a été analysé par chromatographie sur couche mince, et l'on n'a observé la présence que d'un seul produit violet, correspondant au complexe de ruthénium bischlorure. Aucune trace du macrocycle m_{37} n'a été observée.

Des études sont, à ce jour, encore en cours, notamment le suivi par $^1\text{H-RMN}$ des réactions photochimiques et également la recoordination thermique du macrocycle.

V.-CONCLUSION.

Un rotaxane a été construit autour d'un complexe de ruthénium tris-diimine. Celui-ci n'est pas le premier de cette famille. C'est, néanmoins, le premier à ne pas être pollué par l'isomère *exo*, où le macrocycle n'entoure pas l'axe. Ceci est le fruit d'une conception rationnelle du macrocycle utilisé.

De plus, les études préliminaires semblent confirmer le fait que ce rotaxane se comporte comme une machine moléculaire photoactive. Ces résultats nous ont encouragés à entreprendre la synthèse d'un macrocycle à deux sites de coordination afin d'induire un mouvement de rotation au sein du rotaxane.

VERS DES MOUVEMENTS DE ROTATION PHOTODECLENCHES.

Ayant construit un rotaxane photoactif basé sur un complexe de ruthénium, nous nous sommes engagés dans la construction d'un système à deux stations. Il serait ainsi possible de passer d'un état parfaitement défini, à un autre. Au sein des rotaxanes, deux types de mouvements sont généralement observés :

- la translation, pour laquelle l'anneau se déplace le long de l'axe^{16, 18, 42},
- la rotation, pour laquelle l'anneau effectue un demi-tour sur lui-même avant de se resolidariser à l'axe⁸⁷.

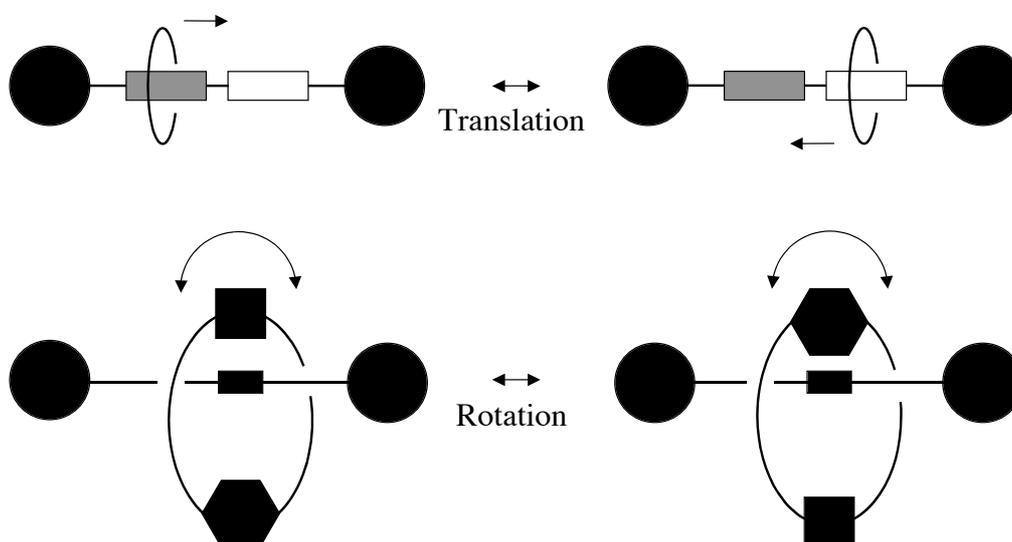


Figure 1 : Mouvements submoléculaires au sein de rotaxanes.

Dans notre cas, l'approche rotationnelle a été retenue. En effet, il est possible d'imaginer deux ligands différents qui s'échangeraient, sur un complexe de ruthénium, sous l'effet d'un stimulus extérieur.

Le système idéal serait un système dans lequel on puisse passer d'un état E1 où un ligand L1 est coordonné au ruthénium, à un état E2 où un ligand L2 est coordonné, sous l'action d'un stimulus externe. Il est indispensable que la réaction inverse soit également possible. La source d'énergie la plus ambitieuse, pour ce genre de systèmes, est la lumière. Ainsi, un système idéal passerait de E1 à E2 sous irradiation à une longueur d'onde donnée et de E2 à E1 à une autre longueur d'onde. Dans la perspective d'une application pratique, il serait souhaitable que ces processus soient les plus efficaces possible.

Au laboratoire, Yoshio Furusho a poursuivi des recherches dans cette voie. Son intérêt s'est porté sur des ligands de type bis-benzonitrile^{71, 72}.

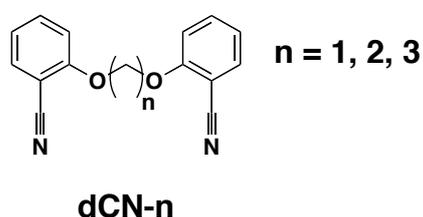


Figure 2 : Structure des ligands bis-benzonitrile.

Il a montré qu'il était possible de remplacer photochimiquement un ligand de type chélate diimine encombrée (6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine, 3,3'-diméthyl-2,2'-bipyridine, 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine, 2,2'-biquinoline, 2,2'-biisoquinoline), par un autre chélate dCN-n, et que, par voie thermique, le retour à l'état initial se fait de façon presque quantitative.

Cependant, l'intégration de ces motifs au sein d'un macrocycle, en vue de la construction d'un rotaxane, n'est pas très aisée d'un point de vue synthétique.

Suite à des résultats non publiés, obtenus au laboratoire par Sylvestre Bonnet, notre intérêt s'est porté sur des ligands de type thioether.

I.-ESSAIS PRELIMINAIRES.

Les ligands qui ont attiré notre attention sont des molécules de type α,ω -bis(phenylthio)alcane. Nous avons effectué différents essais de complexation et de photolabilisation en faisant varier la longueur de l'alcane pontant.

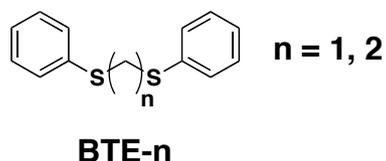


Figure 3 : Structure des ligands bis-thioéther.

A.-Synthèse des complexes modèles.

Les complexes modèles, de formule générale $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{BTE-n}]^{2+}$, ont été synthétisés en chauffant une suspension de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, et 1.5 équivalent de ligand dans l'éthylène glycol à 140 °C pendant 2 heures. Une précipitation du complexe dans l'éther permet d'enlever l'excès de ligand en fin de réaction. Les complexes sont ainsi obtenus de façon quantitative.

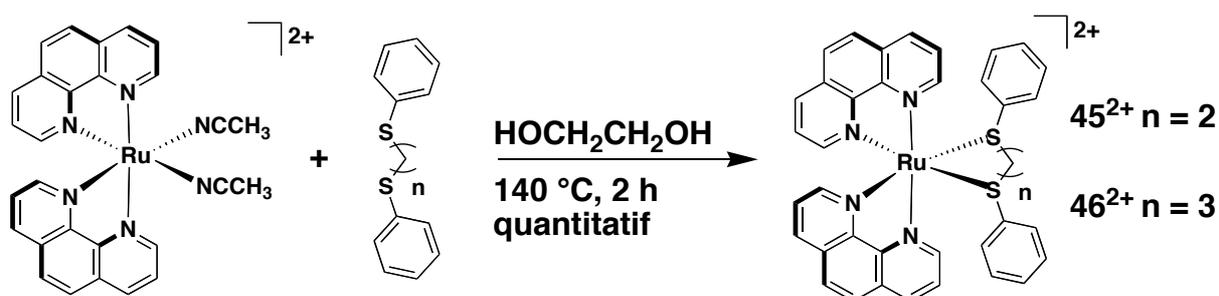


Figure 4 : Synthèse des complexes modèles.

Des monocristaux des complexes **45**- $[\text{PF}_6]_2$ et **46**- $[\text{PF}_6]_2$ ont été obtenus et leur structure a été déterminée.

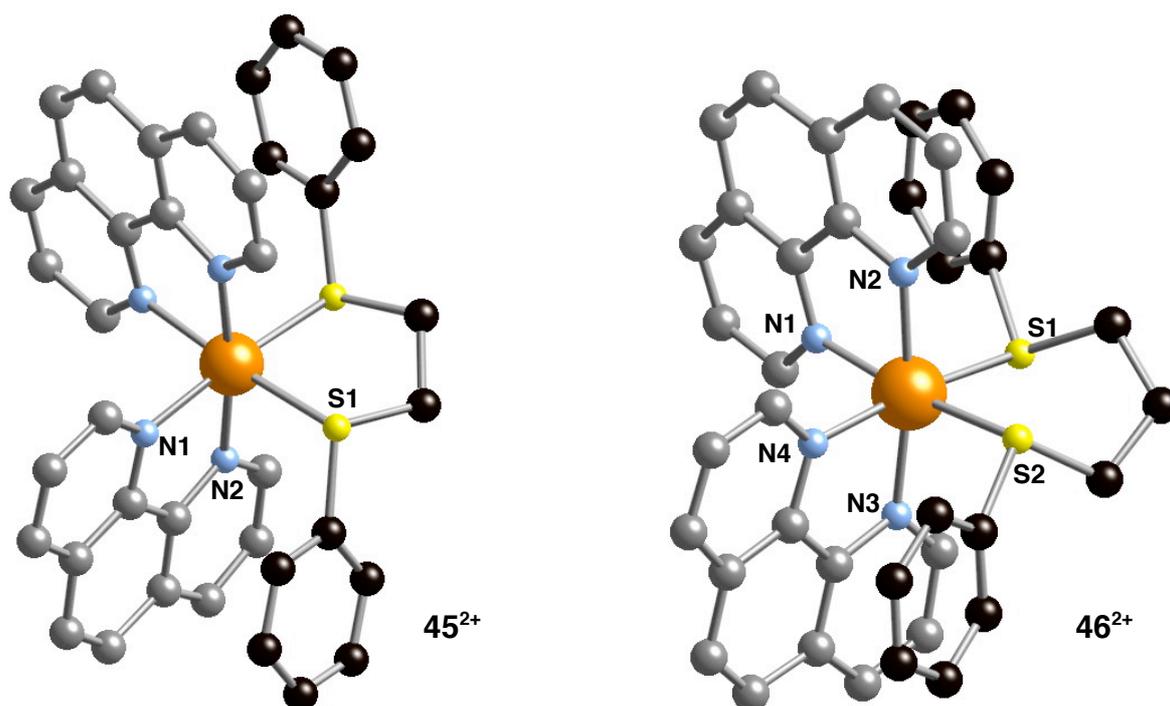


Figure 5 : Structure cristallographique des complexes modèles.

Sur cette représentation, les atomes de carbones des unités phénanthroline sont grisés dans un souci de clarté. Il est intéressant de remarquer que la réaction de coordination des bis-thioethers est énantiospécifique. En effet, les atomes de soufre, une fois coordonnés au ruthénium, deviennent chiraux. Cependant, parmi les trois paires d'énantiomères possibles, une seule est observée (Δ , S, S et Λ , R, R). Ceci est probablement dû au fait que cette configuration permet une interaction π - π entre les phénanthrolines et les phényles du ligand soufré.

longueurs de liaisons [\AA]		
liaison	45-[PF ₆] ₂	46-[PF ₆] ₂
Ru-N ₁	2.078	2.072
Ru-N ₂	2.085	2.074
Ru-N ₃	-	2.086
Ru-N ₄	-	2.079
Ru-S ₁	2.357	2.367
Ru-S ₂	-	2.363

Figure 6 : Tableau récapitulant les longueurs de liaisons.

Le complexe **45**-[PF₆]₂ possède, à l'état solide, un axe de symétrie C₂ colinéaire à la bissectrice de l'angle S1-Ru-S2. Les longueurs de liaison Ru-S sont cohérentes avec celles des complexes comparables bien que les exemples de ce type soient rares dans la littérature⁸⁸. On peut cependant remarquer qu'elles sont supérieures dans le cas du complexe **46**-[PF₆]₂. Du fait du pont propylène entre les deux sulfures, l'angle S1-Ru-S2 est plus grand pour le complexe **46**-[PF₆]₂ (88.022 °) que dans le cas du complexe **45**-[PF₆]₂ (85.279 °). Ceci rapproche les phényles des phénanthrolines et ce faisant éloigne les sulfures du ruthénium.

B.-Etude de la photoréactivité des complexes modèles.

La photoéjection des ligands thioéther a été menée à l'aide d'une lampe au xénon d'une puissance de 1000 W, dans le 1,2-dichloroéthane en présence d'un large excès de chlorure de tétraéthylammonium.

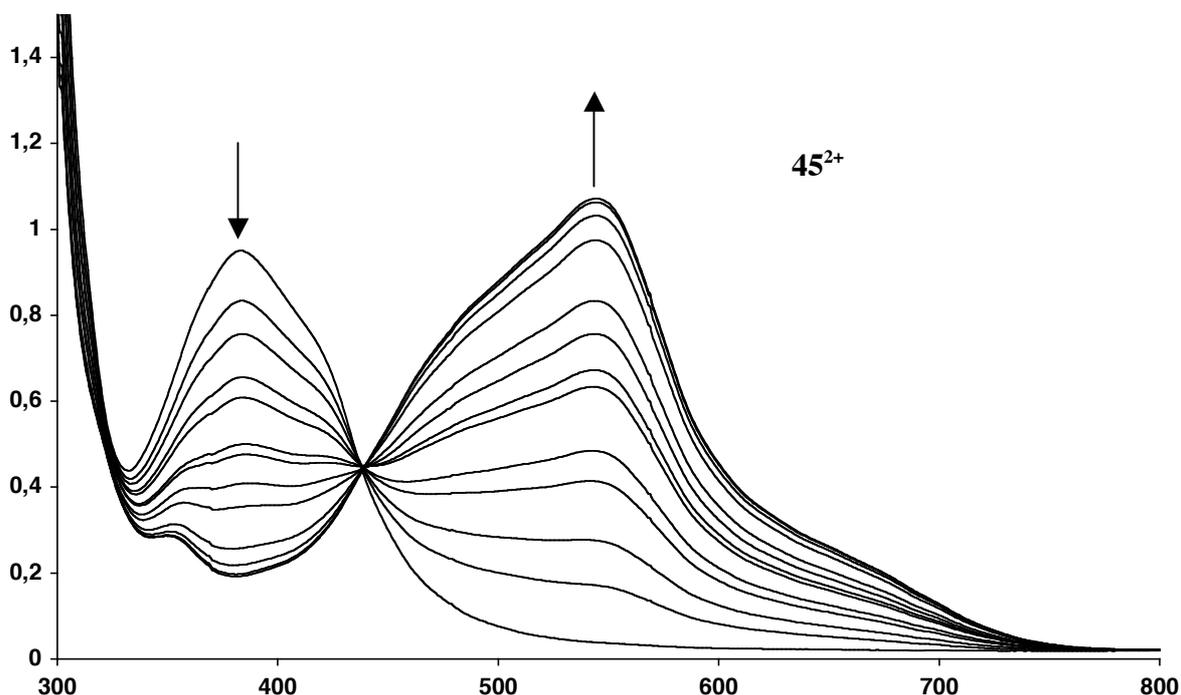
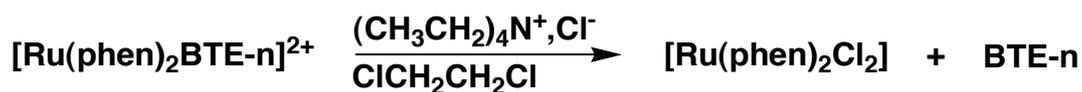


Figure 7 : Suivi UV-Visible de l'irradiation de **45**²⁺ en présence d'ions chlorures.

La photoexpulsion du ligand BTE-2 s'effectue de manière sélective et rapide. On peut observer un point isosbétique à 438 nm. Dans ces conditions d'irradiation, la réaction

est finie au bout de 30 secondes. Dans le cas du complexe 46^{2+} , la réaction est encore plus rapide.

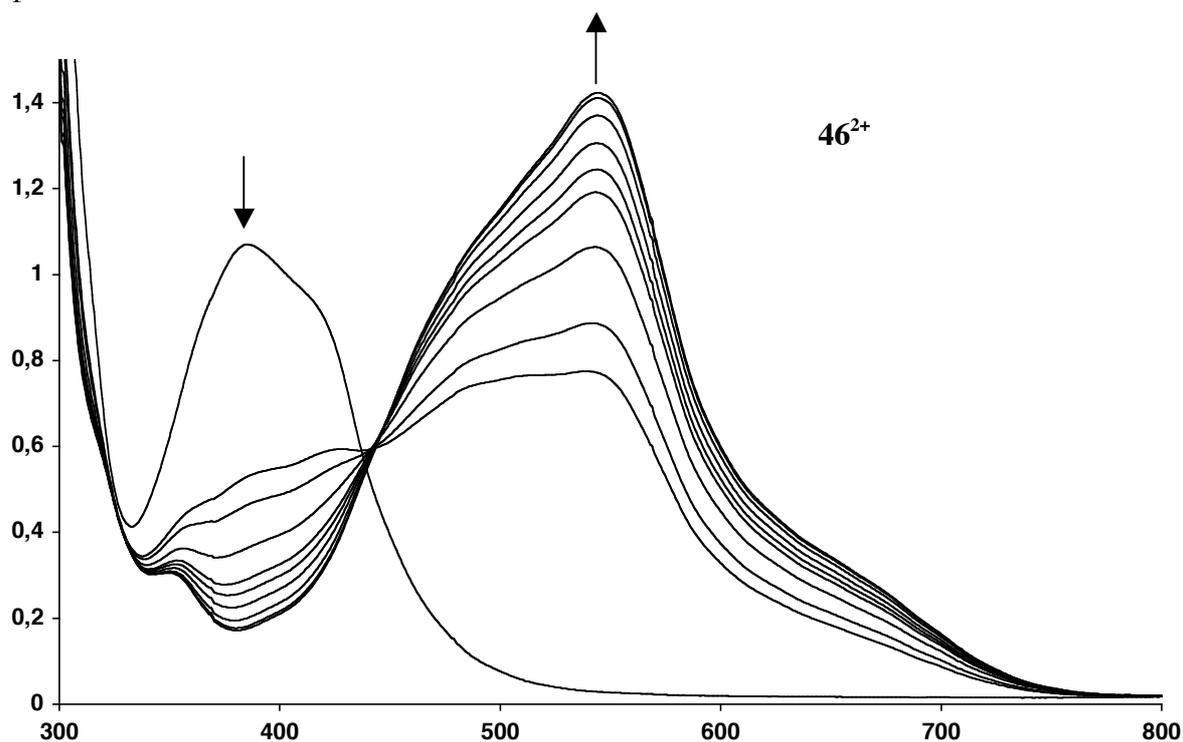


Figure 8 : Suivi UV-Visible de l'irradiation de 46^{2+} en présence d'ions chlorures.

Au bout de 12 secondes, dans les mêmes conditions d'irradiation, la réaction est totalement terminée. L'écart de temps entre les deux premières courbes est de une seconde. À l'exception de la première courbe, un point isosbestique apparaît à 445 nm.

C.-Etude de l'échange de ligands.

Afin de construire une machine moléculaire photoactive, plusieurs conditions doivent être remplies. Dans notre cas, il est nécessaire de pouvoir remplacer un ligand par un autre sous irradiation lumineuse. Or, nous savons qu'une bipyridine encombrée ne peut être coordonnée au ruthénium à température ambiante. Nous avons donc exploré la réaction de remplacement thermique du ligand BTE-3 par le ligand **32** dans le cas du complexe 46^{2+} .

Nous avons, en premier lieu, testé la réaction d'échange dans des conditions douces. Ceci implique, néanmoins, le chauffage à 140 °C dans l'éthylène glycol d'une suspension de 46^{2+} et de 10 équivalents du ligand **32** durant 2 heures. Or, à 140 °C on n'observe aucune

réaction. Ceci est certainement dû à la très faible solubilité du ligand **32** dans l'éthylène glycol, même à cette température. Nous avons donc opté pour des conditions réactionnelles un peu plus drastiques. Cette fois-ci, c'est dans l'éthylène glycol à reflux (196 °C) qu'a été menée la réaction. Au bout de 2 heures, le complexe **46**²⁺ de départ est entièrement converti en **35**²⁺.

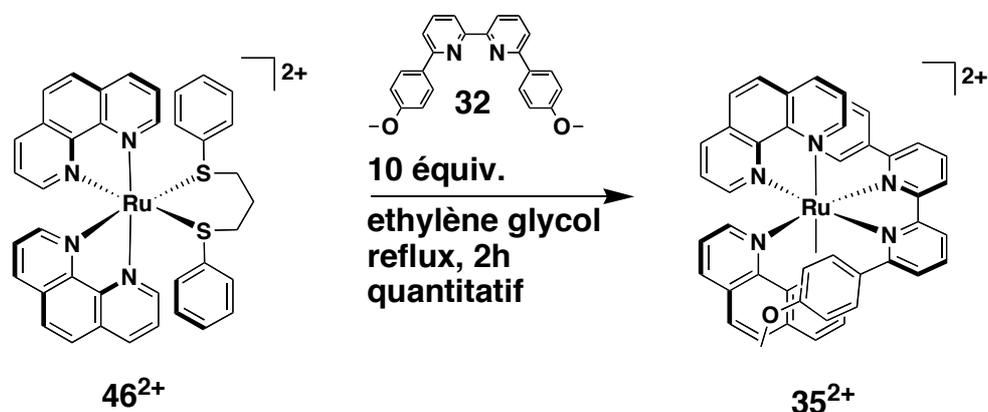


Figure 9 : Echange de ligands par voie thermique.

Nous avons tenté de réaliser la réaction retour par voie photochimique. Or, parmi toutes les conditions d'irradiation essayées, aucune n'a permis d'aboutir à un échange effectif de ligands. Les irradiations ont été testées à différentes concentrations de ligand rentrant. Cependant, l'échec de cette réaction modèle n'est que relatif, car au sein d'une molécule où les différents composants sont maintenus ensemble par un lien mécanique, les concentrations relatives apparentes de ligand et de complexe sont incomparablement plus élevées.

Toutefois, une voie alternative pour passer de l'état S-coordiné à l'état N-coordiné réside dans le passage par un intermédiaire où l'anneau serait décoordiné. Étant donné qu'il est possible de remplacer les deux ligands en question par des ions chlorures, on peut alors proposer le chemin réactionnel illustré à la figure 10.

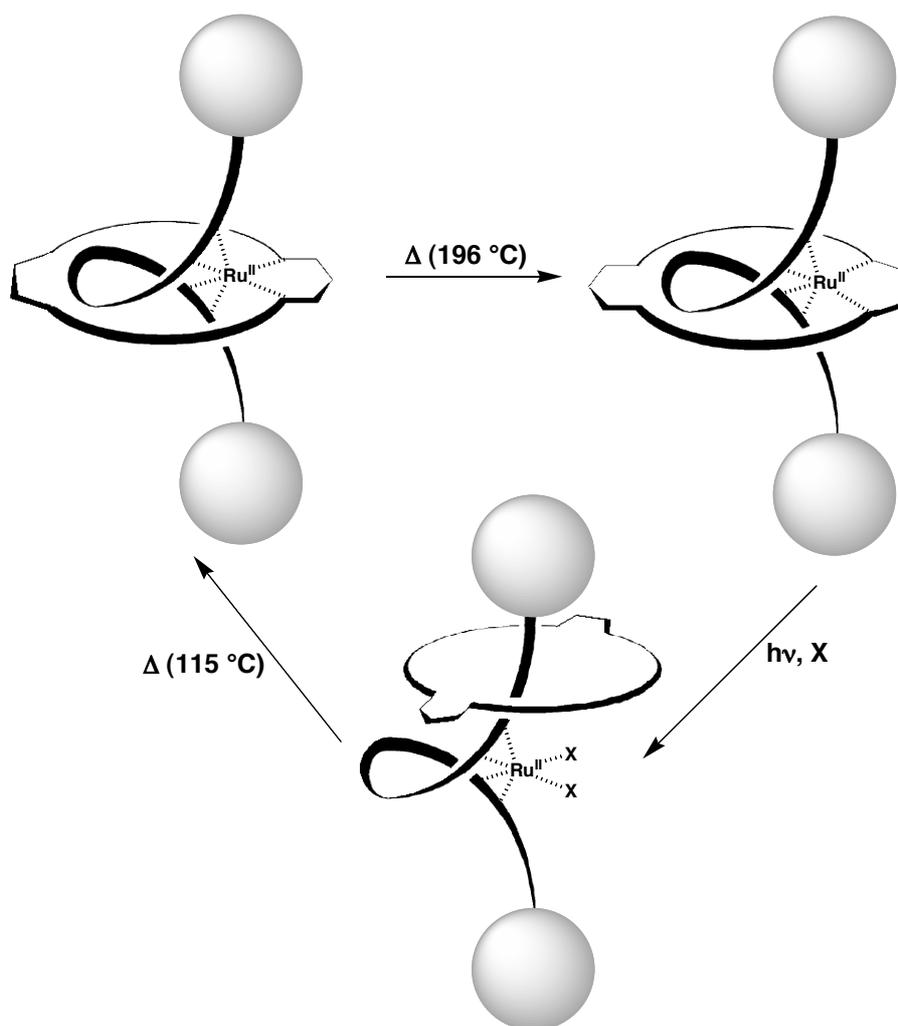


Figure 10 : Chemin réactionnel hypothétique pour la rotation de l'anneau.

II.-CONCEPTION ET SYNTHÈSE D'UN MACROCYCLE DITOPIQUE.

A.-Conception du macrocycle.

Étant donné qu'un échange de ligands est possible entre la 6,6'-dianisyl-2,2'-bipyridine et le 1,3-bis(phénylthio)propane, nous avons décidé de construire un macrocycle intégrant ces deux sites de coordination. Il paraît alors raisonnable d'espérer observer un mouvement de rotation d'un tel anneau, une fois ce dernier incorporé au sein d'un rotaxane.

Nous avons vu précédemment que certains facteurs structuraux sont d'une importance cruciale en vue de l'obtention d'une molécule de topologie de type rotaxane. La rigidité de l'anneau, évitant l'isomère *exo*, est assurée par le fragment 6,6'-dianisyl-2,2'-bipyridine. La taille de l'anneau est également un paramètre clé. Nous avons pu déterminer qu'un macrocycle à 37 atomes convient parfaitement à la taille des bouchons employés. Prenant en compte ces différents paramètres, la molécule cible a pu être précisément définie.

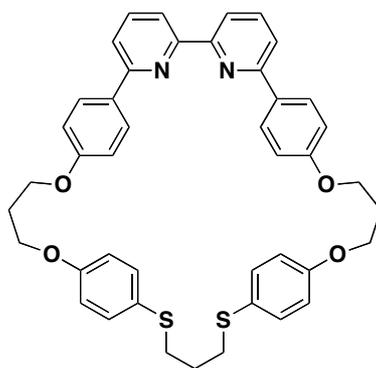


Figure 11 : Structure de mS_{37} .

Nous avons baptisé cette molécule « mS_{37} », car c'est un macrocycle contenant un ligand bisthioéther, et comprenant 37 atomes dans sa couronne intérieure. La synthèse de ce macrocycle utilise le fragment **40**, commun à la synthèse de m_{37} . L'autre moitié du macrocycle est construite à partir du 4-hydroxy-thiophénol. Afin d'obtenir les 37 atomes nécessaires, un fragment de type propylène glycol a été choisi pour lier les deux unités chélatantes.

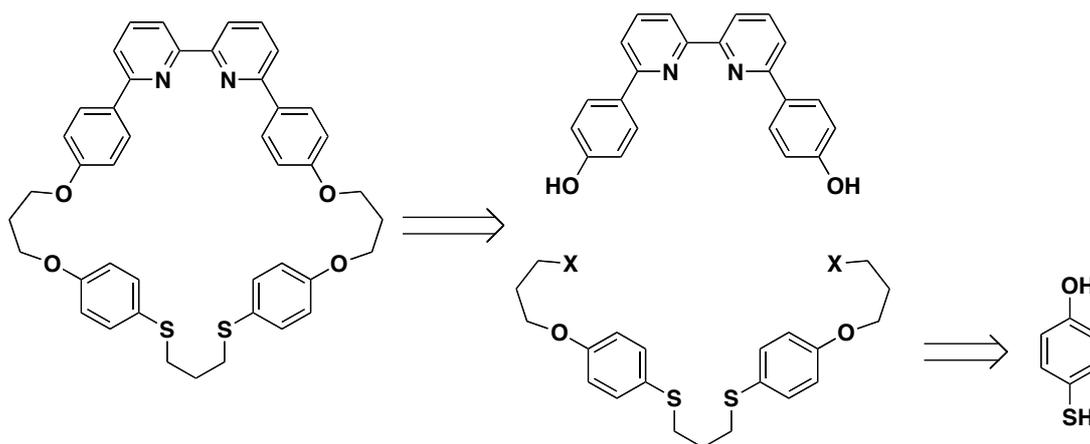


Figure 12 : Schéma rétrosynthétique de mS_{37} .

B.-Synthèse de mS₃₇.

La première étape de la synthèse est la préparation du dérivé hydroxylé du ligand BTE-3. Du fait de la différence de basicité entre les fonctions phénol (pKa≈10) et thiophénol (pKa≈7), cette réaction peut être réalisée sans protection préalable⁸⁹. La triéthylamine a été choisie comme base pour réaliser la condensation entre le 1,3-diiodopropane et le 4-hydroxythiophénol.

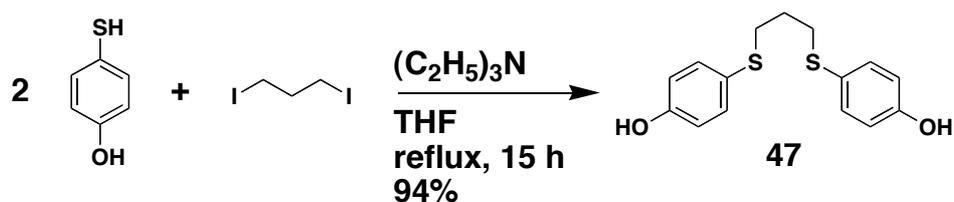


Figure 13 : Synthèse du 1,3-(4-hydroxyphénylthio)propane.

Le produit **47** est obtenu, après purification sur colonne de silice, avec un rendement de 94%. Ce composé subit ensuite une double condensation de Williamson avec le 3-bromopropan-1-ol.

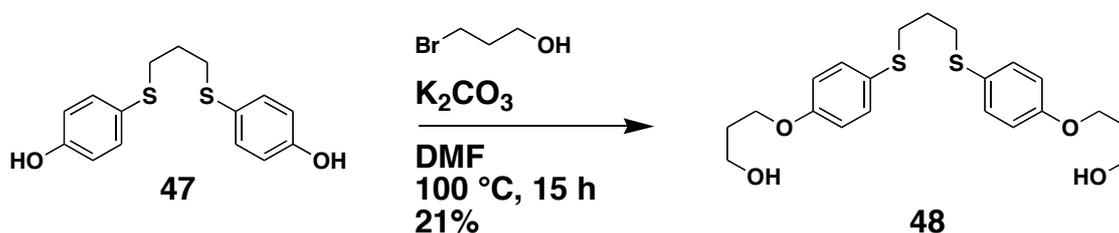


Figure 14 : Synthèse du composé **48**.

Les fonctions alcools du produit **48** sont ensuite transformées en bromures afin de réaliser la cyclisation. Cette transformation se fait *via* le dérivé dimésylique. Celui-ci n'est pas isolé et la réaction de bromation est menée sans purification préalable.

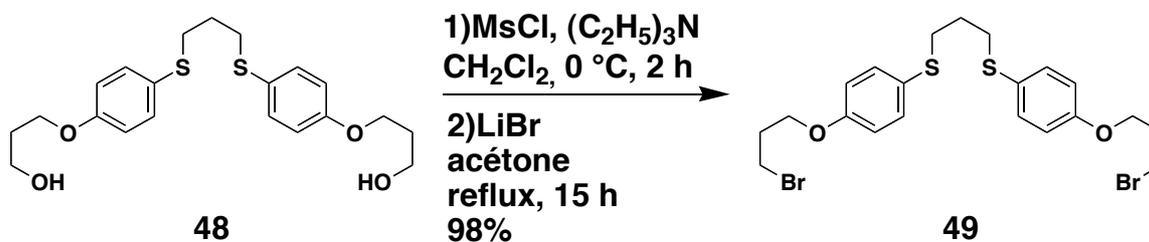


Figure 15 : Synthèse du composé **49**.

Le dibromure **49** est isolé avec un rendement 98%. La dernière étape, la cyclisation, a été menée de la même façon que pour les précédents macrocycles. Un mélange équimolaire de **49** et de **40** est ajouté goutte-à-goutte à une suspension de Cs_2CO_3 dans la DMF à 60 °C.

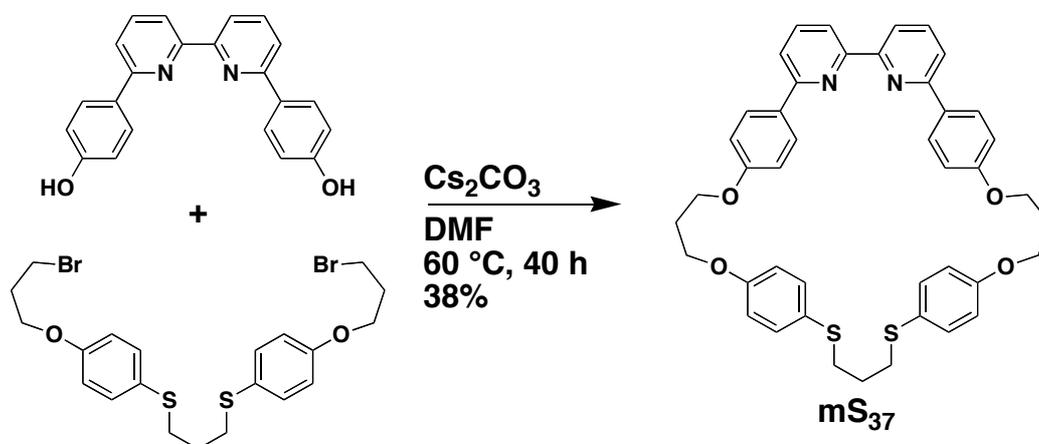


Figure 16 : Cyclisation de **mS₃₇**.

Après traitement, le produit est recristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ pour aboutir au macrocycle **mS₃₇** avec un rendement de 38%. Ce rendement est relativement bon si l'on considère le fait que les deux fragments utilisés lors de la cyclisation, malgré le dessin tendancieux, sont tout à fait linéaires.

Des monocristaux de **mS₃₇** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de **mS₃₇** dans le dichlorométhane. La structure cristallographique a pu être déterminée. Malgré la tension du macrocycle, le fragment bipyridinique adopte une conformation transoïde, avec un angle dièdre entre les deux pyridines de 165.372 °.

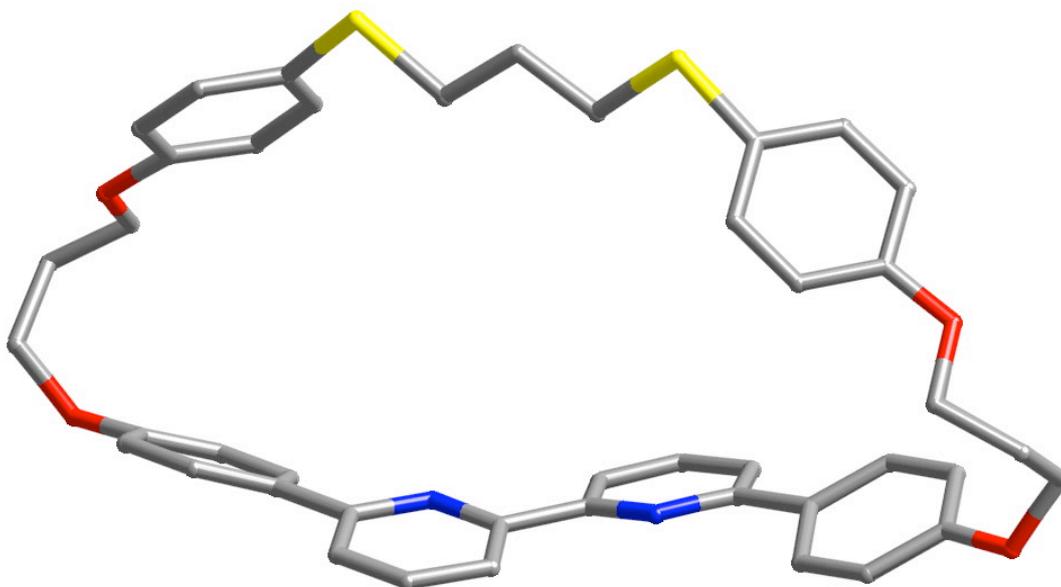


Figure 17 : Structure cristallographique de **mS₃₇**.

La chimie de coordination de ce macrocycle a été d'abord étudiée sur le complexe modèle $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$.

III.-ETUDE DE LA COORDINATION DE **mS₃₇ AVEC LE RUTHENIUM.**

Selon les travaux de Meyer *et al.*⁹⁰ les ligands de type bis(phénylthio)alcane se coordinent au ruthénium aisément à 80 °C. En revanche, le ligand **32** ne complexe le ruthénium qu'à des températures supérieures à 140 °C. De plus, nous avons montré précédemment qu'il était possible de remplacer, thermiquement, le ligand BTE-3 par le ligand **32**. Nous avons donc tenté de coordiner le macrocycle **mS₃₇**, sélectivement par le site soufré en chauffant à 115 °C pendant 2 heures, une suspension de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ et de **mS₃₇** dans l'éthylène glycol.

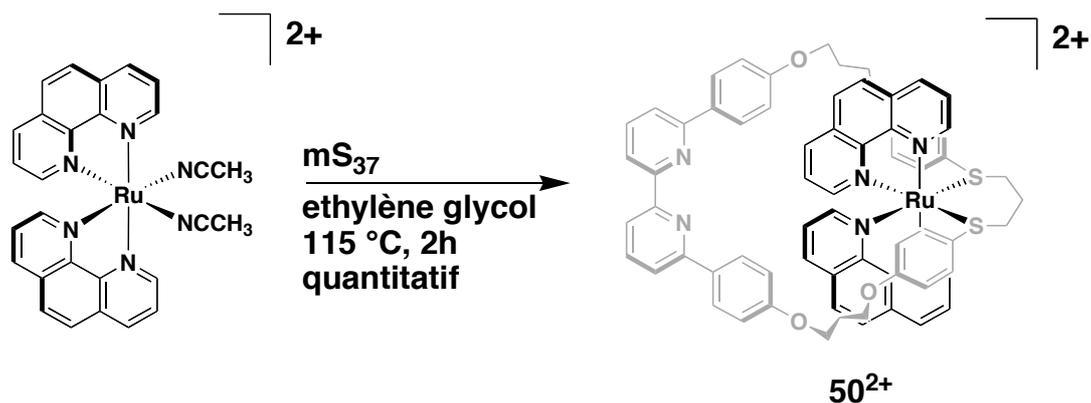


Figure 18 : S-coordination de mS_{37} sur un complexe modèle.

Des monocristaux de $50\text{-[PF}_6\text{]}_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution du complexe dans l'acétone, dans du toluène. Malheureusement, la qualité des cristaux n'était pas assez bonne pour pouvoir affiner la structure. Néanmoins, les données étaient suffisantes pour pouvoir déterminer la géométrie de la molécule.

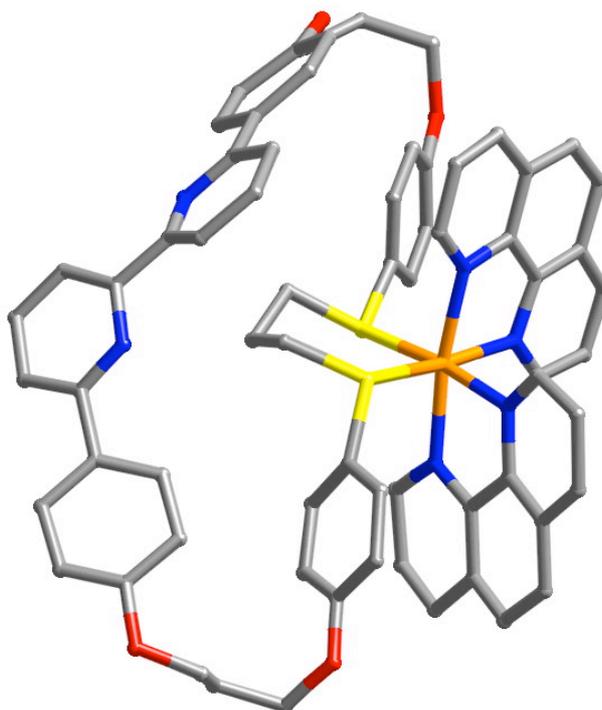


Figure 19 : Structure cristallographique du complexe $50\text{-[PF}_6\text{]}_2$.

Il est clairement visible sur cette structure que le macrocycle se coordine dans un mode que l'on pourrait qualifier d'*exo*. Il paraît donc impensable d'essayer de construire un rotaxane en passant par un intermédiaire de synthèse où le macrocycle serait coordonné par les sulfures. Cependant, il a été démontré dans le chapitre précédent, que la coordination du fragment 6,6'-dianisyl-2,2'-bipyridine, inscrit dans un macrocycle, conduit à l'isomère *endo*.

Nous avons donc tenté de coordonner le fragment bipyridinique de **mS₃₇** au ruthénium. Nous nous sommes donc placés dans les conditions réactionnelles pour lesquelles le remplacement du ligand BTE-3 par le ligand **32** a été réalisé. Nous avons donc chauffé une suspension du complexe **50²⁺** dans l'éthylène glycol à reflux pendant 2 heures, mais le complexe **50²⁺** n'a pas subi l'isomérisation de liaison escomptée, et le produit de départ est récupéré intact. D'autres conditions réactionnelles ont été explorées, mais aucune ne s'est révélée productive.

IV.-CONCLUSION.

Les propriétés de photoexpulsion de ligands thioéthers sur de nouveaux complexes de ruthénium ont été étudiées. Les ligands de type bis(phénylthio)alcane se sont révélés être de très bon ligands partants sous irradiation lumineuse. L'intégration d'un fragment bis(phénylthio)propane au sein d'un macrocycle ditopique comprenant également un chélate de type 2,2'-bipyridine a été réalisée. Malheureusement, la coordination du macrocycle sur un complexe modèle de ruthénium ne s'est pas déroulée comme les essais préliminaires pouvaient le laisser présager. De ce fait, la réalisation d'un rotaxane présentant un mouvement de rotation photoinduit n'a pu être achevée. De nouveaux ligands, basés sur des sulfoxydes, pourraient servir d'alternative à la construction de machines moléculaires photoactives.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble du travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le domaine des « machines moléculaires ». Le projet consiste à construire un rotaxane autour d'un complexe de ruthénium (II), ceci dans le but d'utiliser la lumière comme source d'énergie pour mettre en mouvement les différents constituants de cette molécule.

Dans la première partie de ce manuscrit, est décrite la synthèse du premier rotaxane construit autour d'un métal octaédrique. Celle-ci est rendue possible grâce à l'utilisation d'un ligand bis-chélatant qui se coordine au ruthénium (II) selon une géométrie axiale de symétrie C_2 . Un macrocycle contenant 35 atomes dans sa couronne intérieure sert de troisième ligand. Des phénomènes dynamiques complexes ont été mis en évidence au sein du pseudo-rotaxane. La structure cristallographique de ce dernier a pu être déterminée, révélant la géométrie du précurseur du premier rotaxane construit autour d'un complexe octaédrique. Toutefois, celle-ci a mis en évidence l'étroitesse de l'anneau à 35 atomes par rapport au complexe de ruthénium faisant office d'axe. La synthèse du rotaxane a été menée à terme. Cependant, le produit final n'a pu être obtenu séparément de son isomère *exo*, pour lequel l'axe est à l'extérieur de l'anneau.

Pour cette raison, la deuxième partie de ce travail est consacrée à la synthèse d'un anneau de plus grande taille. Cet anneau est constitué de 41 atomes. Un phénomène comparable à celui d'une « corde à sauter », de part et d'autre des groupements anisyles, a été observé pour le pseudo-rotaxane. De plus, la taille de l'anneau nous a obligés à utiliser de nouveaux « bouchons ». Ceux-ci sont des dimères des bouchons utilisés classiquement. Cependant, cette stratégie s'est révélée improductive.

Une analyse précise des paramètres contrôlant l'obtention de la topologie désirée nous a conduits, dans la troisième partie, à la conception et la synthèse d'un nouveau macrocycle. Celui-ci présente une directionnalité favorisant l'isomère *endo*. De plus, une attention particulière a été portée à la détermination de la taille idéale de l'anneau. Ce dernier contient 37 atomes. Ce macrocycle a permis la construction d'un rotaxane où seul l'isomère *endo* est présent, ce qui représente une amélioration synthétique majeure par rapport aux travaux antérieurs de notre groupe. De plus, des études préliminaires ont montré que cette molécule peut être mise en mouvement par la lumière.

Dans la quatrième et dernière partie, un macrocycle ditopique a été synthétisé. Celui-ci contient le même fragment bipyridinique que précédemment et, diamétralement opposé, un ligand de type 1,3-bis(phenylthio)propane. Suite à des essais préliminaires, les ligands de ce genre se sont avérés être très photolabiles. Le macrocycle a donc été construit afin de l'intégrer au sein d'un rotaxane, espérant ainsi obtenir un mouvement de rotation de l'anneau autour de l'axe sous irradiation lumineuse. Ce travail a également ouvert la voie à l'utilisation de nouveaux types de ligands au sein du laboratoire.

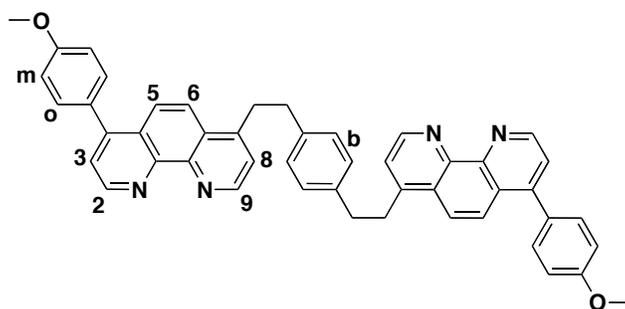
EXPERIMENTAL SECTION

General Methods:

Oxygen- or moisture-sensitive reactions were performed in oven-dried glassware attached to a vacuum line with Schlenk techniques. Dry solvents were distilled from suitable desiccants under argon. Ru(phen)₂(CH₃CN)₂(PF₆)₂,⁹¹ 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine⁹², Ru(dmsO)₄Cl₂⁹³, and 4-(tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl)phenol⁸⁴ were prepared according to literature procedures, and 4-anisyl-7-methyl-1,10-phenanthroline was kindly provided by Didier Pomeranc. All other chemicals were purchased from commercial sources and used without further purification. Column chromatography was carried out on silica gel 60 [Merck, 40–63 (fine) or 63–200 mesh]. Thin layer chromatography (TLC) was performed on glass plates coated with silica gel 60 F₂₅₄ (Merck). ¹H NMR spectra were recorded with either Bruker AVANCE 300 (300 MHz), Bruker AVANCE 400 (400 MHz), or Bruker AVANCE 500 (500 MHz) spectrometers with the deuterated solvent as the lock and residual solvent as the internal reference. The numbering schemes of the protons of the Ru-complexes and their precursors are indicated in Figure 1. Fast atom bombardment mass spectra (FAB-MS) were recorded in positive-ion mode using 3-nitrobenzyl alcohol as a matrix with a ZAB-HF spectrometer. Electron spray ionization mass spectra (ESI-MS) were recorded with Bruker MicroTOF instrument. UV/Vis spectra (absorption spectroscopy) were recorded with a Kontron Instruments UVIKON 860 spectrometer at room temperature. All solutions were degassed and then saturated with oxygen-free argon.

1: Diisopropylamine (0.1 mL) was dissolved in THF (2 mL) under argon. *n*-Butyllithium (1.2 M, 0.6 mL) was added at 0 °C, and the mixture was stirred at 0 °C for 1h. 4-anisyl-7-methyl-1,10-phenanthroline (0.200 g, 0.66 mmol) was dissolved in THF (5 mL) under argon and transferred via cannula at 0 °C to the freshly prepared LDA solution. The brown solution instantly turned dark green and was allowed to reach room temperature (1 h). α,α' Dibromo-*p*-xylene **7** (0.0879 g, 0.33 mmol) was dissolved under argon in THF (2.5 mL) and transferred *via*

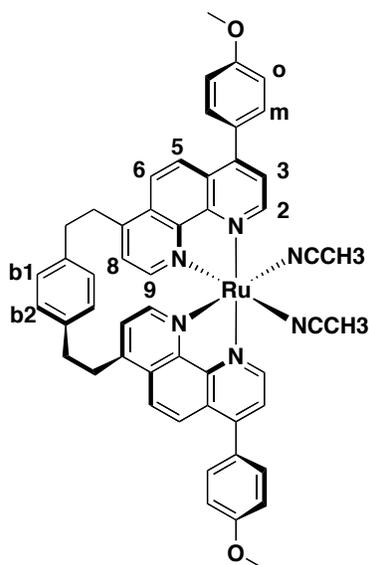
cannula to the reaction mixture at 0 °C. After reaction at room temperature overnight, 10 drops of ethanol were added, and the brown solution turned yellow. The solution was poured into water (100 mL), extracted with dichloromethane, and washed with brine. The combined organic phases were dried with magnesium sulfate, evaporated, and washed with hot toluene to remove trace amounts of starting material to afford **1** pure (0.204 g, 88%) as a pale brown solid. Mp > 250 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=3.06 (m, 4H, CH₂), 3.38 (m, 4H, CH₂), 3.90 (s, 6H, OCH₃), 7.07 (m, 8H, H_m, H_b), 7.38 (d, 2H, H₈, ³J=4.6 Hz), 7.47 (d, 4H, H_o, ³J=8.7 Hz), 7.54 (d, 2H, H₃, ³J=4.6 Hz) 7.97 (s, 4H, H₅, H₆), 9.07 (d, 2H, H₉, ³J=4.6 Hz), 9.18 (d, 2H, H₂, ³J=4.6 Hz). FAB MS: 703.4 (M + H)⁺.



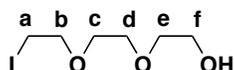
2-[PF₆]₂: **1** (0.100 g, 0.142 mmol) was dissolved in 1,2-dichloroethane (35 ml) under argon. [Ru(dms_o)₄Cl₂] was dissolved in 1,2-dichloroethane (35 ml) under argon. The two solutions were simultaneously added dropwise to refluxing 1,2-dichloroethane (1.5 L) at a rate of 5 ml/h, using special high dilution glassware and under vigorous stirring. After the addition, the dark violet mixture was refluxed for two additional hours and then the solvent rotary evaporated.

The crude product was then refluxed for 2 h under argon in acetonitrile/water (1/1; 20 mL). After the mixture was cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added and the acetonitrile was evaporated. The resulting precipitate was filtered under vacuum and chromatographed on silica. Elution with acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ (100:3:1) afforded **2-[PF₆]₂** (134 mg, 40 % overall including complexation) as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]acetone): δ=2.55 (s, 6 H; CH₃CN), 2.8-4 (m, 8 H; CH₂), 4.00 (s, 6 H; OCH₃), 6.28 (d, ³J=7.9 Hz, 2 H; H_{b2}), 6.68 (d, ³J=8.1 Hz, 2 H; H_{b1}), 7.13 (d, ³J=5.3 Hz, 2 H; H₉), 7.28 (d, ³J=5.1 Hz, 2 H; H₈), 7.34 (d, ³J=8.3 Hz, 4 H; H_m), 7.82 (d, ³J=8.5 Hz, 4 H; H_o), 8.18 (d, ³J=5.3 Hz, 2 H; H₃), 8.42 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₆), 8.51 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₅), 9.96 ppm (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₂); UV/Vis (CH₃CN, 5.0·10⁻⁵ M): λ_{max} (ε)=394.0 (1.6×10⁴), 436.0 (1.5×10⁴);

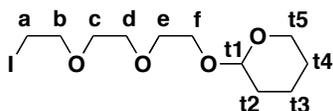
FAB MS m/z : 1031.3 ($[\text{RuL}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)^+$), 844.3 ($[\text{RuL}(\text{CH}_3\text{CN})+\text{e}]^+$), 494.6 ($[\text{RuL}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6-\text{e}^-)^{2+}$).



3: The 2-[2-(2-chloroethoxy)-ethoxy]-ethanol (3 g, 17.76 mmol) was dissolved in 170 mL of acetone. Some sodium iodide was added (13.3 g, 88 mmol). The mixture was refluxed over night. The acetone was evaporated, and the crude was taken with CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layer was evaporated and a yellow oil was obtained (4.1 g, yield 93 %). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta=3.82\text{-}3.61$ (m, 10 H, $\text{H}_{\text{b,c,d,e,f}}$), 3.29 (t, 2 H, $^3\text{J}=6.5$ Hz, H_a).

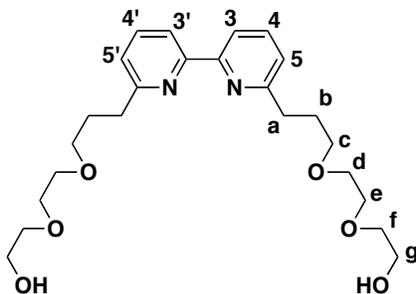


4: Freshly distilled dihydropyran DHP (1.55 mL, 0.016 mol) was added to the 2-[2-(2-iodoethoxy)-ethoxy]-ethanol (2.2 g, 8.49 mmol). Two drops of HCl (37 %) were added to the medium. The solution was stirred during 3 hours. Tribenzylamine was added in order to basified the medium. The solution was filtered on alumina (CH_2Cl_2). An oil was obtained (2.32 g, yield 80 %). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta=4.58$ (t, 1 H, $^3\text{J}=3.0$ Hz, H_{t1}), 3.5 - 4 (m, 12 H, $\text{H}_{\text{b,c,d,e,f,t5}}$), 3.20 (t, 2 H, $^3\text{J}=6.5$ Hz, H_a), 1.84-1.40 (m, 6 H, $\text{H}_{\text{t2,t3,t4}}$).



6: A 1,21 M solution of *n*-BuLi in hexane (10 ml, 12.1 mmol) was added to a solution of freshly distilled diisopropylamine (1.5 ml, 11 mmol) in 20 ml of distilled THF. This solution is cooled at -78°C and added *via canula* to a solution of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1 g, 5.43 mmol) in THF (20 ml) at -78°C . The reaction mixture turns to deep blue and is stirred during 2h30. Then the solution is allowed to reach 0°C and cooled back to -78°C . A solution of **4** (4.47 g, 13 mmol) in THF (7 ml) at -78°C is added *via canula* to the reaction mixture that turns immediately to violet. The reaction is stirred overnight at room temperature and is then hydrolysed with water (80 ml). After evaporating the THF, the product is extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers are collected, dried over MgSO_4 , and then evaporated lead to 4 g of an orange oil (**5**).

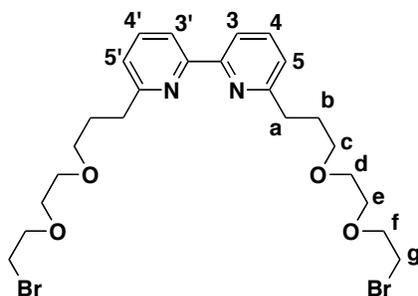
The deprotection was carried out without further purification. The crude product was dissolved in ethanol (150 ml) and refluxed in the presence of a catalytic amount of HCl (5 drops of 37% HCl solution). The reaction was followed by TLC and stopped after 4h. After evaporation of the solvent the mixture was dissolved in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (50/50), and neutralised with a saturated solution of NaHCO_3 . The product is extracted with CH_2Cl_2 , dried over MgSO_4 and evaporated. The resulting orange oil was chromatographed over alumina (eluent : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) leading to 1.047 g (43%) of **6** as a light orange oil. $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ =2.13 (q, 4H, $^3\text{J}=7.1$ Hz ; H_b), 2.72 (s, 2H, OH), 2.94 (t, 4H, $^3\text{J}=7.9$ Hz ; H_a), 3.4-3.8 (m, 20H, $\text{H}_{c,d,e,f,g}$), 7.16 (d, 2H, $^3\text{J}=7.38$ Hz ; $\text{H}_{3,3'}$), 7.70 (t, 2H, $^3\text{J}=7.88$ Hz ; $\text{H}_{4,4'}$), 8.24 (d, 2H, $^3\text{J}=7.86$ Hz ; $\text{H}_{5,5'}$).



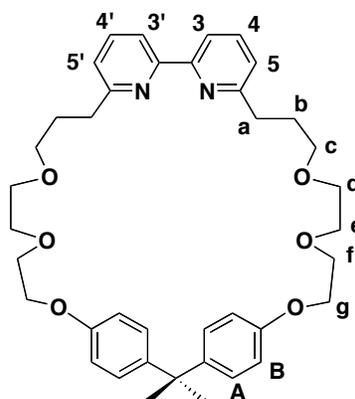
8: To a solution of **6** (0,78 g, 1,75 mmol) and triethylamine (0,5 ml, 3,7 mmol) in anhydrous dichloromethane cooled at -5°C , was slowly added a solution of methanesulfonyl chloride (0,3 ml, 3,8 mmol) in dichloromethane. After 2h stirring, the TLC showed a complete disappearance

of the starting material. The organic layer is washed with cold water and then dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent lead to a pale wellow oil (**7**).

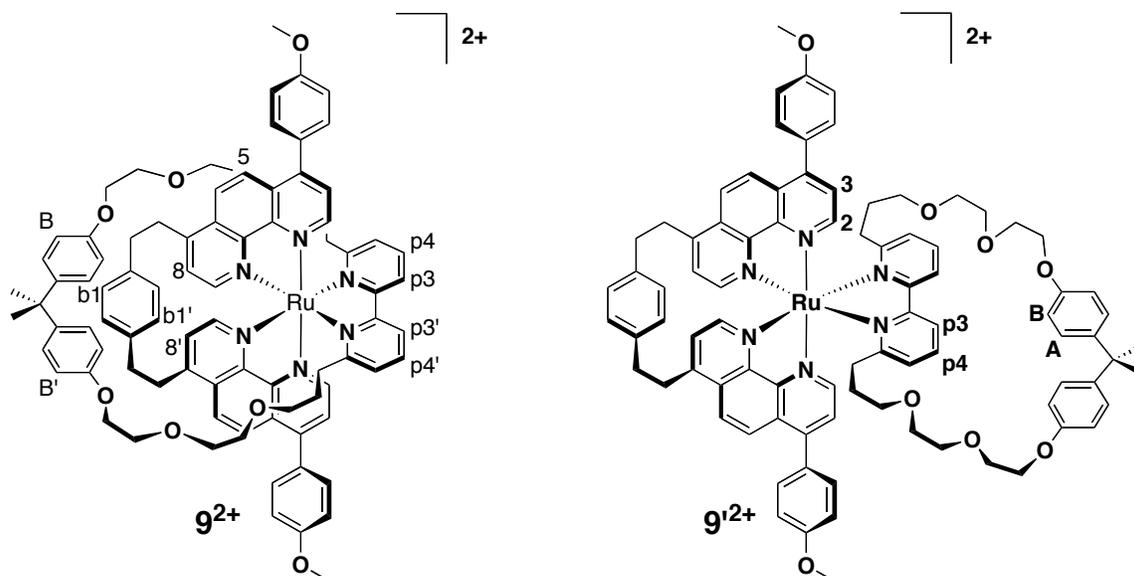
This crude material was dissolved in acetone (50 ml) and LiBr (3 g, 35 mmol) was added. After 8h stirring, the TLC showed a complete disappaerence of the starting material. Acetone was evaporated and the resulting oil was dissolved in dichloromethane and washed several times with water. The organic layer was dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent lead to 0,948 g (94%) of pure **8**. $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : $\delta=2.13$ (q, 4H, $^3J=6.64$ Hz ; H_b), 2.95 (t, 4H, $^3J=7.38$ Hz ; H_a), 3.4-3.7 (m, 16H, $\text{H}_{d,e,f,g}$), 3.82 (t, 4H, $^3J=6.4$ Hz ; H_c), 7.17 (d, 2H, $^3J=7.38$ Hz ; $\text{H}_{3,3'}$), 7.72 (t, 2H, $^3J=7.88$ Hz ; $\text{H}_{4,4'}$), 8.27 (d, 2H, $^3J=7.62$ Hz ; $\text{H}_{5,5'}$).



m₃₅: A mixture of **8** (0,948 g, 1,65 mmol) and commercial 4,4'-isopropylidenediphenol (0,38 g, 1,65 mmol) in 170 ml of degassed DMF was introduced in a high dilution funnel fitted on a one litter three-necked flask containing Cs_2CO_3 in suspension in 320 ml of degassed DMF. The vessel was heated to 60°C and the mixture in the funnel was added dropwise during 72h. After stirring for 10 hours more, the solvent was removed and the residue taken up into $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. The organic layers were combined, dried over MgSO_4 and after the solvent was removed, the resulting brown oil was chromatographed (Al_2O_3 , eluent Et_2O) to give 475 mg (45%) of pure **m₃₅** as a white solid. $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.6$ (s, 6H, 2 CH_3), 2.09 (q, 4H, $^3J=7.08$ Hz ; H_b), 2.92 (t, 4H, $^3J=7.56$ Hz ; H_a), 3.55 (t, 4H, $^3J=6.33$ Hz ; H_c), 3.6-4.2 (m, 16H, $\text{H}_{d,e,f,g}$), 6.78 (d, 4H, $^3J=8.76$ Hz ; H_B), 7.07 (d, 6H, $^3J=8.79$ Hz ; $\text{H}_{3,3'}$, and H_A), 7.48 (t, 2H, $^3J=7.8$ Hz ; $\text{H}_{4,4'}$), 8.19 (d, 2H, $^3J=7.08$ Hz ; $\text{H}_{5,5'}$) ; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : $\delta = 29.3, 30.9, 34.5, 41.6, 67.5, 69.8, 70.2, 70.3, 71.0, 113.0, 118.2, 122.8, 127.6, 136.9, 143.3, 155.8, 156.6, 160.8$.

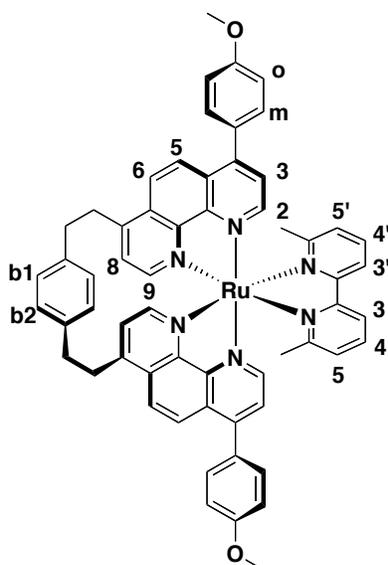


9²⁺ and 9'²⁺: **2**-[PF₆]₂ (0.050 g, 0.0425 mmol) and **m**₃₅ (0.032 g, 0.050 mmol) were dissolved in ethylene glycol (5 mL) and refluxed under argon for 4 h at 140 °C. The brown solution turned dark red. After the mixture had cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added and the acetonitrile was evaporated. Filtration under vacuum of the resulting precipitate afforded a red solid which was chromatographed on silica. Elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1 then on alumina eluting with a dichloromethane gradient to dichloromethane/methanol 95:5 yielded **9**-[PF₆]₂ and **9'**-[PF₆]₂ (0.0224 g, 31 % as a mixture of conformers) as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, -50 °C, low fields): δ=6.11 (d, ³J=8.4 Hz, 2 H; H_A), 6.23 (d, ³J=7.9 Hz, 1 H; H_{b1}), 6.32 (m, 3 H; H_{b2}, H_{b2}), 6.52 (d, ³J=8.5 Hz, 4 H; H_A), 6.67 (d, ³J=7.6 Hz, 1 H; H_{b1}), 6.77 (m, 7 H; H₉, H_B, H₉, H_{b1}), 7.00 (m, 7 H; H₈, H_B, H₈), 7.10 (m, 7 H; H_m, H_m, H₉, H_A, H₆), 7.22 (m, 5 H; H_{p5}, H_{p5}, H_m, H_{p5}), 7.30 (d, ³J=8.4 Hz, 2 H; H_B), 7.35 (d, ³J=5.5 Hz, 1 H; H₈), 7.44 (d, ³J=8.1 Hz, 2 H; H₀), 7.50 (d, ³J=9.1 Hz, 1 H; H₅), 7.64 (m, 6 H; H₀, H₃), 7.75 (m, 6 H; H_{p4}, H₃, H₃, H₀), 7.89 (d, ³J=5.4 Hz, 1 H; H₂), 7.92 (t, ³J=8.0 Hz, 1 H; H_{p4}), 8.13 (m, 8 H; H₆, H_{p3}, H₂, H₆, H_{p4}), 8.35 (m, 5 H; H_{p3}, H₅, H₂, H₅), 8.47 (d, ³J=8.4 Hz, 1 H; H_{p3}); ES-MS *m/z*: 1589.6 (**3**-[PF₆]); 722.4 (**3**²⁺).

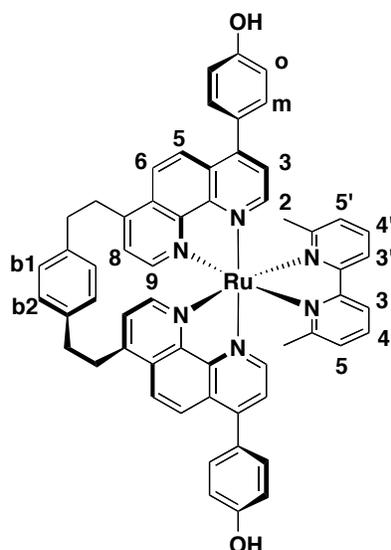


10²⁺: Cation **2²⁺** (0.0375 g, 0.032 mmol) and 6,6'-dimethylbipyridine (0.0072 g, 0.038 mmol) were allowed to react for 4 h at 140 °C in ethylene glycol (10 mL). After cooling, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate was added. This led to the formation of a red precipitate which was filtered under vacuum and then rinsed with diethyl ether to afford **10-PF₆]₂** (0.041 g, quant. yield) as a red solid.

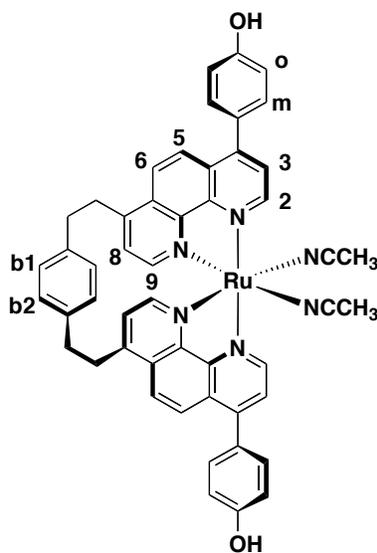
¹H NMR (300 MHz, [D₆]acetone): δ=1.65 (s, 6 H; CH₃), 3.20 (m, 8 H; CH₂), 3.97 (s, 6 H; OCH₃), 6.43 (d, ³J=7.9 Hz, 2 H; H_{b2}), 6.88 (d, ³J=7.9 Hz, 2 H; H_{b1}), 7.14 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₈), 7.28 (d, ³J=8.7 Hz, 4 H; H_m), 7.41 (d, ³J=7.3 Hz, 2 H; H_{5,5'}), 7.46 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₉), 7.71 (d, ³J=8.7 Hz, 4 H; H_o), 7.90 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₃), 8.09 (t, ³J=7.9 Hz, 2 H; H_{4,4'}), 8.42 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₆), 8.57 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₅), 8.66 (d, ³J=5.3 Hz, 2 H; H₂), 8.72 (d, ³J=7.7 Hz, 2 H; H_{3,3'}).



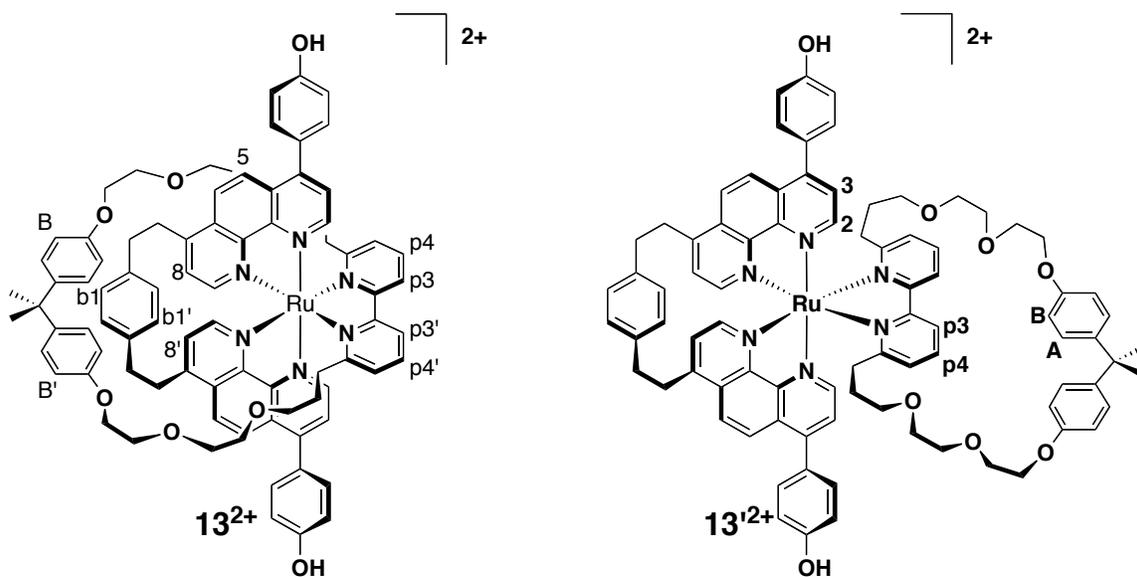
11²⁺: A commercial 1 M dichloromethane solution of boron tribromide (0.3 mL) was further diluted with dry dichloromethane (1 mL) and added dropwise at -78 °C to a solution of **10²⁺** (0.041 g, 0.320 mmol) in dichloromethane (5 mL). The mixture was stirred for 90 min at -78 °C and then 1 h at room temperature. Water, aqueous saturated potassium hexafluorophosphate, dichloromethane, and methanol were added. The organic solvents were evaporated and the crude product was filtered under vacuum to afford **11**-[PF₆]₂ (0.040 g, quantitative yield) as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ=1.62(s, 6 H; CH₃), 3.20 (m, 8 H; CH₂), 6.35 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H_{b2}), 6.74 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H_{b1}), 6.97 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₉), 7.06 (d, ³J=8.6 Hz, 4 H; H_m), 7.07 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₈), 7.25 (d, ³J=7.7 Hz, 2 H; H_{p5}), 7.57 (d, ³J=8.6 Hz, 4 H; H_o), 7.75 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₃), 7.95 (t, ³J=7.9 Hz, 2 H; H_{p4}), 8.25 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₂), 8.31 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₆), 8.41 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₅), 8.48 (d, ³J=8.1 Hz, 2 H; H_{p3}).



12²⁺: Cation **11²⁺** (0.086 mg, 0.068 mmol) was dissolved in acetonitrile and irradiated for one hour with visible light. An aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate was added and acetonitrile evaporated. Filtration under vacuum of the resulting precipitate afforded **12**-[PF₆]₂ (0.075 g, quantitative yield) as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ=2.45(s, 6 H; CH₃CN), 3.50 (m, 8 H; CH₂), 6.21 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H_{b2}), 6.55 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H_{b1}), 6.95 (m, 4 H; H₉, H₈), 7.12 (d, ³J=8.7 Hz, 4 H; H_m), 7.64 (d, ³J=8.5 Hz, 4 H; H_o), 8.08 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; H₃), 8.22 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₆), 8.39 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; H₅), 9.67 (d, ³J=5.3 Hz, 2 H; H₂).



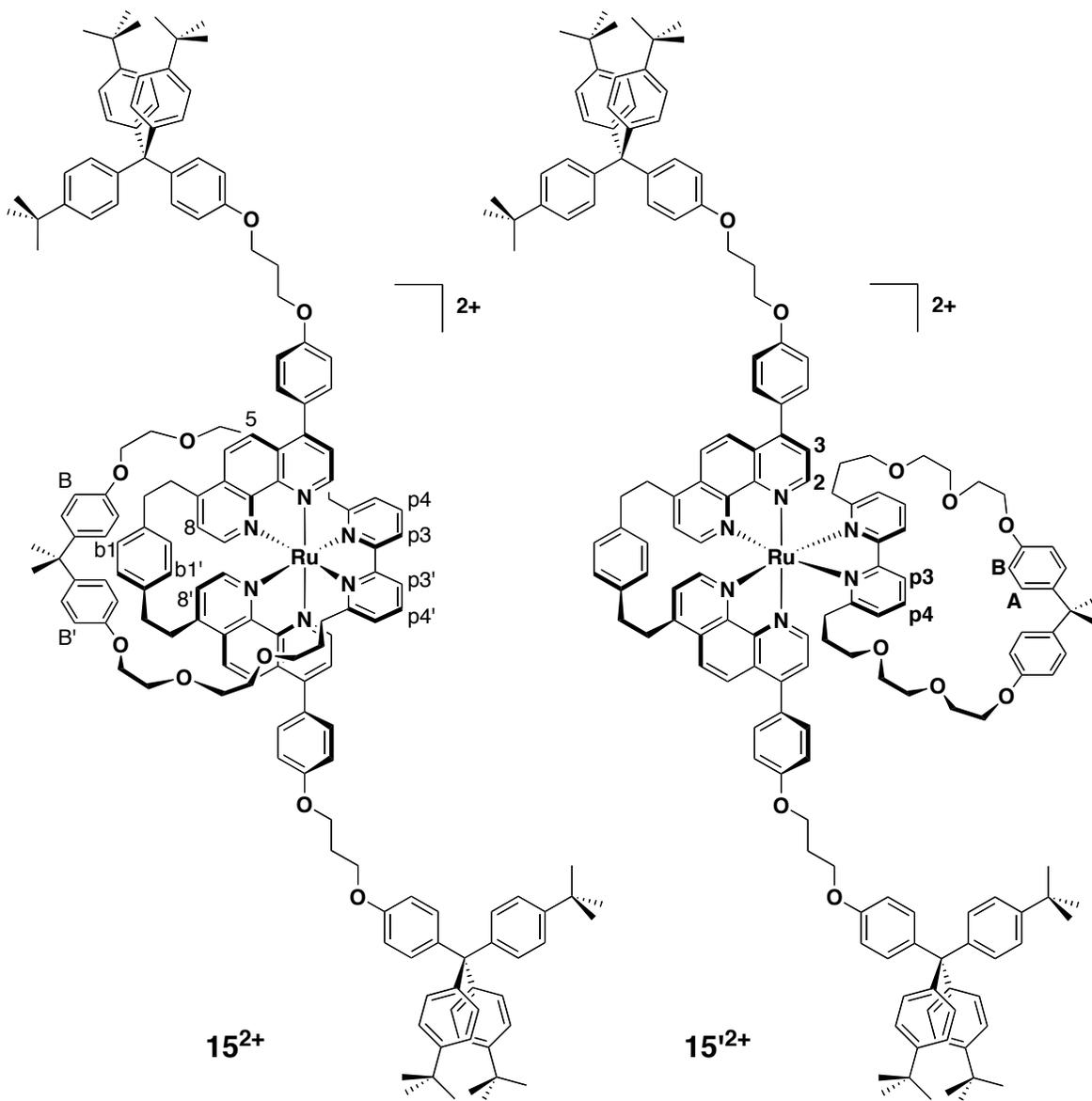
13²⁺: Cation **12²⁺** (0.075 g, 0.0653 mmol) and **m₃₅** (0.050 g, 0.081 mmol) were dissolved in ethylene glycol (8 mL) and refluxed under argon for 2 h at 140 °C. The brown solution turned dark red. After the mixture had cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added and the acetonitrile was evaporated. Filtration under vacuum and washing of the resulting precipitate with diethyl ether afforded a red solid which was chromatographed on silica (elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1) to yield the mixture of **13**-[PF₆]₂ and **13'**-[PF₆]₂ (0.030 g, 27 %) as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, [D₆]acetone) of the *exo* conformer (sharp signals): δ=6.44 (d, ³J=9.6 Hz, 2 H; **H_{b2}**), 6.89 (d, ³J=9.6 Hz, 2 H; **H_{b1}**) 7.17 (m, 10 H; **H_m**, **H₉**, **H_A**), 7.43 (m, 4 H; **H_{p5}**, **H₈**), 7.55 (d, ³J=8.3 Hz, 4 H; **H_o**) 7.61 (d, ³J=8.7 Hz, 4 H; **H_B**), 7.87 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; **H₃**), 8.10 (m, 2 H; **H_{p4}**), 8.44 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; **H₆**), 8.56 (d, ³J=9.4 Hz, 2 H; **H₅**), 9.63 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; **H₂**), 8.70 (d, ³J=5.5 Hz, 2 H; **H_{p3}**); ES-MS: *m/z*: 708.4 **7²⁺**.



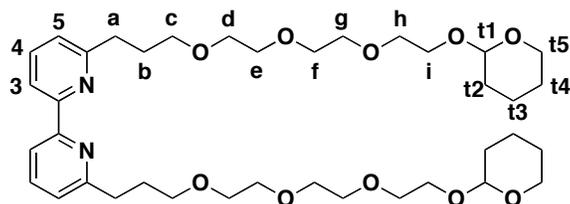
15²⁺ and 15'²⁺

The mixture of **13**-[PF₆]₂ and **13'**-[PF₆]₂ (0.020 g, 0.0113 mmol) and K₂CO₃ (0.010 g, 0.072 mmol) were dissolved in dry DMF at 60 °C under argon. Compound **14** (0.0307 g, 0.0456 mmol) was dissolved in dry DMF and added dropwise to the reaction mixture, which was stirred at 60 °C for 24 h. After the mixture cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added, and the resulting precipitate was filtered under vacuum

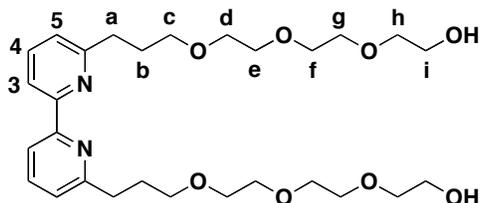
and washed with diethyl ether. The orange solid was chromatographed on silica (elution with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99:1)) to yield $\mathbf{15} \cdot [\text{PF}_6]_2$ and $\mathbf{15}' \cdot [\text{PF}_6]_2$ (0.024 g, 74 % as a mixture of *endo/exo* isomers) as an orange solid. ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{acetone}$): δ 6.38 (d, $^3J=8.9$ Hz, 4 H; \mathbf{H}_A), 6.42 (d, $^3J=8.0$ Hz, 2 H; \mathbf{H}_{b2}), 6.90 (m, 10 H; \mathbf{H}_B , \mathbf{H}_{b1} , \mathbf{H}_r), 7.13 (m, 22 H; \mathbf{H}_q , \mathbf{H}_s), 7.30 (m, 18 H; \mathbf{H}_m , \mathbf{H}_l), 7.50 (br., 2 H; \mathbf{H}_{p5}), 7.54 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4 H; \mathbf{H}_o), 7.61 (d, $^3J=5.5$ Hz, 2 H; \mathbf{H}_8), 7.67 (d, $^3J=8.7$ Hz, 4 H; \mathbf{H}_o), 7.88 (br., 2 H; \mathbf{H}_3), 8.10 (m, 4 H; \mathbf{H}_{p4} , \mathbf{H}_{p4}), 8.40 (d, $^3J=9.3$ Hz, 2 H; \mathbf{H}_6), 8.55 (m, 4 H; \mathbf{H}_5 , \mathbf{H}_2), 8.68 (m, 6 H; \mathbf{H}_{p3} , \mathbf{H}_{p3} , \mathbf{H}_2); ES-MS: m/z : 1252.8 ($\mathbf{15}^{2+}$ and $\mathbf{15}'^{2+}$).



g, 15,5 mmol) in THF (5 ml) was added dropwise. The temperature was increased and the reaction heated at reflux overnight. The reaction mixture was then cooled at 0°C and the excess NaH was neutralised by gradual addition of EtOH. The solvent was evaporated and residue was dissolved in a 1:1 H₂O/CH₂Cl₂ mixture. The organic layer was separated, and the aqueous layer extracted 3 times with CH₂Cl₂. The organic layers were combined, washed with water, dried over MgSO₄ and filtered. After evaporation of the solvent, the resulting orange oil was purified by column chromatography on alumina eluting with hexanes/Et₂O/MeOH (50/50/0 to 0/99/1) leading to 0,59 g (54% yield) of **18** as a yellow oil. ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ=1.4-1.9 (m, 12H, H_{2, t3, t4}), 2.12 (q, 4H, H_b, ³J=7.07 Hz), 2.92 (t, 4H, H_a, ³J=7.86 Hz), 3.4-3.9 (m, 32H, H_{c,d,e,f,g,h,i,t5}), 4.63 (m, 2H, H_{t1}), 7.14 (d, 2H, H_{3,3'}, ³J=7.38 Hz), 7.68 (t, 2H, H_{4,4'}, ³J=7.88 Hz), 8.24 (d, 2H, H_{5,5'}, ³J=7.86 Hz) ppm.

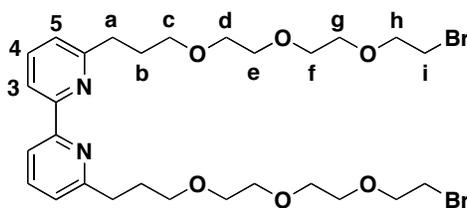


19 : **18** (0,59 g, 0,84 mmol) was dissolved in 95% EtOH (50ml) in the presence of a catalytic amount of 37% solution of HCl (5 drops). The reaction was refluxed overnight. The solvent was evaporated and the product dissolved in water. The pH of the water solution was increased to a value of 9, then the product was extracted 3 times with CH₂Cl₂. The organic layers were combined, dried over MgSO₄ and filtered. Evaporation of the solvent lead to 437 mg (97% yield) of pure **19**. ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) : δ= 2.12 (q, 4H, H_b, ³J=7.07 Hz), 2.93 (t, 4H, H_a, ³J=7.86 Hz), 3.5-3.8 (m, 28H, H_{c,d,e,f,g,h,i}), 7.15 (d, 2H, H_{3,3'}, ³J=7.38 Hz), 7.69 (t, 2H, H_{4,4'}, ³J=7.88 Hz), 8.23 (d, 2H, H_{5,5'}, ³J=7.86 Hz) ppm.



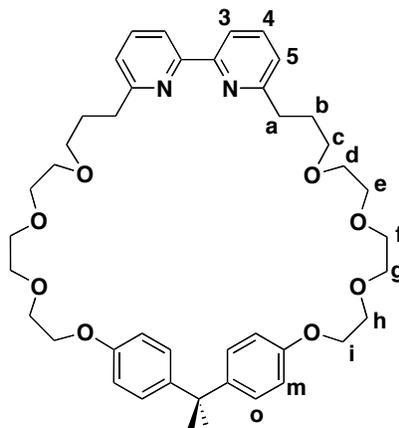
21 : To a solution of **19** (0,437 g, 0,814 mmol) and triethylamine (2 ml, 14,8 mmol) in anhydrous dichloromethane (10 ml) cooled at -5°C , was slowly added a solution of methanesulfonyl chloride (0,3 ml, 3,8 mmol) in dichloromethane (2 ml). After 3h stirring, the TLC (alumina, CH_2Cl_2) showed a complete disappearance of the starting material. The organic layer is washed with water and then dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent lead to a pale yellow oil (**20**).

This crude material was dissolved in acetone (70 ml) and LiBr (2 g, 24 mmol) was added. After 16 h stirring, the TLC showed a complete disappearance of the starting material. Acetone was evaporated and the resulting oil was dissolved in dichloromethane and washed several times with a 5% solution of K_2CO_3 in water. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and solvent was evaporated. The resulting material was filtered on a short alumina column eluting with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99,5/0,5). Evaporation of the solvent lead to 0,537 g (quantitative yield) of pure **21**. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.12$ (q, 4H, H_b , $^3\text{J}=6.64$ Hz), 2.92 (t, 4H, H_a , $^3\text{J}=7.38$ Hz), 3.4-3.9 (m, 28H, $\text{H}_{c,d,e,f,g,h,i}$), 7.14 (d, 2H, $\text{H}_{3,3'}$, $^3\text{J}=7.38$ Hz), 7.68 (t, 2H, $\text{H}_{4,4'}$, $^3\text{J}=7.88$ Hz), 8.23 (d, 2H, $\text{H}_{5,5'}$, $^3\text{J}=7.62$ Hz) ppm.

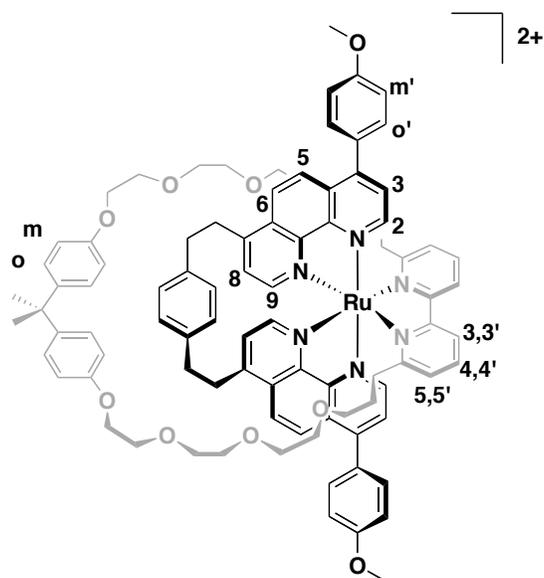


m₄₁ : A solution of **21** (537 mg, 0,81 mmol) and Bisphenol A (200 mg, 0,876mmol) in DMF (100 ml) was added at a rate of 3,5 ml/h to a solution of Cs_2CO_3 (1,59 g, 4,86 mmol) in DMF (300 ml) at 60°C and under argon. After the end of the addition, the reaction mixture was left 6h more at 60°C . DMF was evaporated. The resulting material was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered, and the solvent was evaporated. The product was purified by column chromatography on alumina eluting with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (99/1) leading to 222 mg (38% yield) of pure **m₄₁**. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Acetone- D_6) : $\delta = 1.58$ (s, 6H, H_{i-pr}), 2.07 (q, 4H, H_b , $^3\text{J}=7.11$ Hz), 2.93 (t, 4H, H_a , $^3\text{J}=7.89$ Hz), 3.55 (t, 4H, H_c , $^3\text{J}=6.21$ Hz), 3.6-3.75 (m, 16H, $\text{H}_{d,e,f,g}$), 3.83 (m, 4H, H_h), 4.07 (m, 4H, H_i), 6.79 (d, 4H, H_m , $^3\text{J}=8.82$ Hz), 7.07 (d, 4H, H_o , $^3\text{J}=8.82$ Hz), 7.22 (d, 2H, $\text{H}_{5,5'}$, $^3\text{J}=7.62$ Hz), 7.7 (t, 2H, $\text{H}_{4,4'}$,

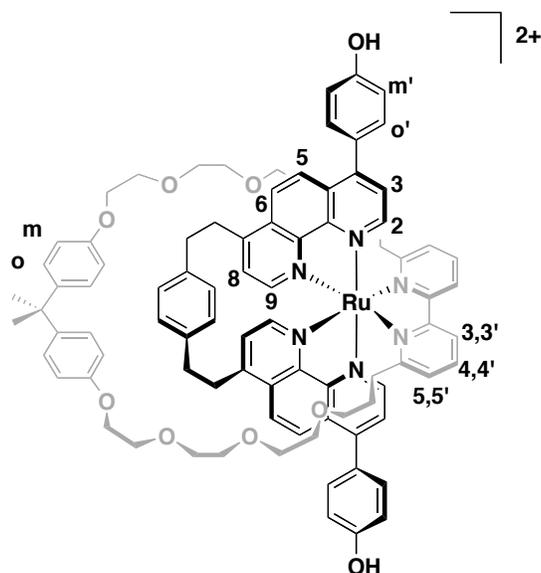
$^3J=7.77$ Hz), 8,3 (t, 2H, $H_{3,3'}$, $^3J=7.77$ Hz) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- D_6) : $\delta = 29.5, 30.5, 34.4, 41.3, 67.4, 69.5, 69.9, 70.1, 70.5, 70.6, 70.7, 113.8, 117.8, 122.8, 127.5, 136.9, 142.9$.



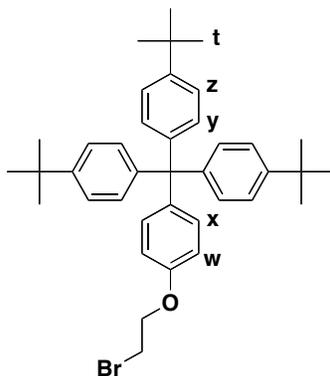
22-[PF₆]₂ : **2**-[PF₆]₂ (0.050 g, 0.0425 mmol) and **m**₄₁ (0.036 g, 0.050 mmol) were dissolved in ethylene glycol (5 mL) and refluxed under argon for 2 h at 140 °C. The brown solution turned dark red. After the mixture had cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added and the acetonitrile was evaporated. Filtration under vacuum of the resulting precipitate afforded a red solid which was chromatographed on silica. Elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1 yielded **22**-[PF₆]₂ (0.073 g, 94% as a pur product) as an orange solid. 1H -NMR (300 MHz, Acetone- D_6 low fields) : $\delta=6.32$ (dd, 2H, H_{b1} , $^3J=9.7$ Hz), 6.73 (d, 4H, H_m , $^3J=8.9$ Hz), 6.83 (dd, 2H, H_{b2} , $^3J=9.7$ Hz), 7.09 (d, 4H, H_o , $^3J=8.8$ Hz), 7.16 (d, 2H, H_3 , $^3J=5.6$ Hz) , 7.27 (d, 4H, H_m , $^3J=8.82$ Hz), 7.42 (d, 2H, H_2 , $^3J=5.6$ Hz), 7.47 (d, 2H, $H_{5,5'}$, $^3J=8.0$ Hz), 7.68 (d, 4H, H_o , $^3J=8.8$), 7.86 (d, 2H, H_8 , $^3J=5.6$), 8.13 (t, 2H, $H_{4,4'}$, $^3J=7.9$ Hz), 8.39 (d, 2H, H_6 , $^3J=5.6$ Hz), 8.41 (d, 2H, H_5 , $^3J=5.6$ Hz), 8.62 (d, 2H, H_9 , $^3J=5.6$ Hz), 8.69 (d, 2H, $H_{3,3'}$, $^3J=7.4$ Hz) ppm.



23²⁺ : **12**-[PF₆]₂ (0.022 g, 0.0187 mmol) and **m**₄₁ (0.016 g, 0.0219 mmol) were dissolved in ethylene glycol (8 mL) and refluxed under argon for 2 h at 140 °C. The brown solution turned dark red. After the mixture had cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added and the acetonitrile was evaporated. Filtration under vacuum and washing of the resulting precipitate with diethyl ether afforded a red solid which was chromatographed on silica (elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1) to yield the mixture of **23**-[PF₆]₂ (0.025 g, 74%) as an orange solid. ¹H NMR (300 MHz, Acetone-D₆ low fields) : δ=6.32 (dd, 2H, H_{b1}, ³J=8.7 Hz), 6.73 (d, 4H, H_{Bm}, ³J=8.8 Hz), 6.83 (dd, 2H, H_{b2}, ³J=7.8 Hz), 7.10 (d, 4H, H_{B0}, ³J=8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, H₃, ³J=5.6 Hz), 7.18 (d, 4H, H_{Sm}, ³J=8.7 Hz), 7.40 (d, 2H, H₂, ³J=5.6 Hz), 7.46 (d, 2H, H_{5,5'}, ³J=7.8 Hz), 7.58 (d, 4H, H_{So}, ³J=8.5 Hz), 7.83 (d, 2H, H₈, ³J=5.6), 8.13 (t, 2H, H_{4,4'}, ³J=7.8 Hz), 8.39 (s, 4H, H_{5,6}), 8.59 (d, 2H, H₉, ³J=5.6 Hz), 8.68 (d, 2H, H_{3,3'}, ³J=8.2 Hz) ppm. FAB MS: *m/z* 752.4 (**23**)²⁺.



24 : A solution of 4-(tris(4-*tert*-butylphenyl)methyl)phenol (1 g, 1.98 mmol) in 1,2-dibromoethane (50 ml) is slowly added to a solution of dibenzo-18-crown-6 (3.5 g, 9.7 mmol) and potassium carbonate (1.5 g, 10.8 mmol) at room temperature. The solution is allowed to stir during 3 days. After evaporation of the solvent, the crude product is taken in CH₂Cl₂/H₂O. The collected organic layers are dried over MgSO₄. A quick filtration on silica eluting with CH₂Cl₂ affords pur product **24** (1.09 g, 90%) as a white powder. ¹H NMR (300 MHz CDCl₃) : δ=1.30 (s, 27H, H_t), 3.63 (t, 2H, CH₂O, ³J=6.3 Hz), 4.27 (t, 2H, CH₂Br, ³J=6.3 Hz), 6.77 (d, 2H, H_w, ³J=9 Hz), 7.07 (d, 6H, H_y, ³J=8.6 Hz), 7.10 (d, 2H, H_x, ³J=8 Hz), 7.23 (d, 6H, H_z, ³J=8.7 Hz) ppm. EI-MS, *m/z* 610.5 (M⁺)



25²⁺, **25³⁺** : **23**-[PF₆]₂ (0.020 g, 0.0139 mmol) and K₂CO₃ (0.030 g, 0.216 mmol) were dissolved in dry DMF at 60 °C under argon. Compound **24** (0.037 g, 0.0605 mmol) was dissolved in dry DMF and added dropwise to the reaction mixture, which was stirred at 60 °C for 24 h.

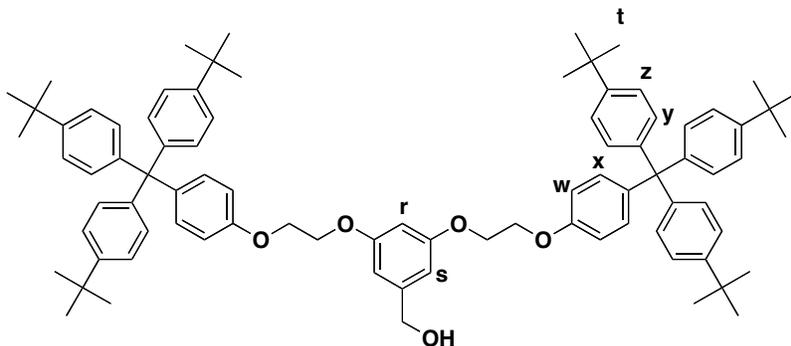
After the mixture cooled, an aqueous solution of saturated potassium hexafluorophosphate (20 mL) was added, and the resulting precipitate was filtered under vacuum and washed with diethyl ether. The orange solid was chromatographed on silica (elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1) to yield **25**-[PF₆]₂ and **25'**-[PF₆]₂ (0.035 g, 88% as a mixture of *endo/exo* isomers) as an orange solid. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]acetone low fields):

endo isomer enriched fraction : δ=6.29 (d, ³J=8.7 Hz, 2H; H_b), 6.84 (d, ³J=8.8 Hz, 4H; H_m), 7.72 (d, 4H; ³J=8.7 Hz, 4H; H_o), 7.90 (d, ³J=5.6 Hz, 2H; H₃), 8.12 (d, ³J=7.9 Hz, 4H; H_{4,4'}), 8.30 (d, ³J=9.4 Hz, 2H; H₆), 8.36 (d, ³J=9.3 Hz, 2H; H₅), 8.65 (d, ³J=5.5 Hz, 2H; H₂) ppm.

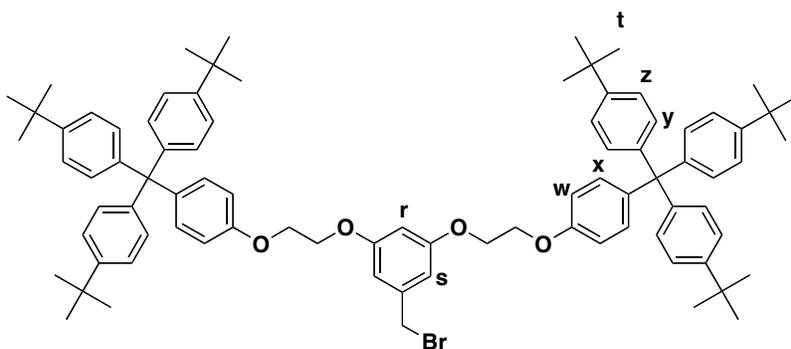
endo isomer enriched fraction : δ=6.42 (d, ³J=9.3 Hz, 2H; H_b), 6.52 (d, ³J=8.8 Hz, 4H; H_m), 7.64 (d, 4H; ³J=8.7 Hz, 4H; H_o), 7.76 (d, ³J=5.6 Hz, 2H; H₃), 8.43 (d, ³J=9.3 Hz, 2H; H₆), 8.53 (d, ³J=5.5 Hz, 2H; H₂), 8.58 (d, ³J=9.7 Hz, 2H; H₅) ppm.

26²⁺ : A solution of the mixture of **25**-[PF₆]₂ and **25'**-[PF₆]₂ in acetonitrile (50 ml) was irradiated for 1 h with a 250 W lamp. After evaporation of the solvent, the product was purified on silica (elution with a gradient of acetonitrile/water/saturated aqueous KNO₃ from 100:1:1 to 100:9:1) yielding to **26²⁺** as a yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]acetone low fields) δ=6.22 (d, ³J=8.2 Hz, 2H, H_{b2}), 6.68 (d, ³J=7.7 Hz, 2H, H_{b1}), 6.84 (m, 6H, H₉, H_w), 7.02 (d, ³J=5.5 Hz, 2H, H₈), 7.20 (m, 16H, H_x, H_y), 7.36 (m, 16H, H_z, H_{so}), 7.34 (d, ³J=8.3 Hz, 4H, H_{sm}), 7.80 (d, ³J=8.5 Hz, 4H, H_{so}), 8.09 (d, ³J=5.3 Hz, 2H, H₃), 8.28 (d, ³J=9.4 Hz, 2H, H₆), 8.32 (d, ³J=9.4 Hz, 2H, H₅), 9.79 (d, ³J=5.5 Hz, 2H, H₂) ppm.

Hz), 6.58 (d, 2H, H_s, ³J=2.3 Hz), 6.81 (d, 4H, H_w, ³J=9 Hz), 7.07 (d, 12H, H_y, ³J=8.6 Hz), 7.10 (d, 4H, H_x, ³J=8 Hz), 7.23 (d, 12H, H_z, ³J=8.7 Hz) ppm.



28 : A solution of **27** (0.175 g, 0.146 mmol) and PBr₃ (1.44 g, 5.3 mmol) in CH₂Cl₂ (50 ml) was stirred at room temperature during 48 h. Then water (50 ml) was added and the organic layer was separated. Purification on a silica column yielded to 0.123 g of **28** (67%) as a white powder. ¹H NMR (300 MHz CDCl₃) : δ=1.32 (s, 54H, H_t), 4.30 (s, 8H, CH₂O), 4.42 (s, 2H, CH₂Br), 6.51 (t, 1H, H_r, ³J=2.1 Hz), 6.61 (d, 2H, H_s, ³J=2.3 Hz), 6.82 (d, 4H, H_w, ³J=9 Hz), 7.10 (d, 12H, H_y, ³J=8.6 Hz), 7.12 (d, 4H, H_x, ³J=8.6 Hz), 7.25 (d, 12H, H_z, ³J=8.7 Hz) ppm.

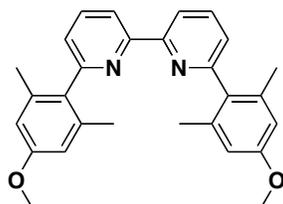


29 : Br₂ (13.3 g, 83 mmol) in CCl₄ (50 mL) was added dropwise over 6 h to a solution of 3,5-dimethylanisole (11.3 g, 83 mmol) in CCl₄ (300 mL) at 0 °C. The solution was then stirred at 0 °C for 18 h. 0.5 N aqueous solution of NaOH was added to the solution and the organic layer was washed with H₂O, dried with MgSO₄ and the solvents were evaporated to dryness. The crude product was distilled (bp 82 °C/7 mmHg) to give pure 4-bromo-3,5-dimethylanisole (15.5 g, 71.9 mmol) in 86% yield. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.39 (s, 6H, CH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.65 (s, 2H, aromatics) ppm. FAB-MS: *m/z* = 214.1 ([M + H]); calcd. for C₉H₁₁BrO (M)

214.0.

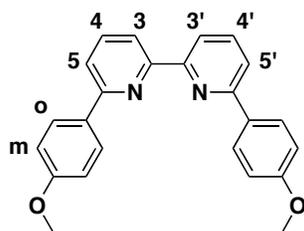
30 : 1.6 M *n*-butyl lithium in hexane (4 mL, 6.4 mmol) was added dropwise to a solution of **29** (1.38 g, 6.4 mmol) in THF (20 mL) at -78 °C over 5 min. The solution was then stirred at -78 °C for 1 h and trimethyl borate (1.33 g, 12.8 mmol) was then added to the solution and it was stirred for 17 h at room temperature. After 20% aqueous solution of hydrochloric acid (20 mL) and diethyl ether were added to the solution, the organic layer was washed with brine and H₂O, dried with MgSO₄ and the solvents were concentrated until white precipitate appeared. The suspension was filtrated, washed with diethyl ether and dried under high vacuum to afford 4-methoxy-2,6-dimethylboronic acid (676 mg, 3.78 mmol) in 59% yield.

31 : 6,6'-Dibromopyridine (314 mg, 1.0 mmol), **30** (432 mg, 2.4 mmol) and Pd[P(C₆H₅)₃]₄ (115.7 mg, 0.1 mmol) were placed in a two-necked under argon. DME (5 mL) and 1.0 M *tert*-C₄H₉OK in *tert*-butyl alcohol (4 mL, 4.0 mmol), which had been degassed by bubbling, were added under a stream of argon. The mixture was degassed by three vacuum–filling with argon cycles and then refluxed for 15 h. The solvents were evaporated to dryness and the residue was taken up in CH₂Cl₂/H₂O. The organic layer was dried with MgSO₄ and the solvents were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on aluminium oxide (eluent: hexane/40% CH₂Cl₂) affording pure **31** (269 mg, 0.63 mmol) in 63% yield. The physical data of **31** are described in the literature.⁸⁵

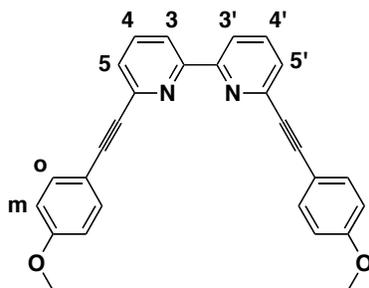


32 : 6,6'-Dibromopyridine (942 mg, 3.0 mmol), 4-methoxyphenylboronic acid (1.09 g, 7.2 mmol) and Pd[P(C₆H₅)₃]₄ (347 mg, 0.3 mmol) were placed in a two-necked under argon. DME (15 mL) and 1.0 M *tert*-C₄H₉OK in *tert*-butyl alcohol (12 mL, 12.0 mmol), which had been degassed by bubbling, were added under a stream of argon. The mixture was degassed by three vacuum–filling with argon cycles and then refluxed for 17 h. The solvents were evaporated to

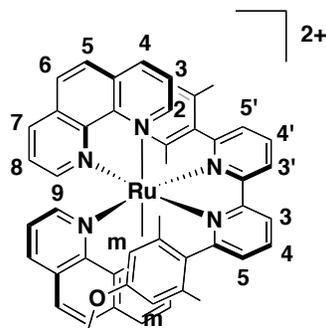
dryness and the residue was taken up in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. The organic layer was dried with MgSO_4 and the solvents were evaporated to dryness. Acetone was added to the crude product to dissolve any by-products and the white suspension was filtrated and washed with acetone to afford **32** (832 mg, 2.26 mmol) in 76% yield. ^1H NMR (300 MHz, 5% TFA/ CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 3.97$ (s, 6H, CH_3), 7.21 (d, 4H, $J = 9.1$ Hz, H_m), 8.05 (d, $J = 9.1$ Hz, H_o), 8.15 (dd, 2H, $J = 1.5$ and 7.6 Hz, $\text{H}_{3,3'}$ or $5,5'$), 8.35 (dd, 2H, $J = 1.5$ and 7.9 Hz, $\text{H}_{5,5'}$ or $3,3'$), 8.41 (dd, 2H, $J = 7.6$ and 7.9 Hz, $\text{H}_{4,4'}$) ppm. FAB-MS: $m/z = 369.0$ ($[\text{M} + \text{H}]$); calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (M) 368.2.



33 : 6,6'-Dibromopyridine (314 mg, 1.0 mmol), 4-ethynylanisole (291 mg, 2.2 mmol) copper(I) iodide (50 mg, 0.25 mmol) and $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (70.2 mg, 0.1 mmol) were placed in a two-necked under argon. DMF (10 mL) and triethylamine (0.5 mL), which had been degassed by bubbling, were added under a stream of argon. The mixture was degassed by three vacuum-filling with argon cycles and then heated at 90 °C for 20 h. DMF was removed in vacuo and the residue was taken up in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. The organic layer was dried with MgSO_4 and the solvents were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0-0.5\%$ CH_3OH) affording pure **33** (146 mg, 0.63 mmol) in 35% yield. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) : $\delta = 3.84$ (s, 6H, OCH_3), 6.93 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, H_o), 7.83 (dd, 2H, $J = 7.9$ and 7.9 Hz, $\text{H}_{4,4'}$), 7.53–7.60 (m, 6H, H_m and $\text{H}_{3,3'}$), 8.41 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, $\text{H}_{5,5'}$) ppm. FAB-MS: $m/z = 417.1$ ($[\text{M} + \text{H}]$); calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (M) 416.1.



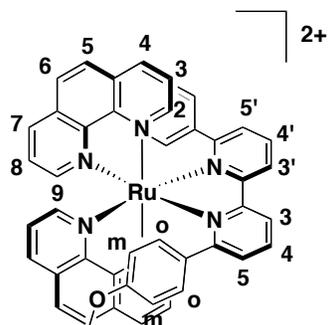
34-[PF₆]₂ : A suspension of **31** (20.0 mg, 0.042 mmol) and Ru(phen)₂(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (35.0 mg, 0.042 mmol) in degassed ethylene glycol (5 mL) was heated at 140 °C for 2 h under argon. The brown suspension turned dark-red solution. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of KPF₆ (15 mL) was added. The solution was extracted with ethyl acetate and the solvent was evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:5:0.5)] affording pure **34-[PF₆]₂** (4.7 mg, 0.0004 mmol) in 9% yield. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 2.01 (s, 6H, CH₃), 2.11 (s, 6H, CH₃), 3.51 (s, 6H, OCH₃), 5.19 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, H_{*m*}), 5.90 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, H_{*m*}), 6.91 (dd, 2H, *J* = 5.3 and 8.1 Hz, H₃), 7.06 (dd, 2H, *J* = 1.3 and 5.3 Hz, H₂), 7.40 (dd, 2H, *J* = 1.4 and 7.7 Hz, H_{5,5'}), 8.13–8.18 (m, 6H, H_{4-5,8}), 8.42 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz, H₆), 8.46 (dd, 2H, *J* = 7.7 and 8.1 Hz, H_{4,4'}), 8.80 (dd, 2H, *J* = 1.2 and 5.3 Hz, H₇) 8.96 (dd, 2H, *J* = 1.2 and 8.2 Hz, H₉), 9.12 (dd, 2H, *J* = 1.4 and 8.1 Hz, H_{3,3'}), ppm. ESI-MS: *m/z* = 1031.21 ([M – PF₆]); calcd. for C₅₂H₄₄F₁₂N₆O₂P₂Ru (M) 1176.19.



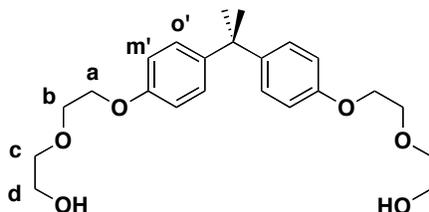
35-[PF₆]₂ : A suspension of **32** (31.0 mg, 0.084 mmol) and Ru(phen)₂(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (48.2 mg, 0.058 mmol) in degassed ethylene glycol (5 mL) was heated at 140 °C for 4 h under argon. The brown suspension turned dark-red solution. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of KPF₆ (15 mL) was added. The orange precipitate was then filtrated and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:8:0.8)] affording pure **35-[PF₆]₂** (64.2 mg, 0.057 mmol) in 99% yield. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 3.58 (s, 6H, OCH₃), 5.34 (br s, 2H, H_{*o*}), 5.67 (br s, 2H, H_{*m*}), 6.18 (br s, 2H, H_{*m*}), 6.55 (dd, 2H, *J* = 1.3 and 5.4 Hz, H₂), 6.71 (dd, 2H, *J* = 5.4 and 8.1 Hz, H₃), 7.01 (br s, 2H, H_{*o*}), 7.68 (dd, 2H, *J* = 1.4 and 7.8

Hz, H_{5,5'}), 7.94–8.00 (m, 6H, H_{4-5,8}), 8.09 (dd, 2H, *J* = 7.8 and 8.1 Hz, H_{4,4'}), 8.22 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, H₆), 8.64 (dd, 2H, *J* = 1.4 and 8.1 Hz, H_{3,3'}), 8.75 (dd, 2H, *J* = 1.2 and 8.3 Hz, H₉), 8.79 (dd, 2H, *J* = 1.2 and 5.2 Hz, H₇) ppm. ESI-MS: *m/z* = 975.16 ([M – PF₆]); calcd. for C₄₈H₃₆F₁₂N₆O₂P₂Ru (M) 1120.12.

The suitable single crystals of **35**-[PF₆]₂ for X-ray analysis were obtained by a slow diffusion method at room temperature (toluene/acetone).

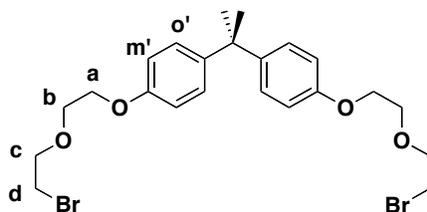


37: 4,4'-Isopropylidenediphenol (1.83 g, 8.0 mmol) and 2-(2-iodoethoxy)ethanol (5.18 g, 24.0 mmol) were added to a vigorously stirred suspension of K₂CO₃ (1.38 g, 10.0 mmol) in DMF (30 mL) under a stream of argon. The mixture was heated to 70 °C and stirred for 20 h. DMF was removed in vacuo and the residue was taken up in diethyl ether/H₂O. The organic layer was washed with brine and H₂O, dried with MgSO₄ and the solvents were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/0–4% CH₃OH) affording pure **37** (2.77 g, 6.86 mmol) in 86% yield. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.62 (s, 6H, (CH₃)₂), 3.64–3.68 (m, 4H, H_b), 3.72–3.76 (m, 4H, H_c), 3.82–3.86 (m, 4H, H_a), 4.09–4.12 (m, 4H, H_d), 6.81 (d, 4H, ³*J* = 8.9 Hz, H_{m'}), 7.12 (d, 4H, ³*J* = 8.9 Hz, H_{o'}) ppm. FAB-MS: *m/z* = 405.1 ([M + H]); calcd. for C₂₃H₃₂O₆ (M) 404.2.



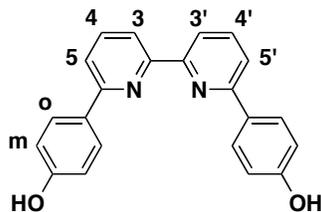
39 : Methanesulfonyl chloride (852 mg, 4.5 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added dropwise over 1 h to a solution of **37** (2.77 g, 6.86 mmol) and triethylamine (3.0 mL, 21.6 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) at 0 °C. The solution was then stirred at 0 °C for 3 h, warmed to room temperature and stirred for 15 h. H₂O was then added to the solution and it was stirred for an additional 1 h at room temperature. After decantation, the organic layer was washed with brine and H₂O, dried with MgSO₄ and the solvents were evaporated to dryness. The crude product of **38** (4.37 g) was used without further purification.

A solution of the crude product **38** (4.37 g) and LiBr (6.95 g, 80 mmol) in acetone (50 mL) was heated at reflux for 15 h. The solvent was then evaporated and the residue was taken up in CH₂Cl₂/H₂O. The organic layer was dried with MgSO₄ and the solvents were evaporated to dryness. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CH₂Cl₂/30–0% *n*-hexane) affording pure **39** (2.84 g, 5.36 mmol) in 78% yield (2 steps). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.65 (s, 6H, CH₃), 3.49 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz, H_c), 3.85–3.90 (m, 8H, H_a and H_b), 4.10–4.14 (m, 4H, H_d), 6.83 (d, 4H, ³*J* = 8.9 Hz, H_m), 7.14 (d, 4H, ³*J* = 8.9 Hz, H_o) ppm. FAB-MS: *m/z* = 530.0 ([M + H]); calcd. for C₂₃H₃₀Br₂O₆ (M) 528.1.

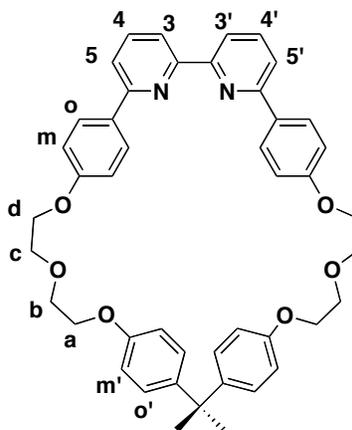


40 : 12 M hydrochloric acid (17 mL) was added to pyridine (16 mL) under argon with vigorous magnetic stirring. The flask was equipped for distillation and water was then distilled from the mixture until its internal temperature reached 220 °C. After cooling to 140 °C, **3** (830 mg, 2.25 mmol) was added as a solid and the reaction flask was then refluxed (215 °C) for 3 h under argon. The hot reaction mixture was diluted with hot water (10 mL) and slowly poured into water (90 mL). The yellow suspension was then neutralized with a saturated KOH solution (monitored by pH-meter; end-point: pH 7.2). After the neutralization, the suspension was filtrated, washed with water and dried under high vacuum in presence of P₂O₅ overnight to afford **40** (720 mg, 2.23 mmol) in 99% yield. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 6.92 (d, 2H, ³*J* = 8.8 Hz, H_m), 7.79 (dd, 2H, *J* = 1.0 and 7.9 Hz, H_{5,5'}), 7.91 (dd, 2H, ³*J* = 7.7 and 7.9 Hz, H_{4,4'}), 8.04

(d, 4H, $^3J = 8.8$ Hz, H_o), 8.40 (dd, 2H, $^3J = 1.0$ and 7.7 Hz, $H_{3,3'}$) ppm. FAB-MS: $m/z = 341.1$ ($[M + H]$); calcd. for $C_{22}H_{16}N_2O_2$ (M) 340.1.

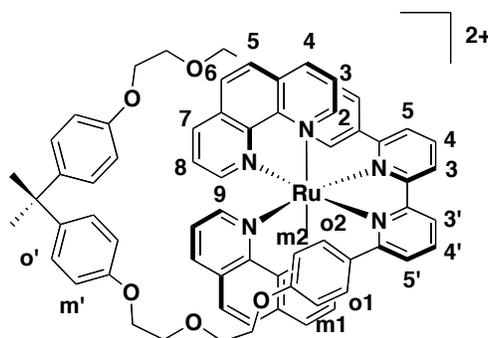


m₃₇: A degassed mixture of **40** (681 mg, 2.0 mmol) and **39** (1.09 g, 2.06 mmol) in DMF (70 mL) was added dropwise over 100 h to a vigorously stirred suspension of Cs_2CO_3 (3.92 g, 12.0 mmol) in DMF (500 mL) at $60^\circ C$ under argon. After the addition, the mixture was stirred for an additional 12 h at $60^\circ C$. DMF was removed in vacuo and the residue was taken up in $CHCl_3$ (ca. 500 mL). Silica (ca. 40 g) was added to the suspension and $CHCl_3$ was evaporated to dryness. The silica containing the crude product was charged on a silica gel column and purified by chromatography (eluent: $CH_2Cl_2/0-2\%$ CH_3OH) followed by further column chromatography on fine silica gel (eluent: $CH_2Cl_2/0-0.5\%$ CH_3OH) affording pure **m₃₇** (459 mg, 0.648 mmol) in 32% yield. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 1.60$ (s, 6H, $(CH_3)_2$), 3.83–3.87 (m, 4H, H_γ), 3.91–3.95 (m, 4H, H_β), 4.03–4.07 (m, 4H, H_δ), 4.23–4.27 (m, 4H, H_α), 6.74 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, H_m), 7.05 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, H_o), 7.07 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, H_m), 7.73 (dd, 2H, $J = 2.2$ and 6.6 Hz, $H_{3,3'}$), 7.79–7.86 (m, 4H, $H_{4,4'}$ and $H_{5,5'}$), 8.11 (d, 4H, $J = 8.9$ Hz, H_o) ppm. FAB-MS: $m/z = 709.3$ ($[M + H]$); calcd. for $C_{45}H_{44}N_2O_6$ (M) 708.3.

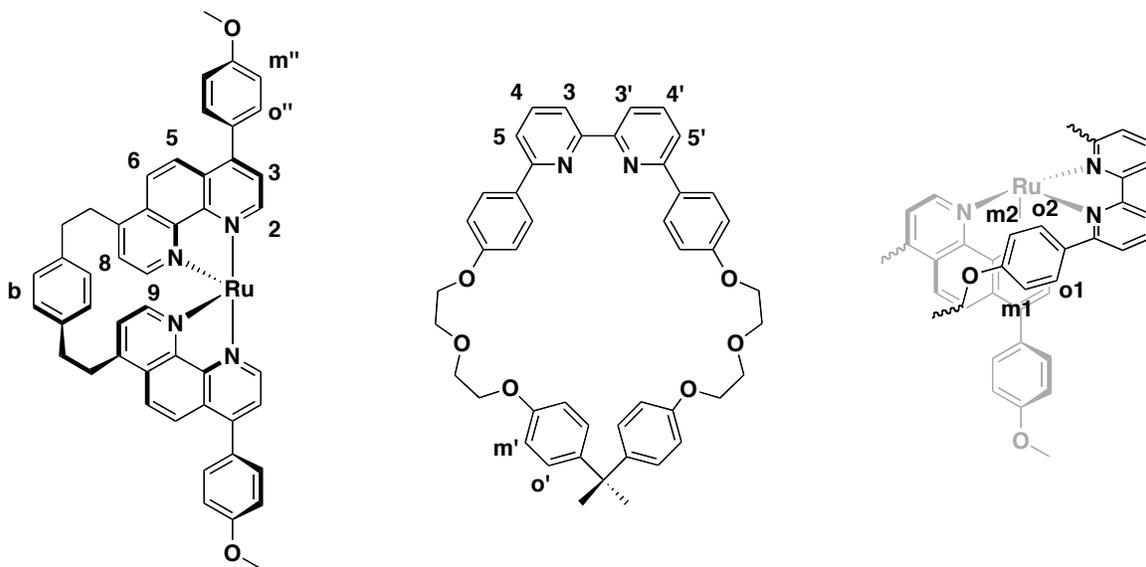


41-[PF₆]₂ : A suspension of **m**₃₇ (14.2 mg, 0.02 mmol) and Ru(phen)₂(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (16.7 mg, 0.02 mmol) in degassed ethylene glycol (3 mL) was heated at 140 °C for 2 h under argon. The brown suspension turned dark-red solution. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of KPF₆ (10 mL) was added. The orange precipitate was then filtrated and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:6:0.6)] affording pure **41-[PF₆]₂** (28.9 mg, 0.0198 mmol) in 99% yield. ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 25 °C): δ = 1.57 (s, 6H, (CH₃)₂), 3.72–3.91 (br m, 12H, H_{a-c}), 4.12–4.18 (br m, 4H, H_d), 5.30 (br d, 2H, *J* = 7.8 Hz, H_{o1}), 5.68 (br d, 2H, *J* = 7.8 Hz, H_{m1}), 6.08 (br d, 2H, *J* = 7.8 Hz, H_{m2}), 6.59 (dd, 2H, *J* = 0.8 and 5.4 Hz, H₉), 6.71 (dd, 2H, *J* = 5.4 and 8.0 Hz, H₈), 6.80 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, H_m), 7.00 (br d, 2H, *J* = 7.8 Hz, H_o), 7.04 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, H_{o'}), 7.18 (dd, 2H, *J* = 1.0 and 7.6 Hz, H_{5,5'}), 7.96–8.03 (m, 6H, H_{7,6} and H₃), 8.14 (dd, 2H, *J* = 7.6 and 8.0 Hz, H_{4,4'}), 8.28 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz, H₅), 8.83 (dd, 2H, *J* = 0.8 and 8.1 Hz, H₄), 8.84 (dd, 2H, *J* = 0.8 and 8.0 Hz, H_{3,3'}), 8.94 (dd, 2H, *J* = 0.8 and 5.2 Hz, H₂) ppm. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 1.62 (s, 6H, (CH₃)₂), 3.81–4.00 (m, 12H, H_{a-c}), 4.23 (t, 4H, *J* = 4.2 Hz, H_d), 5.48 (br d, 2H, *J* = 7.4 Hz, H_{o1}), 5.76 (br d, 2H, *J* = 7.4 Hz, H_{m1}), 6.25 (br d, 2H, *J* = 7.4 Hz, H_{m2}), 6.80 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz, H_m), 6.82–6.90 (m, 4H, H₈₋₉), 7.07 (d, 4H, *J* = 8.9 Hz, H_{o'}), 7.20 (br d, 2H, *J* = 7.4 Hz, H_{o2}), 7.27 (dd, 2H, *J* = 1.3 and 7.8 Hz, H_{5,5'}), 8.04–8.13 (m, 10H, H_{3,6-7}), 8.21 (dd, 2H, *J* = 7.8 and 7.9 Hz, H_{4,4'}), 8.29 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz, H₅), 8.83–8.88 (m, 4H, H₂, H_{3,3'}), 9.14 (dd, 2H, *J* = 1.2 and 5.3 Hz, H₄) ppm. ESI-MS: *m/z* = 1315.32 ([M – PF₆]); calcd. for C₆₉H₆₀F₁₂N₆O₆P₂Ru (M) 1460.29.

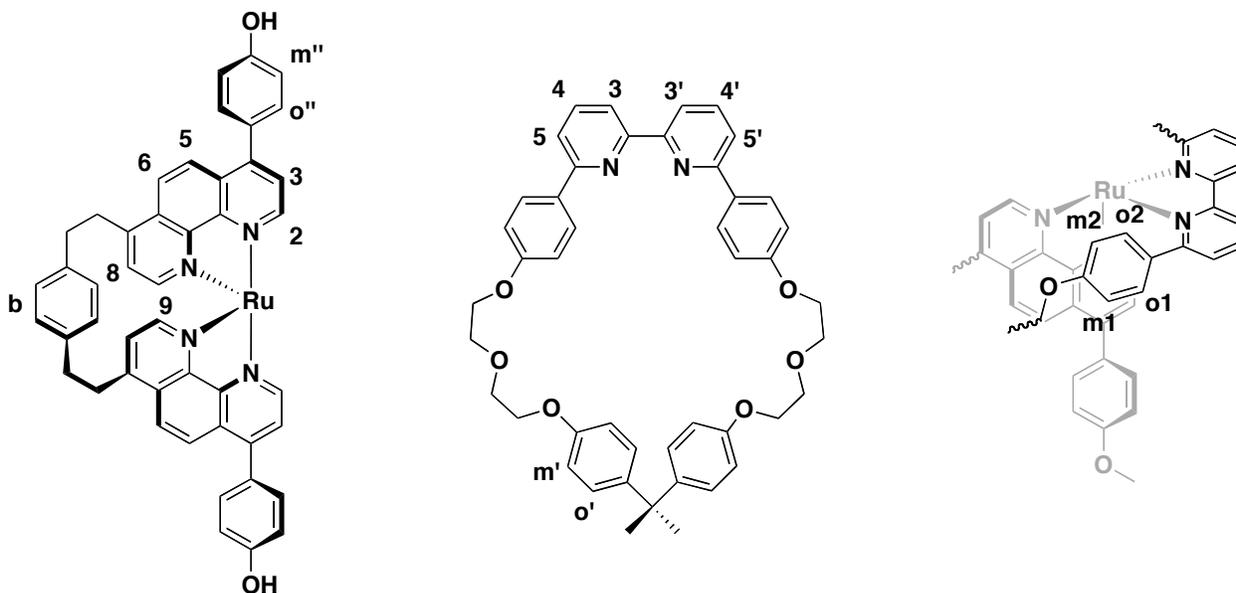
The suitable single crystals of **41-[PF₆]₂** for X-ray analysis were obtained by a slow diffusion method at room temperature (toluene/acetone).



42-[PF₆]₂: A suspension of **m₃₇** (15.0 mg, 0.0212 mmol) and **2-[PF₆]₂** (16.0 mg, 0.0135 mmol) in degassed ethylene glycol (5 mL) was heated at 140 °C for 2 h under argon. The orange suspension turned red solution. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of KPF₆ (10 mL) was added. The orange precipitate was then filtrated and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:5:0.5)] affording **42-[PF₆]₂** (22.2 mg, 0.0123 mmol) in 91% yield. Crystallization from acetone/diethyl ether afforded pure **42-[PF₆]₂** (8.9 mg, 0.0051 mmol) in 38% yield. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 5.43 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_{o1}), 5.66 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_{m1}), 5.69 (d, 2H, ³J = 9.8 Hz, H_b), 6.23 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz, H_{m2}), 6.33 (d, 2H, ³J = 5.8 Hz, H₈), 6.37 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz, H₉), 6.46 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_b), 6.93 (d, 4H, ³J = 8.9 Hz, H_m), 7.13 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_{o2}), 7.16 (d, 4H, ³J = 9.0 Hz, H_o), 7.25 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz, H_{5,5'}), 7.30 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_m), 7.73 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_o), 7.91 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz, H₃), 8.19 (dd, 2H, J = 7.6 and 7.9 Hz, H_{4,4'}), 8.23 (d, 2H, ³J = 9.5 Hz, H₆), 8.26 (d, 2H, ³J = 9.4 Hz, H₅), 8.89 (d, 2H, ³J = 6.8 Hz, H_{3,3'}), 8.90 (d, 2H, ³J = 5.2 Hz, H₂) ppm. ESI-MS: *m/z* = 756.57 ([M - 2PF₆]); calcd. for C₉₃H₈₂F₁₂N₆O₈P₂Ru (M) 1802.45.

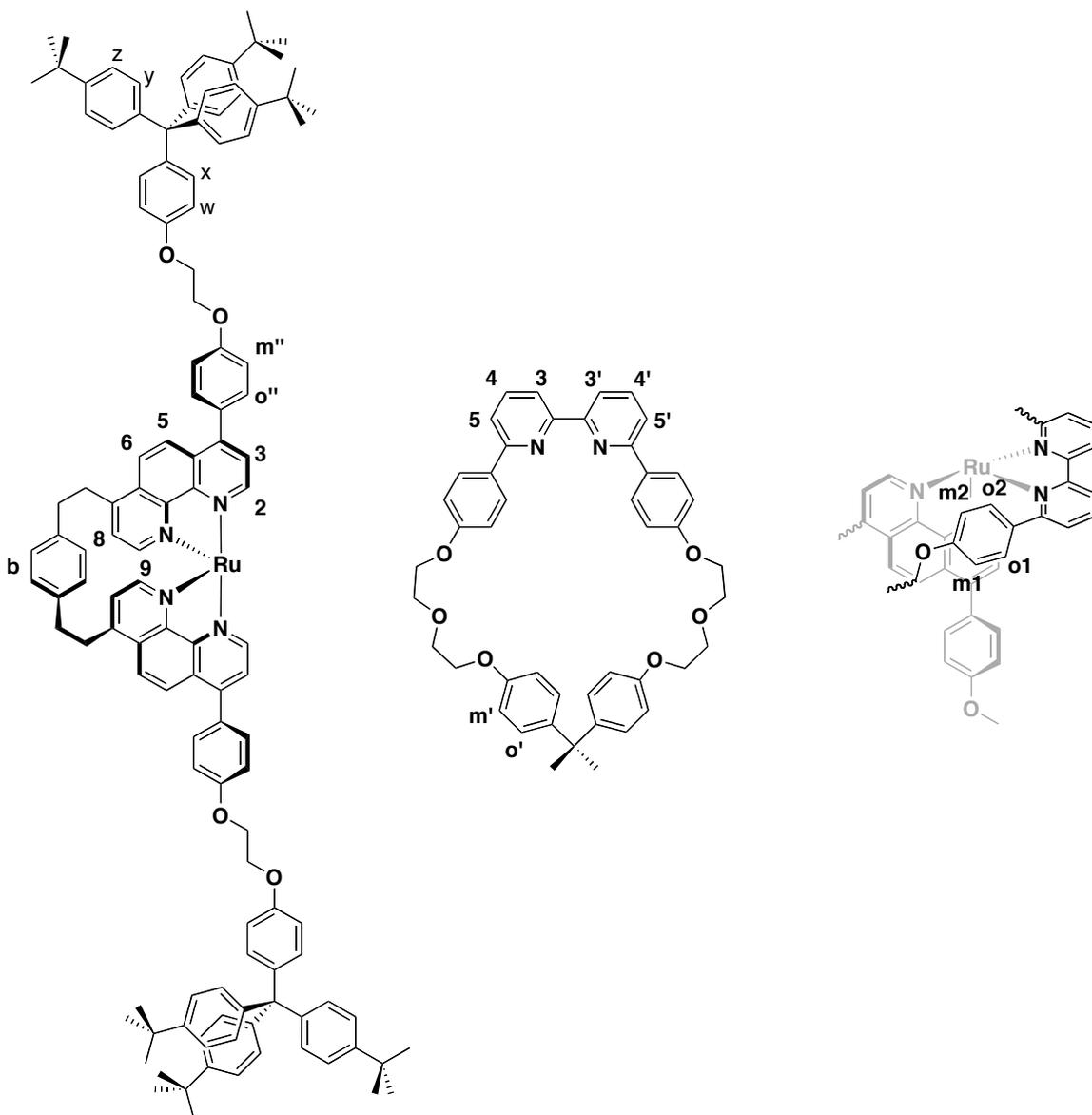


43-[PF₆]₂: A suspension of **m**₃₇ (39.4 mg, 0.056 mmol) and **12-[PF₆]₂** (42.5 mg, 0.037 mmol) in degassed ethylene glycol (10 mL) was heated at 140 °C for 2 h under argon. The orange suspension turned red solution. After cooling to room temperature, a saturated aqueous solution of KPF₆ (30 mL) was added. The orange precipitate was then filtrated and washed with water. The crude product was purified 3 times by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:10:1)] affording **43-[PF₆]₂** (54.0 mg, 0.03 mmol) in 82% yield. Crystallization from acetone/diethyl ether afforded pure **43-[PF₆]₂** (7.7 mg, 0.0044 mmol) in 12% yield. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C) δ = 5.45 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{o1}), 5.72 (m, 4H, H_{m1}, H_b), 6.25 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz, H_{m2}), 6.36 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz, H₈), 6.40 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz, H₉), 6.48 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz, H_b), 6.96 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz, H_m), 7.22 (m, 12H, H_{o2}, H_o, H_{5,5'}, H_{m'}), 7.66 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, H_{o'}), 7.92 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz, H₃), 8.3 (m, 6H, H_{4,4'}, H₆, H₅), 8.92 (m, 4H, H_{3,3'}, H₂) ppm. ESI-MS: *m/z* = 1483.65 ([M - H - 2PF₆]); calcd. for C₉₁H₇₈F₁₂N₆O₈P₂Ru [M] 1774.42.

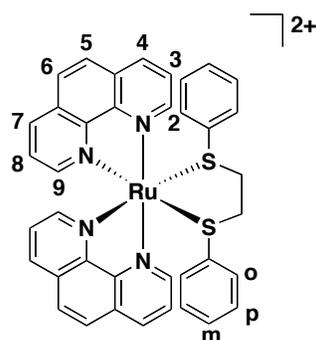


44-[PF₆]₂: **43-[PF₆]₂** (54.0 mg, 0.03 mmol) and **24** (183.5 mg, 0.3 mmol) were added to a vigorously stirred suspension of K₂CO₃ (42 mg, 0.3 mmol) in DMF (30 mL) under a stream of argon. The mixture was heated to 60 °C and stirred for 42 h. DMF was removed in vacuo and a saturated aqueous solution of KPF₆ (30 mL) was added. The orange precipitate was then filtrated and washed with water. The crude product was purified by column chromatography on silica gel [eluent: acetone/H₂O/saturated aqueous KNO₃ (100:0:0 to 100:5:0.5)] affording **44-[PF₆]₂** (39.8

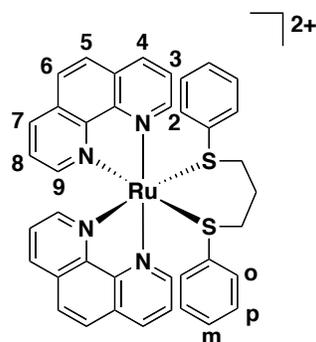
mg, 0.017 mmol) in 56% yield. Crystallization from acetone/*n*-hexane afforded pure **44**-[PF₆]₂ (30.7 mg, 0.011 mmol) in 36% yield. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C) δ = 5.44 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_{o1}), 5.67 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_{m1}), 5.70 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_b), 6.24 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz, H_{m2}), 6.35 (d, 2H, ³J = 5.4 Hz, H₈), 6.38 (d, 2H, ³J = 5.4 Hz, H₉), 6.47 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz, H_b), 6.93 (m, 6H, H_{m'}, H_w), 7.16 (m, 22H, H_{o2}, H_{o'}, H_x, H_y), 7.26 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz, H_{5,5'}), 7.36 (d, 16H, H_z, H_{m''}), 7.74 (d, 4H, ³J = 8.6 Hz, H_{o''}), 7.93 (d, 2H, ³J = 5.4 Hz, H₃), 8.20 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz, H_{4,4'}), 8.23 (d, 2H, ³J = 9.4 Hz, H₆), 8.28 (d, 2H, ³J = 9.4 Hz, H₅), 8.9 (m, 4H, H_{3,3'}, H₂) ppm. ESI-MS: *m/z* = 1271.81 ([M - 2PF₆]/2); calcd. for C₁₆₉H₁₇₀F₁₂N₆O₁₀P₂Ru [M] 2835.13.



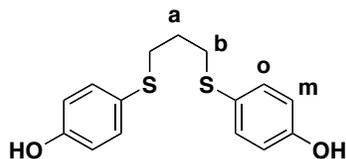
45-[PF₆]₂ : A suspension of [Ru(phen)₂(CH₃CN)₂](PF₆)₂ (0.05 g, 0.06 mmol) and 1,2-bis(phenylthio)ethane (0.022 g, 0.09 mmol) in ethylene glycol (10 ml) was heated at 140 °C during 2 hours. The reaction mixture was then allowed to reach room temperature and an excess of saturated solution of KPF₆ in water was added. The yellow precipitate was filtered and washed with water. The product was then dissolved in acetone, and diethylether was added in order to remove the excess of ligand. The filtration of the precipitate afforded **45-[PF₆]₂** (0.059 g, 98%) as a pure form. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]acetone) : δ=3.56 (d, ³J=8.3 Hz, 2H ; CH₂), 4.10 (d, ³J=8.3 Hz, 2H ; CH₂), 6.42 (d, ³J=8.5 Hz, 4H ; Ho), 6.54 (t, ³J=8.1 Hz, 4H ; Hm), 6.83 (t, ³J=7.4 Hz, 2H ; Hp), 7.67 (dd, ³J= 5.2 and 8.2 Hz, 2H ; H₈), 8.07 (d, ³J=8.9 Hz, 2H ; H₆), 8.12 (d, ³J=8.9 Hz, 2H ; H₅), 8.30 (d, ³J=5.2 Hz, 2H ; H₉), 8.34 (dd, ³J= 5.2 and 8.2 Hz, 2H ; H₃), 8.58 (d, ³J=8.4 Hz, 2H ; H₇), 8.84 (d, ³J=8.2 Hz, 2H ; H₄), 10.24 (d, ³J=5.2 Hz, 2H ; H₂) ppm.



46-[PF₆]₂ : The complex **46-[PF₆]₂** was prepared following the same procedure as for complex **45-[PF₆]₂**. The product was obtained in quantitative yield. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ=2.83 (m, 2H ; CH₂), 3.4 (m, 2H ; CH₂), 3.6 (m, 2H ; CH₂), 6.11 (d, ³J=8.3 Hz, 4H ; Ho), 6.40 (t, ³J=8.2 Hz, 4H ; Hm), 6.72 (t, ³J=7.4 Hz, 2H ; Hp), 7.36 (dd, ³J= 5.4 and 8.2 Hz, 2H ; H₈), 7.66 (d, ³J=5.2 Hz, 2H ; H₉), 7.83 (d, ³J=8.9 Hz, 2H ; H₆), 8.07 (d, ³J=8.9 Hz, 2H ; H₅), 8.22 (d, ³J=8.2 Hz, 2H ; H₇), 8.39 (dd, ³J= 5.2 and 8.3 Hz, 2H ; H₃), 8.84 (d, ³J=8.2 Hz, 2H ; H₄), 10.30 (d, ³J=5.2 Hz, 2H ; H₂) ppm.

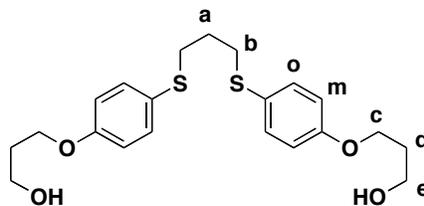


47 : To a solution of 4-hydroxythiophenol (1 g, 7,9 mmol) in THF (50 ml), is added freshly distilled triethylamine (4 ml, 29 mmol). The reaction mixture is then allowed to reflux for 0.5 h. Then 1,3-diiodopropane (1 g, 3.38 mmol) in solution in THF (5ml) is added to the mixture. The reaction was stirred at reflux overnight. After cooling to room temperature, the solution was filtered to remove the salts formed during the reaction. The solvent was evaporated and the crude product was dissolved in CHCl_3 (30 ml) and washed three times with brine (3×50 ml). The organic layer was dried on MgSO_4 and the solvent evaporated. The product was purified on silica column (elution $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) to afford **47** (930 mg) in a 94% yield. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =1.79 (qt, 3J =7.1 Hz, 2H ; Ha), 2.89 (t, 3J =6 Hz, 4H ; Hb), 6.75 (d, 3J =8.7 Hz, 4H ; Hm), 7.24 (d, 3J =8,7 Hz, 4H ; Ho) ppm.



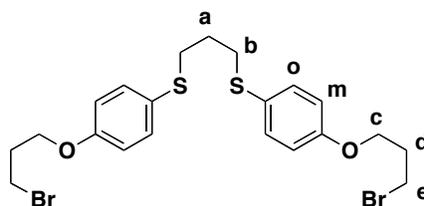
48 : **47** (930 mg, 3.18 mmol) is added to a suspension of K_2CO_3 (4.4 g, 31.8 mmol) in DMF (50 ml). The solution turns bright yellow. Under argon, the temperature is raised to 100 °C and a solution of 3-bromopropan-1-ol (4 g, 28.8 mmol) in DMF (5 ml) is then slowly added. The reaction mixture is stirred overnight. After cooling to room temperature, the solution was filtered to remove the salts formed during the reaction. The solvent was evaporated and the crude product was dissolved in CHCl_3 (30 ml) and washed three times with brine (3×50 ml). The organic layer was dried on MgSO_4 and the solvent evaporated. Purification on a silica column (elution $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) afforded product **48** (280 mg) in a 21% yield. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =1.80 (qt, 3J =7.1 Hz, 2H ; Ha), 2.04 (qt, 3J =6.0 Hz, 2H ; Hd), 2.89 (t, 3J =6 Hz, 4H ; Hb), 3.85 (t,

$^3J=5.9$ Hz, 4H ; He), 4.10 (t, $^3J=6.0$ Hz, 4H ; Hc), 6.81 (d, $^3J=8.8$ Hz, 4H ; Hm), 7.27 (d, $^3J=8.8$ Hz, 4H ; Ho) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) $\delta=28.55$, 31.96, 34.44, 60.26, 65.73, 115.13, 126.23, 133.49, 158.17.



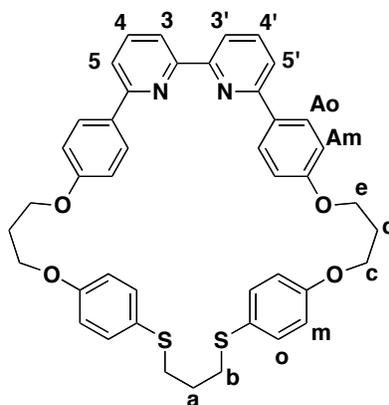
49 : To a solution of **48** (280 mg, 0.56 mmol) and triethylamine (0,5 ml, 3,7 mmol) in anhydrous dichloromethane cooled at 0 °C, was slowly added a solution of methanesulfonyl chloride (0,3 ml, 3,8 mmol) in dichloromethane. After 2h stirring, the TLC (SiO_2 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) showed a complete disappearance of the starting material. The organic layer is washed with cold water and then dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent lead to a pale yellow oil.

This crude material was dissolved in acetone (50 ml) and LiBr (2.5 g, 29 mmol) was added. After stirring overnight, the TLC showed a complete disappearance of the starting material. Acetone was evaporated and the resulting oil was dissolved in dichloromethane and washed several times with water. The organic layer was dried over MgSO_4 . Evaporation of the solvent lead to 293 mg (98%) of pure **49**. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=1.82$ (qt, $^3J=7.1$ Hz, 2H ; Ha), 2.31 (qt, $^3J=6.2$ Hz, 2H ; Hd), 2.91 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H ; Hb), 3.6 (t, $^3J=5.9$ Hz, 4H ; He), 4.09 (t, $^3J=5.8$ Hz, 4H ; Hc), 6.82 (d, $^3J=8.8$ Hz, 4H ; Hm), 7.30 (d, $^3J=8,9$ Hz, 4H ; Ho) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) $\delta=28.61$, 29.94, 32.32, 34.50, 65.43, 115.19, 126.48, 133.39, 158.07.

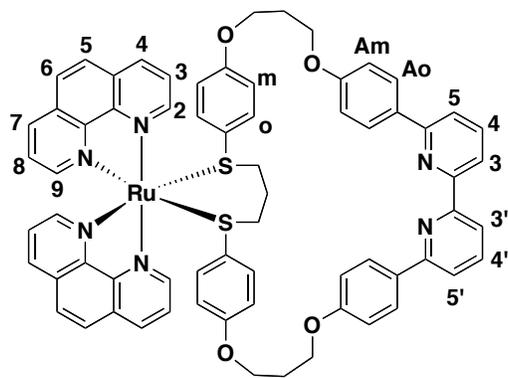


mS₃₇ : A solution of **49** (270 mg, 0.505 mmol) and **40** (172 mg, 0.505 mmol) in DMF (65 ml) is added through a syringe pump to a suspension of Cs_2CO_3 (0.6 g, 1.84 mmol) in DMF (400 ml) at 60 °C, at a rate of 2 ml/h. After the addition is finished, the reaction mixture is stirred at 60 °C for 18 h more. After complete evaporation of the solvent, the crude product is dissolved in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. The organic layer is washed several times with water. The organic layer is then

dried over MgSO_4 and the solvent evaporated. Recrystallization of the crude product in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ mixture afforded pure \mathbf{mS}_{37} (120 mg, 38%) as white needles. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=1.78$ (qt, $^3J=7.1$ Hz, 2H ; H_a), 2.29 (qt, $^3J=6.1$ Hz, 4H ; H_d), 2.86 (t, $^3J=7.0$ Hz, 4H ; H_b), 4.16 (t, $^3J=6.0$ Hz, 4H ; H_c), 4.32 (t, $^3J=6.1$ Hz, 4H ; H_e), 6.84 (d, $^3J=8.8$ Hz, 4H ; H_m), 7.08 (d, $^3J=9.1$ Hz, 4H ; H_{Am}), 7.28 (d, $^3J=8.8$ Hz, 4H ; H_o), 7.78 (d, $^3J=7.6$ Hz, 4H ; $\text{H}_{5,5'}$), 7.84 (d, $^3J=7.8$ Hz, 4H ; $\text{H}_{3,3'}$), 7.90 (t, $^3J=7.6$ Hz, 4H ; $\text{H}_{4,4'}$), 8.13 (d, $^3J=8.9$ Hz, 4H ; H_{Ao}) ppm.



50- $[\text{PF}_6]_2$: A suspension of $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.05 g, 0.06 mmol) and \mathbf{mS}_{37} (0.047 g, 0.06 mmol) in ethylene glycol (10 ml) was heated at 115 °C during 2 hours. The reaction mixture was then allowed to reach room temperature and an excess of saturated solution of KPF_6 in water was added. The yellow precipitate was filtered and washed with water. The product was then dissolved in acetone, and diethylether was added in order to remove the excess of ligand. The filtration of the precipitate afforded **50- $[\text{PF}_6]_2$** (0.080 g, 91%) as a pure form. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{acetone}$) : $\delta=3.56$ (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H ; CH_2), 4.10 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H ; CH_2), 5.42 (d, $^3J=8.9$ Hz, 4H ; H_o), 5.53 (d, $^3J=8.9$ Hz, 4H ; H_m), 6.95 (d, $^3J=8.9$ Hz, 2H ; H_{Am}), 7.39 (dd, $^3J=5.3$ and 8.2 Hz, 2H ; H_8), 7.75 (d, $^3J=5.4$ Hz, 2H ; H_9), 7.88 (d, $^3J=8.9$ Hz, 2H ; H_6), 8.05 (d, $^3J=8.9$ Hz, 2H ; H_5), 8.10 (d, $^3J=7.1$ Hz, 2H ; H_7), 8.25 (m, 6H, H_{Ao} , $\text{H}_{4,4'}$), 8.32 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H ; $\text{H}_{3,3'}$), 8.38 (dd, $^3J=6.1$ and 7.5 Hz, 2H ; H_3), 8.61 (d, $^3J=6.9$ Hz, 2H ; $\text{H}_{5,5'}$), 8.83 (d, $^3J=7.14$ Hz, 2H ; H_4), 9.75 (d, $^3J=5.3$ Hz, 2H ; H_2) ppm.



CRYSTALLOGRAPHIC DATA

m₃₅

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: 2(C ₃₉ H ₄₈ N ₂ O ₆)
Molecular weight	: 1281.65
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 15.6356(2)
b(Å)	: 21.2472(3)
c(Å)	: 23.4524(4)
α(deg)	: 95.775(5)
β(deg)	: 107.462(5)
γ(deg)	: 108.025(5)
V(Å ³)	: 6904.7(2)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.16*0.14
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.23
F000	: 2752
μ(mm ⁻¹)	: 0.083
Trans. min and max	: 0.7892/1.0000
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -15,15/-21,21/-23,20
Theta limits(deg)	: 2.5/20.82
Number of data meas.	: 26322
Number of data with I > 3 σ(I)	: 8754
Number of variables	: 1671
R	: 0.058
Rw	: 0.070
GOF	: 1.190
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.185

9-[PF₆]₂

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: C ₂₀₁ H ₂₃₀ F ₂₄ N ₁₂ O ₂₇ P ₄ Ru ₂ : 2(C ₈₇ H ₈₆ N ₆ O ₈ Ru) · 4PF ₆ · 9C ₃ H ₆ O · 2H ₂ O
Molecular weight	: 4028.14
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 16.3590(2)
b(Å)	: 17.8897(3)
c(Å)	: 19.8402(4)
α(deg)	: 107.831(5)
β(deg)	: 109.742(5)
γ(deg)	: 99.059(5)
V(Å ³)	: 4977.2(1)
Z	: 1
Color	: orange
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.16*0.14
D _{calc} (gcm ⁻³)	: 1.34
F ₀₀₀	: 2100
μ(mm ⁻¹)	: 0.276
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,21/-23,22/-25,23
Theta limits(deg)	: 2.5/27.50
Number of data meas.	: 22355
Number of data with I > 3 σ(I)	: 10419
Number of variables	: 1214
R	: 0.061
Rw	: 0.086
GOF	: 1.514
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.085

35-[PF₆]₂

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: C ₂₀₁ H ₂₃₀ F ₂₄ N ₁₂ O ₂₇ P ₄ Ru ₂ : 2(C ₈₇ H ₈₆ N ₆ O ₈ Ru) · 4PF ₆ · 9C ₃ H ₆ O · 2H ₂ O
Molecular weight	: 4028.14
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 16.3590(2)
b(Å)	: 17.8897(3)
c(Å)	: 19.8402(4)
α(deg)	: 107.831(5)
β(deg)	: 109.742(5)
γ(deg)	: 99.059(5)
V(Å ³)	: 4977.2(1)
Z	: 1
Color	: orange
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.16*0.14
D _{calc} (gcm ⁻³)	: 1.34
F ₀₀₀	: 2100
μ(mm ⁻¹)	: 0.276
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,21/-23,22/-25,23
Theta limits(deg)	: 2.5/27.50
Number of data meas.	: 22355
Number of data with I > 3 σ(I)	: 10419
Number of variables	: 1214
R	: 0.061
Rw	: 0.086
GOF	: 1.514
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.085

41-[PF₆]₂

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: C ₁₄₈ H ₁₃₄ F ₂₄ N ₁₂ O ₁₃ P ₄ Ru ₂
	: C ₁₃₈ H ₁₂₀ N ₁₂ O ₆ Ru ₂ •4PF ₆ •C ₇ H ₈ •C ₃ H ₆ O
Molecular weight	: 3070.79
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 13.8261(2)
b(Å)	: 15.1133(2)
c(Å)	: 17.0233(3)
α(deg)	: 102.063(5)
β(deg)	: 97.138(5)
γ(deg)	: 98.739(5)
V(Å ³)	: 3393.14(13)
Z	: 1
Color	: red
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.08*0.08
D _{calc} (gcm ⁻³)	: 1.50
F000	: 1574
μ(mm ⁻¹)	: 0.371
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,19/-21,21/-23,23
Theta limits(deg)	: 2.5/30.01
Number of data meas.	: 19720
Number of data with I > 3 σ(I)	: 13069
Number of variables	: 973
R	: 0.063
Rw	: 0.084
GOF	: 1.010
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.130

45-[PF₆]₂

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: C ₅₂ H ₄₄ F ₁₂ N ₄ P ₂ RuS ₄
	: C ₃₈ H ₃₀ N ₄ Ru·C ₁₄ H ₁₄ S ₂ ·2PF ₆
Molecular weight	: 1244.21
Crystal system	: monoclinic
Space group	: C 1 2/c 1
a(Å)	: 24.8007(4)
b(Å)	: 9.0211(2)
c(Å)	: 23.0239(4)
β(deg)	: 102.790(5)
V(Å ³)	: 5023.3(2)
Z	: 4
Color	: yellow
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.05*0.03
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.65
F000	: 2520
μ(mm ⁻¹)	: 0.630
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -34,34/-12,11/-32,32
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 12467
Number of data with I > 3 σ(I)	: 4713
Number of variables	: 339
R	: 0.048
Rw	: 0.062
GOF	: 1.175
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.916

46-[PF₆]₂

Table 1 : X-ray experimental data

Formula	: C ₈₇ H ₈₂ F ₂₄ N ₈ O ₃ P ₄ Ru ₂ S ₄
	: C ₇₈ H ₆₄ N ₈ Ru ₂ S ₄ •4PF ₆ •3C ₃ H ₆ O
Molecular weight	: 2197.93
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 14.2486(2)
b(Å)	: 16.4565(2)
c(Å)	: 20.5075(3)
α(deg)	: 103.805(5)
β(deg)	: 106.088(5)
γ(deg)	: 94.375(5)
V(Å ³)	: 4434.3(1)
Z	: 2
Color	: yellow
Crystal dim(mm)	: 0.16*0.06*0.04
D _{calc} (gcm ⁻³)	: 1.65
F000	: 2224
μ(mm ⁻¹)	: 0.613
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,20/-23,23/-28,27
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 25818
Number of data with I > 3 σ(I)	: 12693
Number of variables	: 1192
R	: 0.055
Rw	: 0.066
GOF	: 1.028
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.070

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Moore, G. E. *Electronics* **1965**, 38, 114.
- (2) Feynman, R. P. *Eng. Sci* **1960**, 23, 22.
- (3) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, 408, 541.
- (4) Maddox, J. *Nature* **1985**, 317, 571.
- (5) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- (6) Dantas, S. O.; C., d. S. M.; Galvao, D. S. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 207.
- (7) Aviram, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.
- (8) Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science* **2000**, 289, 94.
- (9) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348.
- (10) Sauvage, J.-P., Ed. *Struct. Bonding* Berlin, **2001**.
- (11) Abrahams, J. P.; Leslie, A. G. W.; Lutter, R.; Walker, J. E. *Nature* **1994**, 370, 621.
- (12) Boyer, P. D. *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, 215.
- (13) *Science* **2003**, 302, 556.
- (14) Sauvage, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611.
- (15) Kelly, T. R.; Tellitu, I.; Sestelo, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1866.
- (16) Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun* **1996**, 2005.
- (17) Collin, J.-P.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P. *New J. Chem.* **1997**, 21, 525.
- (18) Brouwer, A. M.; Frochot, C.; Gatti, F. G.; Leigh, D. A.; Mottier, L.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Wurpel, G. W. H. *Science* **2001**, 291, 2124.
- (19) Harray, F. *Graph Theory* Reading, Massachusetts, **1969**.
- (20) Mislow, K. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, 86, 595.
- (21) Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4433.
- (22) Frisch, H. L.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3789.
- (23) Zelikovich, L.; Libman, J.; Shanzer, A. *Nature* **1995**, 374, 790.
- (24) Belle, C.; Gautier-Luneau, I.; Pierre, J.-L.; Scheer, C.; Saint-Aman, E. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3706.
- (25) Belle, C.; Pierre, J.-L.; Saint-Aman, E. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1399.
- (26) Amendola, V.; Fabbrizzi, L.; Mangano, C.; Pallavicini, P. *Structure and Bonding* **2001**, 99, 79.
- (27) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, 401, 152.
- (28) Feringa, B. L.; Jager, W. F.; de Lange, B.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5468.
- (29) Jager, W. F.; de Jong, J. C.; de Lange, B.; Huck, N. P. M.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 348.
- (30) Huck, N. P. M.; Jager, W. F.; de Lange, B.; Feringa, B. L. *Science* **1996**, 273, 1686.
- (31) Harada, N.; Saito, A.; Koumura, N.; Roe, D. C.; Jager, W. F.; Zijlstra, R. W. J.; de Lange, B.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7249.
- (32) Schill, G. *Catenanes, Rotaxanes and Knots*; Academic Press: New York, **1971**.
- (33) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5091.
- (34) Schill, G.; Lüttringhaus, A. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 567.
- (35) Weck, M.; Mohr, B.; Sauvage, J. P.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5463.
- (36) Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Vicent, C.; Williams, D. J. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404.

- (37) Hunter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303.
- (38) Vögtle, F.; Meier, S.; Hoss, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1616.
- (39) Jeon, Y.-M.; Whang, D.; Kim, J.; Kim, K. *Chem. Lett.* **1996**, *7*, 503.
- (40) McArdle, C. P.; Irwin, M. J.; Jennings, M. C.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 723.
- (41) Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399.
- (42) Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133.
- (43) Leigh, D. A.; Wong, J. K. Y.; Dehez, F.; Zerbetto, F. *Nature* **2003**, *424*, 174.
- (44) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, P.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *85*, 85.
- (45) Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M. T.; Maestri, M. *Top. Curr. Chem.* **1978**, *75*, 1.
- (46) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood: Chichester, **1991**.
- (47) Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
- (48) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; de Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
- (49) Adamson, A. W. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 798.
- (50) Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2730.
- (51) Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 157.
- (52) Gleria, M.; Minto, F.; Beggiano, G.; Bortolus, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 285.
- (53) Wallace, W. M.; Hoggard, P. E. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2141.
- (54) Hoggard, P. E.; Porter, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1457.
- (55) van Houten, J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853.
- (56) van Houten, J.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3381.
- (57) Durham, B.; Walsh, R. J.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860.
- (58) Pinnick, D. V.; Durham, B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1440.
- (59) Coe, B. J.; Friesen, D. A.; Thompson, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4575.
- (60) Rogers, C. W.; Wolf, M. O. *Chem. Commun* **1999**, 2297.
- (61) H.-F., S.; Wilson, S. W.; Pomerantz, M.; Walsh, J. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 786.
- (62) Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3335.
- (63) Kirchhoff, J. R.; McMillin, D. R.; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1138.
- (64) Crutchley, R. J.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2276.
- (65) Ross, H. B.; Boldaji, M.; Rillema, D. P.; Blanton, C. B.; White, R. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1013.
- (66) Allen, G. H.; White, R. P.; Rillema, D. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2613.
- (67) Collin, J.-P.; Laemmel, A.-C.; Sauvage, J.-P. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 22.
- (68) Laemmel, A.-C.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Eur. J. Inorg. Chem* **2003**, 467.
- (69) Pomeranc, D.; Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *C.R. Acad. Sci* **2001**, *4*, 197.
- (70) Hayoz, P.; von Zelewsky, A.; Stoeckli-Evans, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111.
- (71) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Furusho, Y.; Laemmel, A.-C.; Sauvage, J.-P. *Chem. Commun* **2000**, 1935.

- (72) Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Furusho, J.; Furusho, Y.; Laemmel, A.-C.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1215.
- (73) Pomeranc, D.; Heitz, V.; Chambron, J.-C.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12215.
- (74) Pomeranc, D.; Jouvenot, D.; Chambron, J.-C.; Collin, J.-P.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4247.
- (75) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer and J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- (76) M.-V. Martinez-Diaz, N. Spencer and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1904-1907.
- (77) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Frechet, J. W. Leon, F. M. Raymo and N. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12012-12020.
- (78) G. M. Hubner, G. Nachtsheim, Q. Y. Li, C. Seel and F. Vogtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 1269-1272.
- (79) N. Weber, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage *Inorg Chem.* **2003**, *42*, 6780-92.
- (80) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.* **1992**, *16*, 1131-3.
- (81) M. J. Gunter, N. Bampos, K. D. Johnstone, J. K. M. Sanders, *N. J. Chem.* **2001**, *25*, 166-173.
- (82) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.* **1995**, *7*, 781-2.
- (83) O. Lukin, T. Kubota, Y. Okamoto, F. Schelhase, A. Yoneva, W. M. Mueller, U. Mueller, F. Voegtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4542-4545.
- (84) Gibson, H. W.; Lee, S. H.; Engen, P. T.; Lecavalier, P.; Sze, J.; Shen, Y. X.; Bheda, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748.
- (85) Loren, J. C.; Siegel, J. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 754.
- (86) Mobian, P.; Kern, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392.
- (87) Raehm, L.; Kern, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3310.
- (88) Bonnet, S.; Collin, J.-P.; Gruber, N.; Sauvage, J.-P.; Schofield, E. R. *Dalton Trans.* **2003**, *24*, 4654.
- (89) Hiu-Tung Chen, C.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1015.
- (90) Root, M. J.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2731.
- (91) Brown, G. M.; Callahan, R. W., Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1915-1921.
- (92) Newkome, G. R.; Panteleo, D. C.; Puckett, W. E.; Ziefle, P. L.; Deutsch, W. A. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1981**, *43*, 1529.
- (93) Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. C. S., Dalton Trans: Inorg Chem*, **1973**, *2*, 204.