



HAL
open science

Synthèse d'engrenages moléculaires

Guillaume Erbland

► **To cite this version:**

Guillaume Erbland. Synthèse d'engrenages moléculaires. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30112 . tel-02868080

HAL Id: tel-02868080

<https://theses.hal.science/tel-02868080>

Submitted on 15 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Guillaume ERBLAND

Le 26 septembre 2019

Synthèse d'engrenages moléculaires

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Unité de recherche :

CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

Thèse dirigée par

Gwenaël RAPENNE et Claire KAMMERER

Jury

Mme Valérie MARVAUD, Rapporteur

M. Marc SALLÉ, Rapporteur

M. Jean WEISS, Examineur

M. Michel ETIENNE, Examineur

M. Gwenaël RAPENNE, Directeur de thèse

Mme Claire KAMMERER, Co-directrice de thèse

À la mémoire de Jean-Josèphe Erbland

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier Dr. Etienne Snoeck, directeur du laboratoire CEMES-CNRS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer au Prof. Gwénaél Rapenne toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de la réalisation de cette thèse. Ce parcours a été jalonné de belles opportunités, ainsi j'ai pu découvrir Boston, Chicago, Sendai, Sapporo et la région du Kansai au Japon (et aussi les Karaokés Japonais). Merci pour ta patience et pour le temps que tu as octroyé à la correction de ce manuscrit.

Un grand merci au Dr. Claire Kammerer, qui a été présent au quotidien. J'ai apprécié ta pédagogie toujours bienveillante ainsi que ta disponibilité. En bon alsacien, je penserai à toi à chaque fois que j'utiliserai ta recette de vin chaud.

Je remercie enfin les membres du jury, le Dr. Valérie Marvaud, le Prof. Marc Sallé, le Dr. Jean Weiss et le Prof. Michel Étienne pour vos évaluations particulièrement attentive et approfondie de mon travail ainsi que l'enthousiasme que vous avez communiqué lors de la discussions.

Je tiens à remercier également :

Le Prof. Tsuyoshi Kawai pour m'avoir accueilli chaleureusement dans son équipe durant deux mois et demi, de juin à août 2018.

Ryosuke Asato, Hiroki Takeuchi, Ryo Mizutsu, Shiori Matsuoka, Hiroto Yoshida et tous les étudiants du groupe "Photonic Molecular Science" de NAIST pour leur chaleureux accueil et pour m'avoir fait découvrir la culture Japonaise.

Le Groupe Nano Sciences animé par Érik Dujardin pour m'avoir accueilli. J'ai eu le plaisir de rencontrer des personnes issues de parcours, d'expérience et de pays différents réunis par la science dans un but commun. Je ne retiendrai que le meilleur de toute l'expérience acquise durant ces 3 ans.

Dr. Christian Joachim pour sa sympathie et l'aide qu'il nous a apporté pour la partie théorique et physique du projet.

Saw Wai-Hla pour ça collaboration au projet et les magnifiques images STM de mes molécules et la visite guidée de Chicago et celle de ses installations dans le campus d'Argon.

Dr. Colin John Martin qui est de bon conseil et m'a beaucoup appris en chimie. Je me souviendrai longtemps de toute ces soirées dans les Pubs (plus ou moins) Irlandais de Toulouse. Si on m'a félicité pour ma progression en anglais c'est avant tout grâce à toi quoi que tu puisses en penser.

Théo Guérin et Yohan Gisbert qui ont contribué à l'avancement de cette thèse. Avec eux, j'ai découvert la satisfaction de transmettre mes connaissances et mon savoir-faire.

Dr. Seifallah Abid pour avoir partagé le laboratoire avec moi, même si je prenais parfois beaucoup de place. Aussi pour la bonne humeur malgré la répétition de certaines blagues. C'est pardonné.

Dr. Andrej Jancarik pour son soutien et ses conseils en chimie. Je me souviendrai longtemps de ton soutien durant la conférence à Sapporo (et pour les Karaokés) mais également l'incident du bar "les diplomates" à Toulouse.

Les Dr. André Gourdon, Jacques Bonvoisin et Michael Kleinwächter qui en bon chimistes m'ont soutenu et prodigué d'excellent conseil ou m'ont permis d'élargir mes connaissances dans les domaines dont je ne suis pas expert.

Christine Viala pour son soutien moral et ses expériences psychologiques ! Je te remercie pour m'avoir permis de m'échapper, par la découverte de magnifique paysages et par nos discussions, lors des nombreuses randonnées où tu as été notre guide. Merci pour ta bienveillance. Je garderai également un très bon souvenir de ses discussions (plus ou moins) philosophiques avec Jonathan B.

Je remercie la Team Tarot des pauses déjeuner : Rémi A. pour ces stratégies risquées, Ariane P. pour ses fourberies, Julien D. pour son jeté de carte légendaire et Tawfa O. pour ces chansons bien inspirées. Je remercie Katherine S. et Eugen R. pour leurs convivialités et leurs bonnes humeurs durant les nombreuses soirées passées chez eux. On s'est bien régalé on a bien rigolé en toute simplicité. Je remercie Laureen M. et Lucas F. pour la randonnée raquette (sans raquette), une pénible aventure mais gratifiante, un peu comme une thèse. Je remercie Rajarshi S. R. pour m'avoir fait découvrir la culture indienne (et ton fameux "butter chicken"), pour ta curiosité et ton ouverture d'esprit. Je voulais vous dire à tous que je n'oublierai pas tous les bons moments passés ensemble, toutes les autres belles aventures que l'on a vécu, autant d'impérissables souvenirs gravés à jamais dans mon cœur et dans ma mémoire.

Séverine L. éminent membre du "Murder Club" avec nos discussions scientifiques très inquiétantes.

Marie H., Maxime V., Jan Patrick C., Pablo R., Yann B., Gaspard L., Germercy P., Gaëlle B., les StreetWarriors (Tibo J., Emilie, François, Delphine S.), la team Lezat (Laurene P., Joanna K., Nadia H., François M., Julien V., Elisé N.) et tous ceux et celles que j'oublie pour avoir contribué à ma vie Toulousaine et rempli ma mémoire d'innombrables souvenirs.

Dory pour... Ben j'ai tout oublié...

Merci à tous ceux et celles qui ont participé aux différentes soirées et concours de gâteaux que j'ai initié au laboratoire. J'espère que ces événements conviviaux perdureront car ils permettent des rencontres et des discussions avec des personnes de tout le laboratoire.

Mes parents et ma famille pour leurs soutiens sans faille malgré la distance. C'est grâce à eux que je suis arrivé aussi loin dans la vie. Merci

Sommaire

Sommaire	11
Abreviations	13
Introduction	15
1. Qu'est-ce qu'une machine.....	15
2. Histoire.....	15
3. Quelques exemples de machines naturelles.....	19
4. Vers la miniaturisation ultime : les machines moléculaires.....	21
5. Les engrenages.....	28
Chapitre 1 : Optimisation de la synthèse des précurseurs halogénés	39
1. Amélioration de la synthèse des tripodes.....	41
2. Synthèse optimisée des complexes de ruthénium(II).....	48
3. Synthèse d'un précurseur pentaïodé.....	52
4. Etudes STM du complexe de ruthénium pentabromé.....	58
5. Conclusions.....	61
Chapitre 2 : synthèse d'engrenages à pales de type aryle, carbazole et BODIPY	63
1. Couplage de Suzuki-Miyaura test : synthèse du rotor ferrocénique.....	63
2. Synthèse et étude d'une nouvelle famille d'engrenages aryliques....	65
3. Synthèse d'engrenages à pales 2D : les engrenages carbazoles.....	74
4. Synthèse d'engrenages à pales 2D : les engrenages BODIPYs.....	74

Chapitre 3 : synthèse d'engrenages porphyriniques...	95
1. Synthèse d'engrenages porphyriniques symétriques	95
2. Vers la synthèse d'engrenages porphyriniques dissymétriques	100
Conclusion	105
Perspectives	107
Bibliographie	111
Partie expérimentale	115
1. Généralités	115
2. Synthèse des molécules	117
3. Caractérisation des complexes par spectroscopie d'absorption UV-Visible	142
4. Caractérisation des complexes par voltammétrie cyclique	145

Abréviations

ACN : Acétonitrile
ADP : adénosine diphosphate
AFM : Atomic force microscopy
ATP : adénosine triphosphate
CCM : Chromatographie sur couche mince
Cp : η^5 -Cyclopentadiényle
DCI : desorption chemical ionization
DFT : Density Functional Theory
DMF : Diméthylformamide
DMSO : Diméthylsulfoxyde
dppf : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
DTCB : *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphényl)-2-méthyl-2-propénylidene]malononitrile
équiv. : équivalent
ESI : Electrospray Ionization
Fc : Ferrocényle
FTIR-ATR : Fournier Transform Infra-Red- Attenuated Total Reflection
HB-NPB : hexa-*p-tert*-butyl-pyrimidopentaphénylbenzene
HRMS : High Resolution Mass Spectrometry
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: kilojoules par mole
LMCT : Ligand to Metal Charge Transfert
MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MS : Mass Spectrometry
nm : nanomètre
NOESY : Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OAc : acétate
OTf : trifluorométhylsulfonate
Pi : pyrophosphate
PIFA : bis[(trifluoro-acétoxy)iodo]benzène
pN : picoNewton
ppm : partie par million
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
Rf : Rapport frontal
RX : Rayons X
SCE : Saturated Calomel Electrode
SPhos : 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényle
STM : Scanning Tunneling Microscopy
t.a. : Température ambiante (20 °C)
^tBu : *tert*-butyl
TBAF : Tetra-*n*-butyl ammonium fluoride

TIB : Trisindazolyborate

THF : Tétrahydrofuranne

TLC : Thin-Layer Chromatography

UV-Vis : Ultraviolet – Visible

μA : microampère

μm : micromètre

Introduction

1 Qu'est-ce qu'une machine

Une machine est un appareil ou ensemble d'appareils capable d'effectuer un certain travail ou une certaine fonction, soit sous la conduite d'un opérateur, soit d'une manière autonome. On appelle machines simples les dispositifs mécaniques les plus rudimentaires capables de transformer une force de module et de direction définis en une autre force de module ou de direction différente. Il existe six types de machines simples (**Figure 1**) : les leviers, les poulies incluant la roue, les coins, les treuils, les vis sans fin incluant les engrenages et le plan incliné.

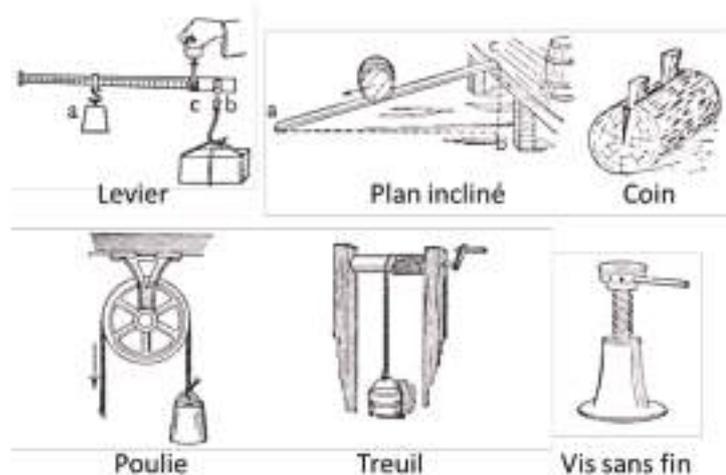


Figure 1 Les machines simples.

2 Histoire

2.1 Machine antique : La machine d'Anticythère

Les engrenages sont connus des mécaniciens grecs depuis le IV^{ème} ou V^{ème} siècle av. J.-C. mais restent très peu utilisés à cette époque, on leur préfère alors l'utilisation de la roue et de la poulie. On note tout de même l'existence d'un artefact exceptionnel, la machine d'Anticythère découverte en 1901.⁽¹⁾ Elle fut découverte dans l'épave d'un bateau romain naufragé entre 70 et 90 av. J.-C. au large de l'île grecque d'Anticythère. Beaucoup d'énigmes entourent encore cette machine notamment sur son concepteur, son origine et son âge. Il est

communément admis qu'il s'agit d'une machine calculant les cycles astronomiques complexes de la lune et du soleil. Elle indique également les éclipses et leurs particularités comme leurs intensités et leurs couleurs.^[2] Elle utiliserait un ancien système de cycle Babylonien de prédiction d'éclipses, basé sur 223 mois lunaires, établi au 7^e siècle av. J.-C. L'analyse de la surface a permis de mettre à jour des écrits jusqu'alors invisibles. La partie frontale arbore les signes du zodiaque ainsi qu'un index astrologique. La face interne de la partie frontale présente le cycle astronomique des cinq planètes connues à cette époque. Ceci sous-entend fortement que la machine d'Anticythère avait une fonction de planétarium. La face arrière contient le calendrier lunaire schématisé des prédictions des éclipses.

L'analyse minutieuse aux Rayons X (RX) des 82 fragments a permis de révéler la structure interne de la machine (**Figure 2**). Elle se compose de plusieurs dizaines de pièces de bronze. Les engrenages qui la composent sont solidaires et disposés sur plusieurs niveaux. Leurs tailles varient de 1 à 20 cm.



Figure 2 Reconstitution informatique éclatée de la machine d'Anticythère (gauche). Cartographie haute résolution recto verso de la surface des 7 fragments principaux (droite).^[3]

Dans la littérature, on retrouve la description de deux machines similaires. En effet Cicéron évoque deux machines complexes, un planétarium capable de reproduire le cycle de la lune, du soleil, des cinq planètes connues et d'une sphère céleste. Il mentionne également une machine analogue confectionnée par son ami Posidonios. Il aurait donc existé au moins trois machines antiques.

À ce jour, la machine d'Anticythère reste le mécanisme antique la plus complexe jamais découvert. Ceci est d'autant plus surprenant qu'il faudra attendre plus d'un siècle avant l'apparition de mécanismes similaires. Malgré l'existence de tels mécanismes, peu d'exemples d'utilisations d'engrenages ont été rapportés. Il faudra attendre le Moyen-Age, à partir du X^e siècle, pour voir les engrenages s'utilisés principalement dans les moulins (**Figure 3**), ils sont alors fabriqués en bois.



Figure 3 Exemple d'engrenage en bois dans un moulin à vent.

2.2 Des montres aux automates

Les premières horloges mécaniques datent du XIII^{ème} et ont évolué jusqu'au XVIII^{ème} siècle où la mécanique horlogère était alors considérée comme la technique de pointe qui passionnait toutes les élites. Le XVIII^{ème} siècle étant le siècle des lumières, le contexte social et culturel a été très fécond pour la production de pièces mécaniques, c'est à cette période que l'on voit naître les plus beaux automates. Ce sont les horlogers qui construisent alors ces automates pour accroître leur prestige. D'abord associés aux horloges, les automates sont sortis du milieu de l'horlogerie pour donner des objets d'orfèvrerie animés. Très vite les grands horlogers réalisent des automates visant à imiter la vie, comme par exemple les cages à oiseaux siffleurs. Ces automates animaliers ont certainement été inspirés par la pensée de Descartes, selon laquelle les animaux sont des machines.

« Je sais bien que les bêtes font beaucoup de choses mieux que nous, mais je ne m'en étonne pas car cela même sert à prouver qu'elles agissent naturellement et par ressorts, ainsi qu'une horloge, laquelle montre bien mieux l'heure qu'il est, que notre jugement ne nous l'enseigne. Et sans doute que, lorsque les hirondelles viennent au printemps, elles agissent en cela comme des horloges. » Descartes *Lettre au marquis de Newcastle 1646* (*Ceuvres et lettres*, chez Gallimard)

Ils ne tardèrent pas non plus à réaliser des automates humanoïdes (**Figure 4**). On peut notamment citer les automates de Jacques de Vaucanson, tantôt animaliers comme son célèbre canard (1739) qui ingérait des aliments qu'il excrétaient ensuite en une bouillie nauséabonde, et qui battait également des ailes, tantôt humanoïdes comme le joueur de flûte (1738) ou de tambourin (1739).

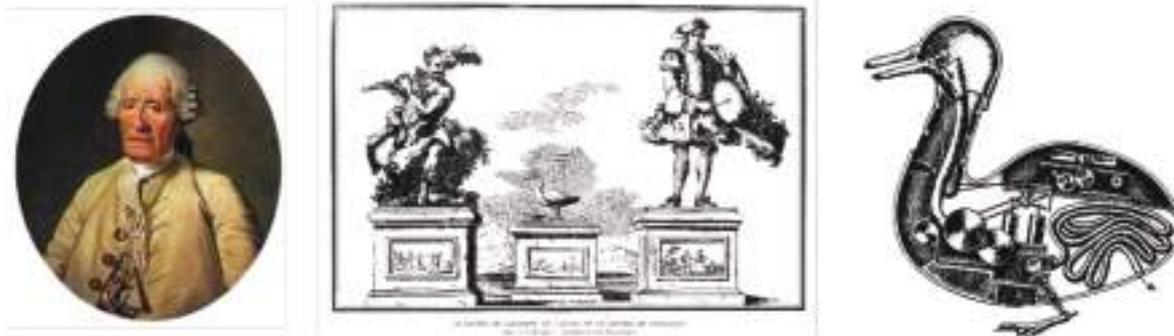


Figure 4 Représentation de Jacques de Vaucanson et gravure représentant le joueur de flûte, le canard et le joueur de tambourin. A droite, une vue en coupe présentant le mécanisme animant le canard.

On peut également citer les automates de Pierre et Henri-Louis Jaquet-Droz : l'écrivain, le dessinateur et la joueuse de clavecin, toujours exposés à Neuchâtel, qui ont été réalisés entre 1767 et 1774. "L'écrivain" (**Figure 5**), ayant le mécanisme sans doute le plus complexe des trois, est programmable et peut écrire n'importe quel texte de 40 caractères latins sur trois lignes. Il est constitué de près de 6000 pièces allant de quelques millimètres à plusieurs centimètres.



Figure 5 "L'écrivain", automate réalisé par Pierre Jaquet-Droz en 1774, vue de face et de dos.

Enfin, à cette époque, les automates industriels les plus perfectionnés furent les métiers à tisser automatiques. La révolution industrielle a permis une forte mécanisation-automatisation de l'industrie mais les engrenages n'étaient que peu présents et l'on préférait les systèmes moins chers utilisant poulies et courroies pour transmettre un mouvement. Néanmoins leurs utilisations étaient dangereuses car la courroie pouvait glisser et causer des accidents. Les engrenages étaient utilisés plutôt pour des machines de précision et dans les véhicules comme les trains ou les voitures. L'avènement de la machine à vapeur, du train, puis de la voiture vont progressivement populariser les engrenages. Aujourd'hui, bien que les voitures soient de plus en plus à commandes électriques, on retrouve toujours des engrenages dans les parties essentielles de la voiture comme la boîte de vitesses ou le moteur.

3 Quelques exemples de machines naturelles

3.1 Dans le monde animal : les insectes

Très peu de cas d'engrenages naturels ont été rapportés. Un très bel exemple est présent chez un insecte, la cigale bossue (*Issus coleoptratus*). Il a été étudié en 2013 par Burrows et Sutton.^[4] Cet insecte de 2 mm est connu pour ses sauts impressionnants en termes de distance (jusqu'à 2m) et de précision couplée à une grande vitesse d'exécution. L'observation en microscopie électronique de la base des pattes postérieures utilisées pour sauter, a révélé la présence de deux bandes dentelées et incurvées (**Figure 6**). Une vidéo prise en haute vitesse montre que ces engrenages s'engrènent lors de la préparation du saut, permettant ainsi une parfaite coordination des pattes postérieures.



Figure 6 La cigale bossue (A) et une image prise au microscope électronique à balayage du système d'engrenages reliant les deux pattes arrières de l'insecte.^[4]

3.2 Ce que l'on appelle la machinerie cellulaire

Plus proche de nous, il existe tout un système de machines moléculaires naturelles, c'est ce qu'on appelle la machinerie cellulaire. En effet, les cellules contiennent de formidables petites machines indispensables à la vie capables de mouvement. On peut par exemple citer l'ATP synthase qui est un véritable petit moteur d'environ 10 nm de diamètre pour 25 nm de long, alimentant la cellule en énergie.^[5] L'ATP synthase (**Figure 7**) est une protéine transmembranaire utilisant le gradient de pH présent entre les deux compartiments cellulaires pour le convertir en énergie chimique par la formation d'adénosine triphosphate (ATP) à partir d'adénosine diphosphate (ADP) et de pyrophosphate (Pi). Elle est constituée de deux parties, une première partie intégrée dans la membrane plasmique interne de la mitochondrie (F_0) et une seconde qui se trouve dans la matrice mitochondriale (F_1). La partie F_0 se compose elle-même d'une partie mobile c et de parties statiques a et b . Le passage d'un proton d'un compartiment vers l'autre via des demi-canaux présents sur les sous unités a et c va entraîner la rotation de la sous-unité c . Le sens de la rotation va dépendre du gradient de pH présent entre les deux compartiments mitochondriaux. Cette rotation va ensuite activer la partie F_1 qui va produire de

l'énergie thermique libérée par l'hydrolyse d'ATP en ADP ou stocker de l'énergie en reconstituant de l'ATP à partir d'ADP et de P_i . L'ATP synthase est un moteur moléculaire unidirectionnel et réversible, capable de fournir une quantité importante d'énergie chimique à la cellule en fonction des besoins de celle-ci, le moment de la sa force est estimé à environ 80 à 100 pN.nm.^[6]

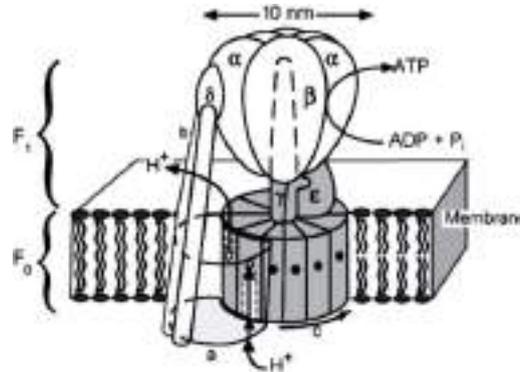


Figure 7 Schéma de l'ATP synthase dans la membrane plasmique. La partie grise représente la partie rotative de la molécule, les sous-unités α et β constituent l'arbre tournant.

Un autre mouvement rotatif est également observé pour les flagelles, organes locomoteurs des bactéries et des spermatozoïdes. Le principe de fonctionnement de ces moteurs est très proche de celui de l'ATP synthase puisqu'ils exploitent un gradient d'ions entre deux compartiments.^[6] Les flagelles utilisent la force motrice d'un gradient de protons excepté pour celles de certaines bactéries marines qui utilisent un gradient d'ions sodium. Le nombre de protons nécessaires pour réaliser un tour est estimé à 1200 (contre 12 protons/tour pour l'ATP synthase). Les flagelles ont un diamètre à la base d'environ 40 nm et fournissent une force motrice dont le moment est compris entre 2700 à 4600 pN.nm.

Deux autres types de protéines, importantes pour les organismes humains, sont les myosines et les kinésines (**Figure 8**). Ces protéines sont impliquées dans le déplacement du matériel intracellulaire (vésicules, organites, autres protéines, ...) via un déplacement linéaire en présence d'ATP le long de filaments d'actines pour les myosines V et le long des microtubules pour les kinésines. La myosine V, est capable de parcourir sur les filaments d'actine des distances allant jusqu'à quelques micromètres, à une vitesse moyenne de 400 nm.s^{-1} et la force maximale produite est de l'ordre de 2 pN. Les kinésines sont capables de parcourir jusqu'à un micromètre à une vitesse moyenne de 1000 nm.s^{-1} et la force maximale produite est de l'ordre de 6 pN. Le déplacement des kinésines se fait par sauts alors que la myosine effectue un déplacement par étape souvent comparé à la marche.

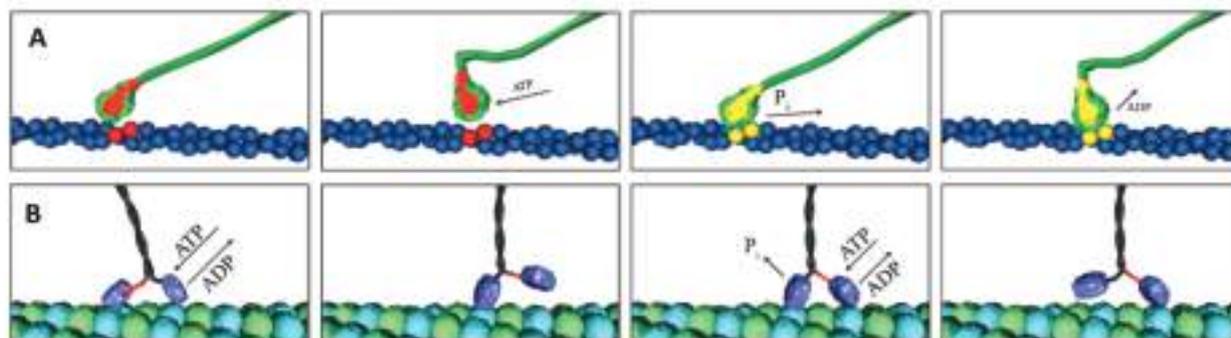


Figure 8 Illustration du mouvement de la kinésine par saut (A) et de la "marche" de la myosine V (B)

4 Vers la miniaturisation ultime : les machines moléculaires

Le domaine des machines moléculaires artificielles, récompensé par le prix Nobel de chimie en 2016, a connu un développement considérable au cours des deux dernières décennies. Les machines moléculaires sont des objets de la taille d'une molécule ou d'un assemblage de molécules. Elles sont souvent biomimétiques ou technomimétiques c'est-à-dire qu'elles reproduisent, à l'échelle moléculaire des systèmes biologiques (muscles, protéines, moteurs ...) ou mécaniques (engrenages, treuils, voitures ...).

4.1 Le Prix Nobel 2016

En 2016, le Prix Nobel de chimie a été attribué à Jean-Pierre Sauvage, Sir Fraser Stoddart et Ben Feringa pour récompenser leurs contributions dans le domaine des machines moléculaires (Figure 9).



Figure 9 Les trois lauréats du Prix Nobel de chimie 2016 : de gauche à droite Jean-Pierre Sauvage, Sir Fraser Stoddart et Ben Feringa.

4.2 Jean-Pierre Sauvage : contributions choisies^{[7][8][9]}

Le groupe de J.-P. Sauvage a beaucoup travaillé sur les mouvements contrôlés dans des complexes métalliques de type caténanes et rotaxanes.^{[7][8][9]} Dans l'exemple illustré **Figure 10**, le caténane est constitué de deux macrocycles imbriqués l'un dans l'autre. L'un des macrocycles intègre un motif phénantroline (ligand bidentate) et le second est constitué de deux ligands différents, un ligand phénantroline et un ligand terpyridine (ligand terdentate). Ces deux macrocycles coordinent un ion cuivre qui peut être tétravalent au degré d'oxydation I ou pentavalent au degré d'oxydation II. Le mouvement se fait via un échange de ligand lors du changement de degré d'oxydation du métal. Ces processus rédox réversibles conduisent au mouvement d'un macrocycle par rapport à l'autre comme représenté sur la **Figure 10**. Le cuivre(I) est d'abord coordonné à deux ligands phénantroline. Son oxydation conduit à un complexe tétraédrique de cuivre(II) instable ce qui provoque l'échange d'un ligand phénantroline par un ligand terpyridine, conduisant à un complexe de cuivre(II) stable. Le processus inverse est possible via la réduction du cuivre(II) en cuivre(I), le complexe de cuivre(I) pentacoordiné étant instable.

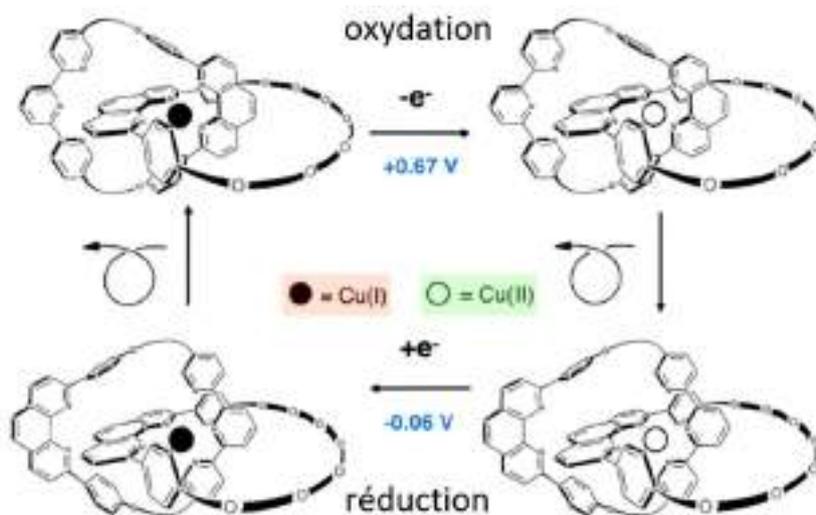


Figure 10 Mouvements moléculaires dans des complexes de cuivre à topologie [2]-caténane.^[7]

Les rotaxanes sont constitués d'un fragment moléculaire linéaire que l'on peut assimiler à un axe autour duquel un macrocycle va pouvoir tourner. L'axe est terminé par des groupements très encombrés (bouchons) afin d'éviter que le macrocycle ne sorte de l'axe. Dans l'exemple illustré ci-dessous (**Figure 11**), le rotaxane comporte un axe présentant un ligand phénantroline et un macrocycle comportant un ligand phénantroline et un ligand terpyridine. Le mouvement du macrocycle par rapport à l'axe utilise le même processus d'oxydation réversible du cuivre que pour le caténane discuté précédemment.

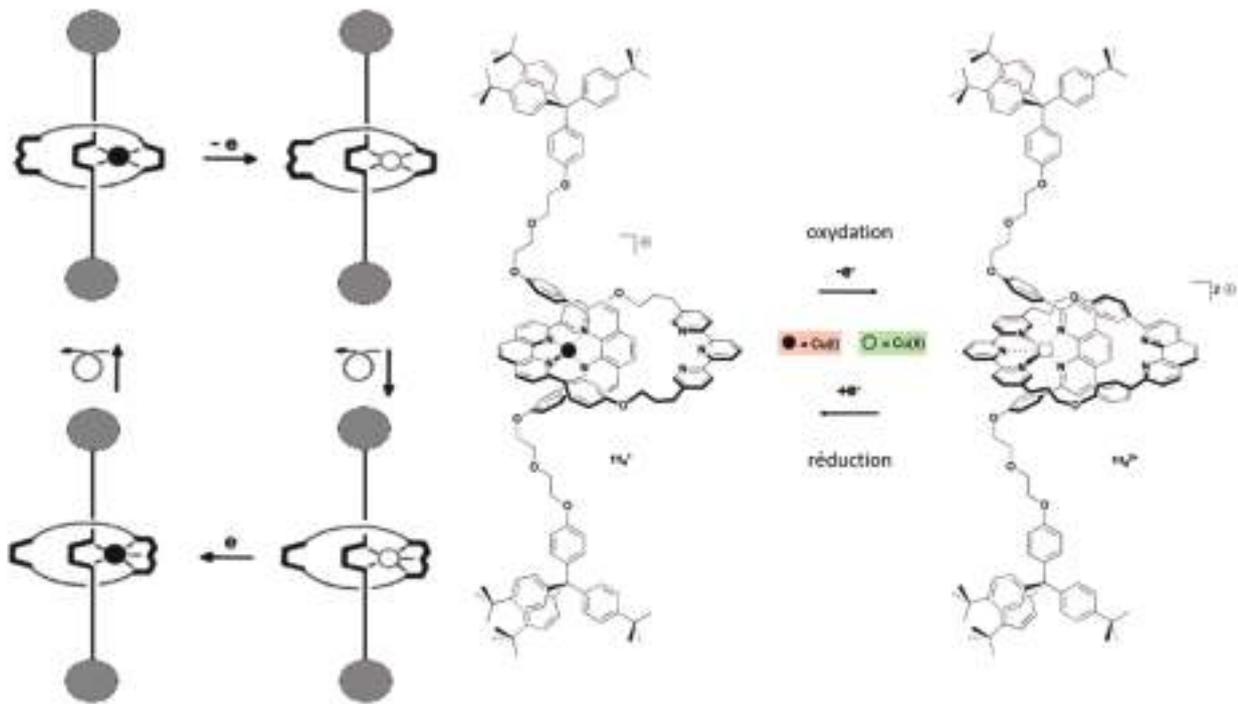


Figure 11 Mouvements moléculaires dans des complexes de cuivre à topologie [2]-rotaxane.^[7]

Les machines développant un mouvement linéaire sont également très intéressantes car elles sont des modèles moléculaires de muscles. Les muscles sont capables de produire un mouvement mécanique linéaire conduisant à une contraction réversible. Cette action est possible grâce au déplacement des filaments épais constitués de myosine sur les filaments fins composés d'actine (Figure 12).

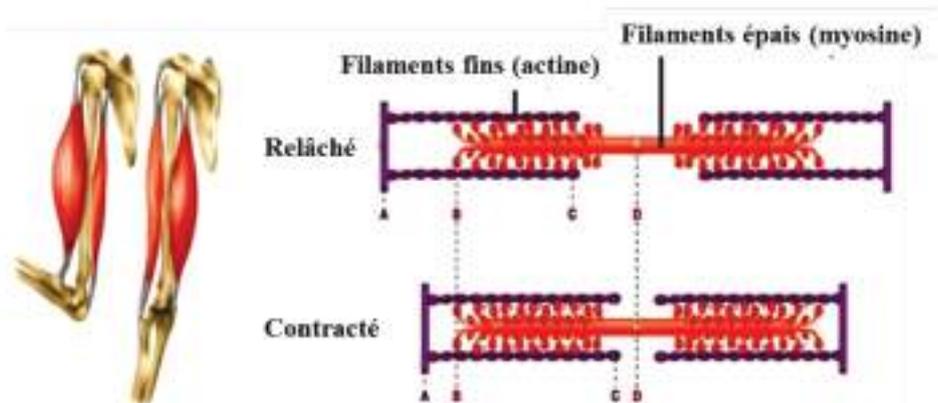


Figure 12 Représentation du fonctionnement du sarcomère qui est l'unité de base des myofibrilles des muscles striés.^[7]

Cette idée de coulissement a inspiré la conception d'un dimère de pseudo-rotaxanes pouvant produire un mouvement linéaire assimilable à celui des muscles. Le pseudo-rotaxane est constitué d'un axe comportant un ligand phénantroline et un ligand terpyridine. Cet axe est

terminé du côté du ligand terpyridine par un groupement très encombré et du côté du ligand phénantroline par un macrocycle contenant un second ligand phénantroline (**Figure 13**).

Pour des raisons synthétiques, le dimère est obtenu sous la forme d'un complexe bimétallique de cuivre(I). Le cuivre(I) ayant une géométrie de coordination tétraédrique, celui-ci est coordonné à deux ligands phénantroline, un ligand de l'axe et l'autre présent sur le macrocycle. Cette configuration correspond à l'état relâché du muscle artificiel. La contraction est obtenue en remplaçant le cuivre(I) par du zinc(II). Le dimère de cuivre(I) est traité avec du cyanure de potassium puis avec du nitrate de zinc(II) conduisant au complexe bimétallique de zinc(II), ce qui correspond à la configuration contractée du muscle. En effet, tout comme le cuivre(II), le zinc(II) préfère une sphère de coordination impliquant un plus grand nombre de ligands. Le zinc(II) est donc coordonné au ligand phénantroline présent sur l'anneau et au ligand terpyridine présent sur l'axe. La configuration relâchée peut être régénérée par une réaction avec un excès de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, démontrant la réversibilité du processus.

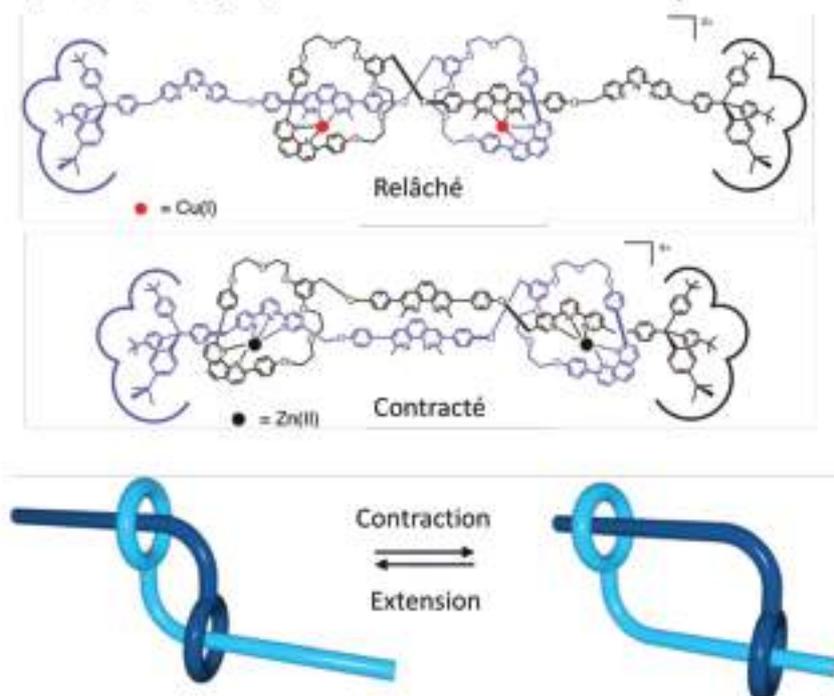


Figure 13 Muscle moléculaire de Sauvage *et al.*.

Ce muscle moléculaire peut s'allonger et se contracter, passant de 85Å à 65Å soit une contraction d'environ 27%, similaire aux muscles naturels.

4.3 Sir Fraser Stoddart : contributions choisies ^{[10][11][12]}

Le groupe de J. F. Stoddart est aussi reconnu pour ses travaux sur les caténanes et les rotaxanes.^{[10][12]} Ces assemblages moléculaires sont constitués d'un ou plusieurs macrocycles contenant deux motifs 4,4'-bipyridinium et d'un fragment moléculaire linéaire contenant un ou plusieurs sites ayant une affinité avec le 4,4'-bipyridinium (en bleu), par exemple les motifs

hydroquinone (en rouge) représentés **Figure 14 A**. La première navette moléculaire dont le mouvement est contrôlé par le pH est représentée **Figure 14 B**. Le macrocycle à motifs 4,4'-bipyridinium se déplace d'une station bisphénol (en rouge) à une station benzydine (en vert) lorsque le pH augmente. En effet pour un pH basique le macrocycle est majoritairement localisé sur la station benzydine (84%). Lors de l'ajout d'acide dans le milieu, la station benzydine se protone (en orange) ce qui expulse le macrocycle vers la station bisphénol par un effet de répulsion électrostatique, puisque les deux sous-unités sont chargées positivement.

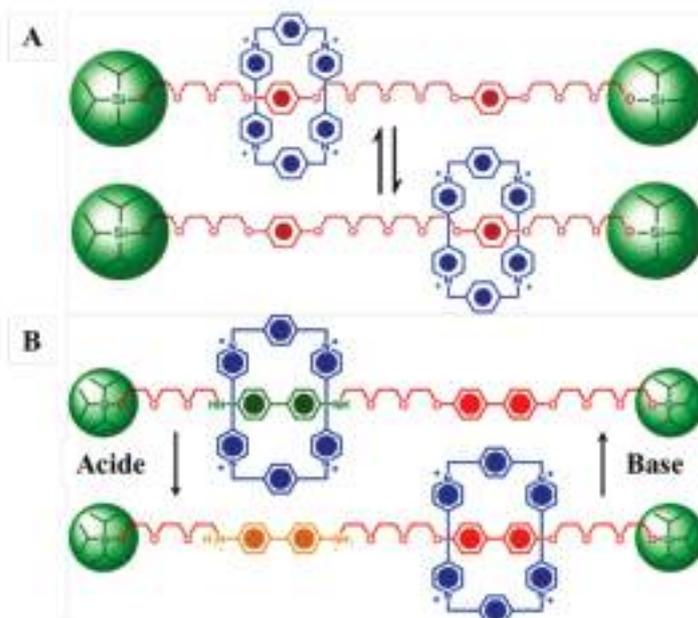


Figure 14 Navettes moléculaires à topologie [2]-rotaxane. A. Première molécule pour laquelle le terme de "navette moléculaire" a été utilisé, elle n'est pas directionnelle.^[12] B. Première "navette moléculaire" directionnelle contrôlée par le pH.

Ces principes ont été utilisés pour mettre au point un muscle moléculaire.^[11] Le rotaxane utilisé contient deux macrocycles à fragments 4,4'-bipyridinium (en bleu) ancrés sur une surface d'or (**Figure 15**). L'axe, quant à lui, contient deux stations tétrathiafulvalène (en vert) et deux stations naphthalène (en rouge). Le mouvement des macrocycles est obtenu cette fois-ci par leur différence d'affinité avec le tétrathiafulvalène et sa forme oxydée. En effet, l'oxydation du tétrathiafulvalène va entraîner une répulsion électrostatique avec les fragments 4,4'-bipyridiniums des macrocycles conduisant au déplacement de ceux-ci vers les stations naphthalène. Ces moteurs linéaires ont été déposés sur une surface d'or, elle-même ancrée sur un cantilever. Leur contraction / extension collective, lors du processus d'oxydo-réduction des tétrathiafulvalènes, ont entraîné une courbure significative et reproductible du cantilever, même si un phénomène d'usure apparaît relativement vite.

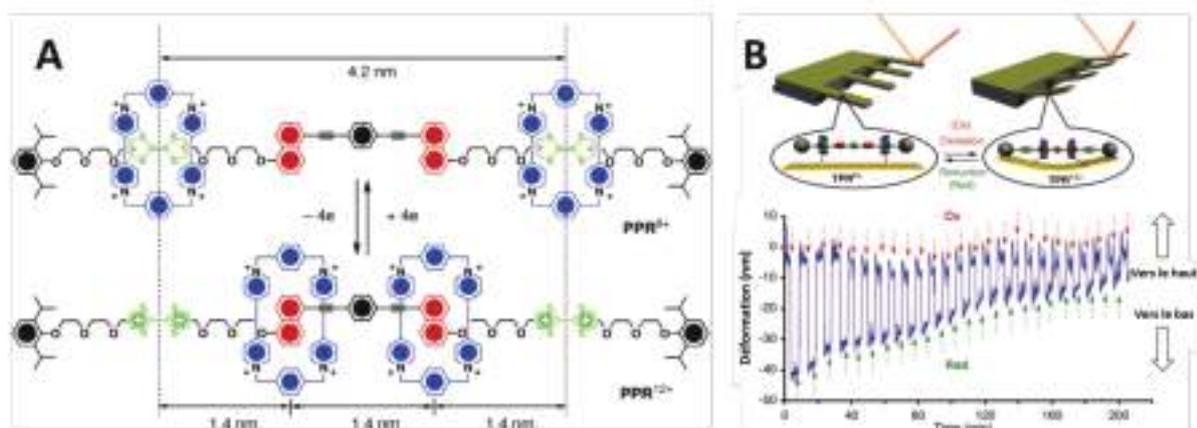


Figure 15 A : [3]-rotaxane composé d'un axe et de deux macrocycles. B : représentation schématique du mécanisme de déformation du cantilever par le [3]-rotaxane et données expérimentales de la déformation du cantilever lors de 25 cycles de contraction / élongation.

Cette contraction représente une variation qui passe de 55% de la position initiale du cantilever pour le premier cycle à 20% lors du 25^{ème} cycle. Ce muscle moléculaire est un très bel exemple de mouvements moléculaires collectifs ayant un effet micrométrique.

4.4 Ben Feringa : un moteur unidirectionnel ^{[13][14][15][16]}

Depuis sa synthèse en 1999,^[13] le moteur de B. Feringa a été utilisé à de très nombreuses reprises.^{[14][15]} Les moteurs de Feringa ont la particularité d'avoir un mouvement unidirectionnel induit par l'isomérisation de double-liaisons particulièrement encombrées (**Figure 16**). La rotation de 360° est obtenue par un cycle comprenant quatre étapes, alternant des étapes d'isomérisations *Z-E* photochimiques par irradiation de la molécule à 280 nm (étapes 1 et 3) couplées à des étapes de relaxation thermique permettant d'inverser l'hélicité des deux fragments phénanthrène (étapes 2 et 4). Ces deux dernières étapes dépendent de la température et de l'encombrement stérique. Lors de l'étape 2, le passage d'une hélice *M* vers une hélice *P* requiert le passage des méthyles d'une position pseudo-équatoriale à une position pseudo-axiale. Les méthyles en position pseudo-axiale étant plus stables, le changement est rapide et ne nécessite pas de chauffage. Néanmoins, pour l'étape 4, ce changement de conformation des méthyles pseudo-équatoriaux vers une position pseudo-axiale est moins favorable du fait de l'interaction entre les méthyles et les fragments phénanthrène, il faut alors chauffer à 60 °C. La direction du mouvement est contrôlée via la configuration absolue des centres stéréogènes. La configuration *R* conduit à une rotation horaire alors que la configuration *S* donne une rotation antihoraire.

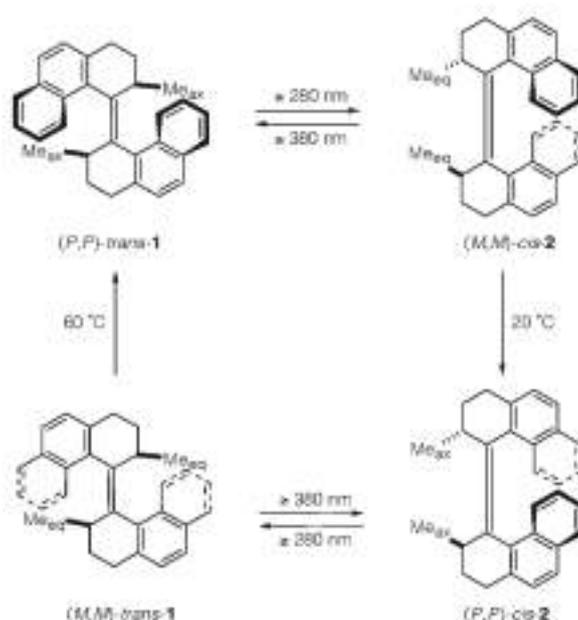


Figure 16 Principe de fonctionnement du moteur de Feringa de première génération.

Le groupe de Ben Feringa a synthétisé une large famille de moteurs fonctionnant sur le même principe. Ces moteurs peuvent être classés en trois générations en fonction du nombre de centres stéréogènes présents dans la molécule. Ainsi la première génération intègre deux centres stéréogènes, la seconde génération, un seul centre stéréogène et la troisième génération ne possède qu'un centre pseudo-stéréogénique. Toutes trois fonctionnent de manière similaire et sont capables de produire une rotation unidirectionnelle (**Figure 17**).

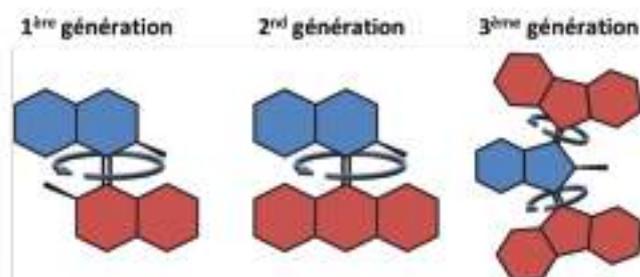


Figure 17 Représentation des trois générations de moteurs de Feringa.^[14]

Un grand nombre d'utilisations de ces moteurs fonctionnant à énergie lumineuse ont été rapportées. Un exemple marquant a été leur utilisation comme dopants dans des cristaux liquides. En effet, les cristaux liquides dopés avec 1% en masse de ce type de moteur peuvent changer d'hélicité.^[16] Selon le sens de rotation, c'est-à-dire la configuration du moteur, la rotation des cristaux liquides est unidirectionnelle. Mais le plus important est que cette réorganisation directionnelle des cristaux liquides a été utilisée pour provoquer la rotation de 1080° (2,5 tours) d'un barreau de verre de dimension 5,0 x 28,4 μm, un objet 4000 fois plus grand qu'un moteur moléculaire. Ceci a permis de montrer un effet collectif des moteurs nanométriques qui sont capables de fournir un travail à l'échelle micrométrique (**Figure 18**).

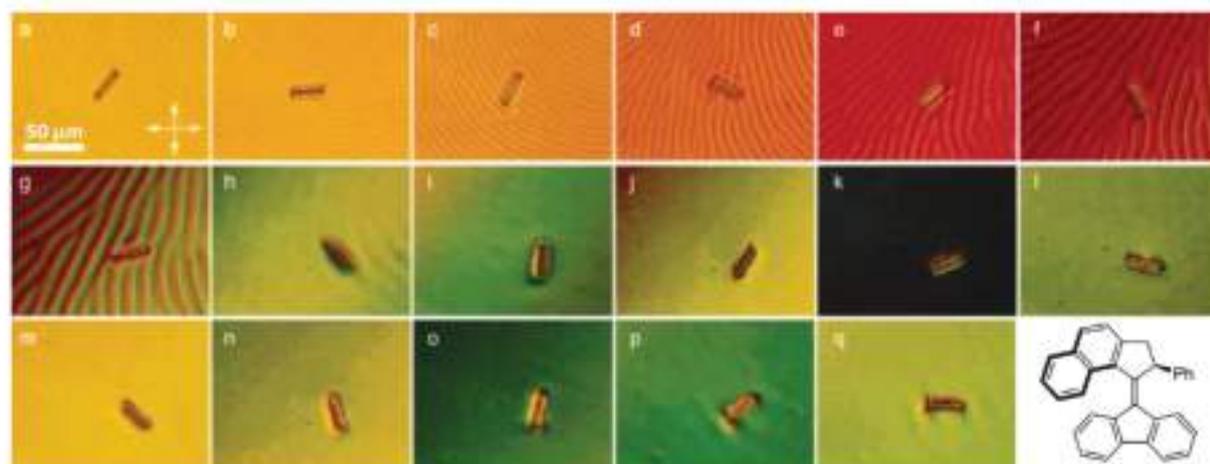


Figure 18 Observation du mouvement d'une tige de verre sur un film de cristaux liquides dopés à 1% en masse avec un moteur de Feringa de seconde génération. Images prises toutes les 15 secondes sous irradiation UV continue à 365 nm.^[16]

5 Les engrenages

Un engrenage est un ensemble d'au moins deux roues dentées dont l'une est capable de transmettre un mouvement de rotation de sens opposé à sa voisine. Les engrenages font partie des machines simples. Ils sont utilisés dans toutes les branches de la mécanique pour transmettre des mouvements. On peut les classer en plusieurs catégories en fonction des directions des axes de rotation impliqués (**Figure 19**). Les engrenages droits sont des engrenages dont les axes de rotations sont parallèles. Les engrenages coniques sont des engrenages dont la trajectoire des axes de rotation se coupent. Les engrenages gauches sont des engrenages dont les axes de rotation sont perpendiculaires mais ne se coupent pas. Ces derniers sont constitués d'une vis sans fin couplée à une roue dentée.

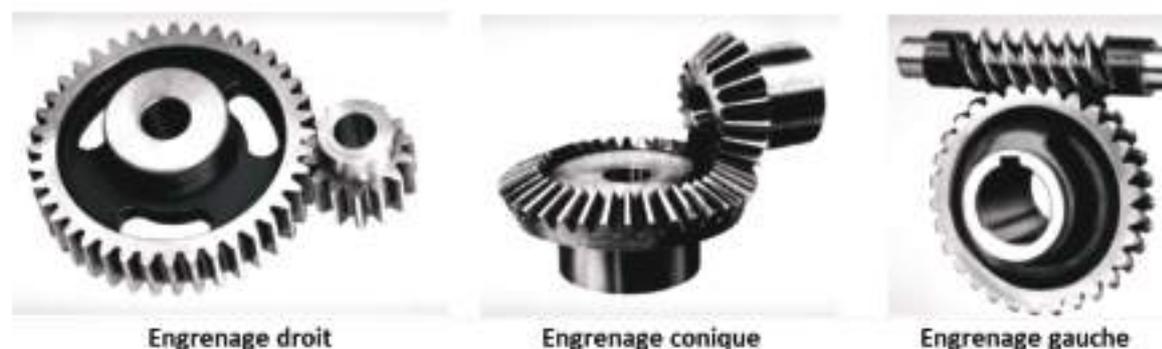


Figure 19 Représentation des différentes catégories d'engrenages.

Leurs tailles varient en fonction de leurs utilisations et vont de quelques micromètres pour l'horlogerie jusqu'à quelques mètres pour des réducteurs mécaniques dans l'industrie lourde. Joachim *et al.* ont rapporté un processus de nanofabrication d'engrenages en silice

(SiO₂) de taille nanométrique allant de 350 nm à 30 nm de diamètre.^{[17][18]} L'étude de ces différents engrenages d'un diamètre de 30 à 60 nm par microscopie à force atomique (AFM) a montré qu'il était possible de les manipuler de manière reproductible à l'air.^[18] Après leur nanofabrication, les auteurs ont montré la rotation étape par étape ainsi que la transmission du mouvement d'un engrenage à un autre (**Figure 20**). Cependant l'absence d'axe de rotation rend le mouvement incontrôlable puisque les engrenages n'ont aucun point d'accroche, ils peuvent tourner, mais aussi diffuser sur la surface et se désengager de leur voisin.

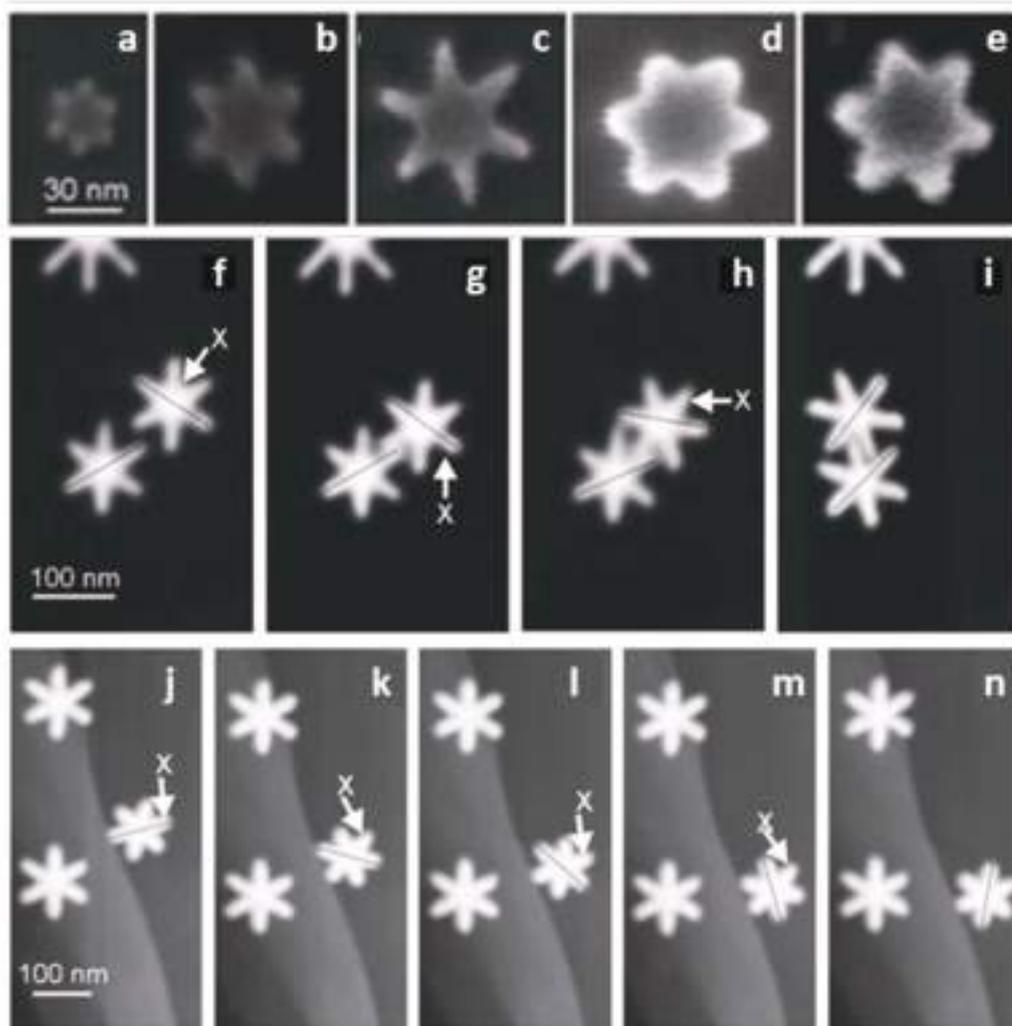


Figure 20 Nanofabrication d'engrenages en silice sur surface de graphène a) 30 nm, b) 48 nm, c) 58 nm, d) 60 nm. Rotation de deux engrenages (f-i) et d'un engrenage seul (j-n)

Leur épaisseur d'environ 3 nm et leur taille de 30 nm ne permettent pas de les coupler à des machines moléculaires. La technologie actuelle ne permettant pas de descendre encore en taille, le défi réside dans l'obtention de ce chaînon manquant entre 1 et 30 nm afin de transmettre efficacement une rotation de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

5.1 Les engrenages moléculaires

5.1.1 Quelques exemples d'engrenages en solution

Il existe aujourd'hui de nombreux exemples de molécule-engrenages étudiées en solution. Nous présentons ici une liste non exhaustive d'exemples présents dans la littérature.

Engrenages coniques

Mislow et Iwamura ont beaucoup étudié des systèmes à deux triptycènes et leur mouvement de rotation corrélée. Ils ont tous deux indépendamment rapporté la synthèse de molécules imitant un engrenage conique. Celles-ci sont constituées de deux groupements triptycène enchevêtrés et reliés par un fragment CH₂ pour Mislow^[19] ou par un oxygène pour Iwamura (**Figure 21**).^[20] Mislow et Iwamura ont ensuite été les premiers à mettre en évidence la présence d'une rotation dans ces systèmes en observant la décoalescence de certains signaux RMN du fait de l'arrêt de la rotation de l'engrenage, le ratio des signaux étant liée à la barrière énergétique pour passer d'une conformation à l'autre.

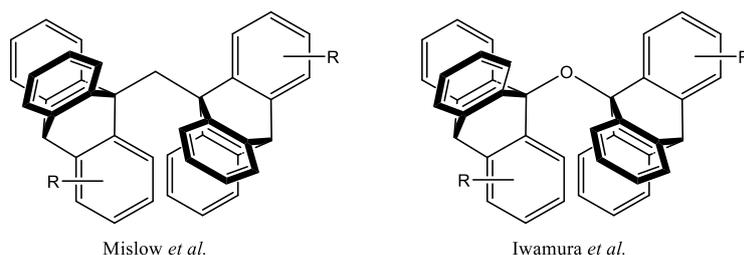


Figure 21 Engrenages coniques décrits par de Mislow^[19] et Iwamura^[20]

En 2017, Shionoya *et al.* ont décrit une version organométallique des engrenages de Mislow et Iwamura, il s'agit d'un complexe de platine(II) coordonné par deux ligands 2-méthoxy-9-aza-10-phosphatriptycène jouant le rôle de rotors (**Figure 22**, en haut).^[21] Shionoya *et al.* ont également montré que ce complexe était débrayable, en jouant sur le changement de configuration des ligands phosphine autour du platine, l'irradiation du complexe *cis* à 360 nm permettant d'obtenir un ratio *cis/trans* de 15:85 (équilibre photo-stationnaire obtenu en 30 mins). Dans la configuration *trans*, les deux ligands 2-méthoxy-9-aza-10-phosphatriptycène ne sont plus en interaction. Cette isomérisation est réversible, le retour à la configuration *cis* la plus stable est réalisé par exposition à température ambiante pendant 10h. Shionoya a étendu ce principe à quatre engrenages en utilisant un complexe bimétallique de rhodium (**Figure 22**, au centre),^[22] et à 6 engrenages dans un dérivé de type hexaéthynylbenzène (**Figure 22**, en bas).^[23] Cette fois, la rotation est bloquée par la coordination d'un atome de ruthénium entre deux roues crantées triptycène. Les auteurs ont également remarqué que cette complexation impactait

l'ensemble des mouvements des engrenages, rendant ce type de molécules intéressantes pour l'étude du contrôle de la transmission de rotation en solution.

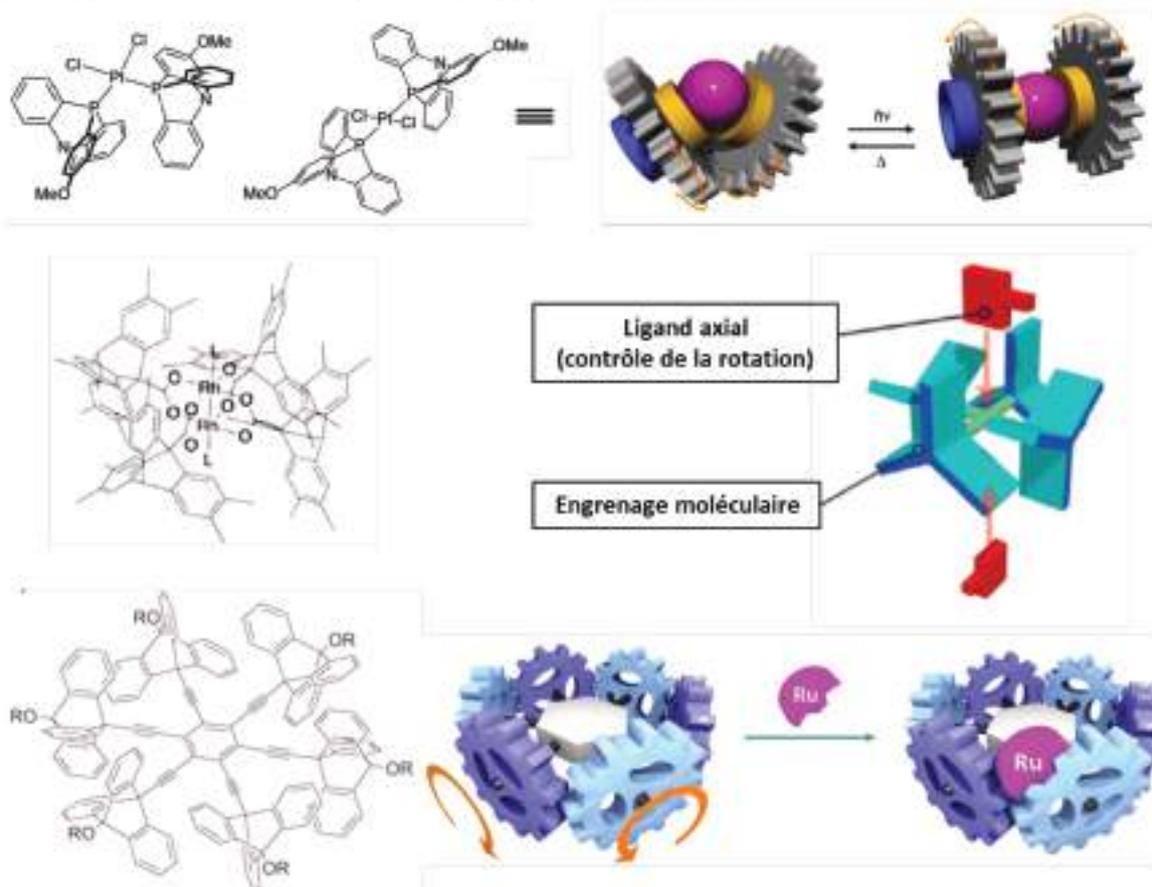


Figure 22 Différents exemples d'engrenages coniques développés par Shionoya *et al.*^{[21][22][23]}

Les triptycènes peuvent aussi être remplacés par d'autres groupements fonctionnels pour étendre le nombre de pales. C'est par exemple le cas de l'engrenage conique proposé par Richards *et al.*^[24] Les auteurs ont choisi d'utiliser un métallocène de cobalt(I) (**Figure 23**) comportant un ligand tétraphénylbutadiène, c'est à dire une roue dentée à quatre pales, en contact avec les trois pales d'une roue triptycène.



Figure 23 Engrenage conique 4 x 3 de Shionoya *et al.*^[24]

Au fil des années, de nombreux engrenages moléculaires coniques ont été étudiés en solution.

Engrenages droits

Contrairement aux engrenages coniques, il existe moins d'exemples d'engrenages droits. Bryan *et al.* ont décrit un engrenage ayant deux groupements triptycènes comme rotors intégrés dans un éther couronne (**Figure 24**).^[25] Les auteurs ont mis en évidence une rotation rapide autour de 330 K et une rotation ralentie vers 230 K. En effet, l'analyse du spectre RMN ^1H à différentes températures montre qu'à 330 K les protons aromatiques apparaissent comme une paire de signaux d'intensités égales montrant que ces protons sont équivalents du fait de la rotation rapide. La diminution de la température conduit à un élargissement des pics sans pour autant obtenir une décoalescence.

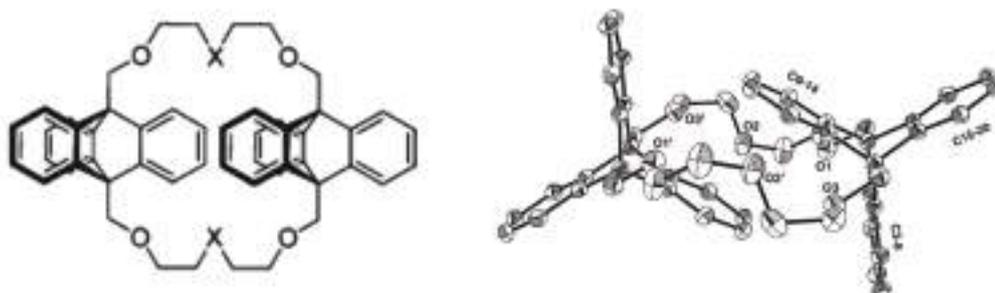


Figure 24 Engrenage droit de Bryan *et al.*^[25]

Siegel *et al.* ont conçu un engrenage droit composé d'un corps 2,2'-bisbenzimidazole substitué en positions 4 et 4' par des éthynyltriptycènes.^[26] L'étude RMN n'a pas permis d'observer de décoalescence malgré un refroidissement jusqu'à 150 K. Les données RX et les calculs théoriques des états de transition possibles sont en faveur d'une rotation plutôt que d'un glissement des pales (**Figure 25**).

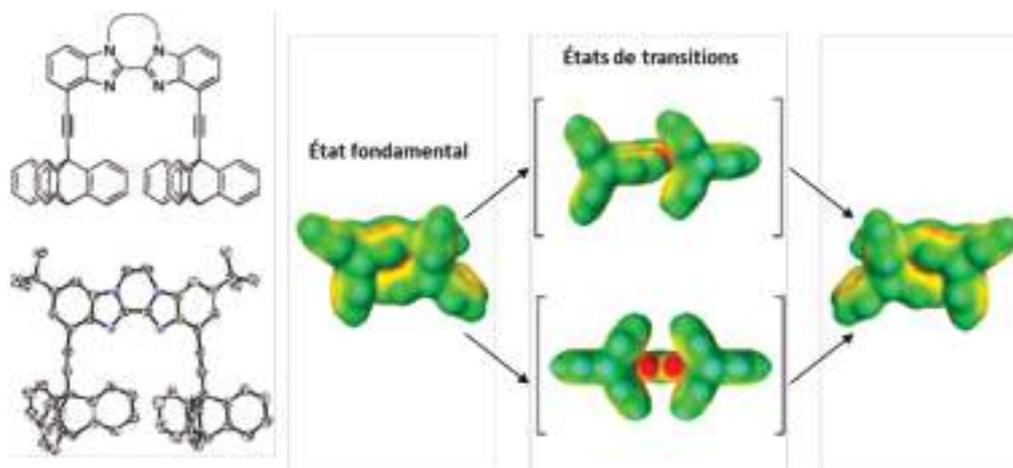


Figure 25 Engrenage droit de Siegel *et al.*^[26] ; structure chimique, radiocristallographique et calcul des états de transition possibles.

Récemment, Jiang *et al.* ont montré qu'il était possible de contrôler la transmission du mouvement d'un engrenage droit.^[27] En utilisant comme corps central un foldamère penta(méta)pyridinique substitué par deux triptycènes il est possible d'obtenir le débrayage contrôlé par l'ajout d'ion argent (**Figure 26**). En effet, les ions argent vont se coordonner aux pyridines ce qui provoque le désengagement des deux fragments triptycène.

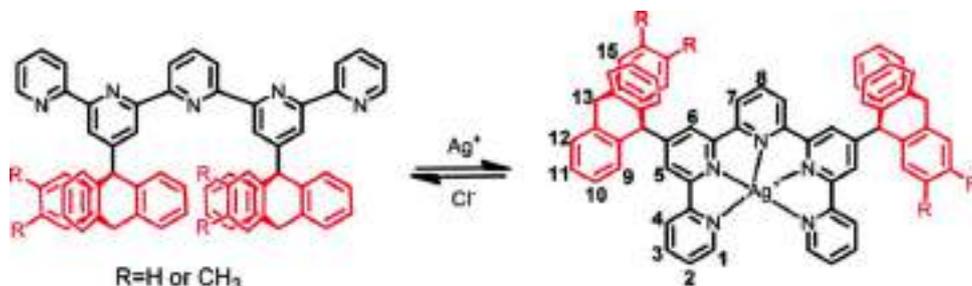


Figure 26 Engrenage droit de Jiang *et al.*^[27]

Tout comme l'engrenage de Siegel décrit précédemment, la variation de la température ne conduit pas à la décoalescence des signaux RMN, malgré un refroidissement jusqu'à 183 K. Une étude NOESY a montré qu'en présence d'ions argent, il existe une forte interaction entre les protons 4/5 et 6/7, confirmant la proximité spatiale de ceux-ci, ce qui est en accord avec un enroulement du ligand pentapyridine. En l'absence d'ions argent ces interactions disparaissent ce qui est en accord avec la conformation transoïde des pyridines.

Tous ces exemples montrent qu'une propagation d'un mouvement est possible en solution et que cette transmission peut être contrôlée par un design approprié. Toutefois, tous ces exemples d'engrenages ne peuvent pas être exploités du fait de l'isotropie de leur milieu d'étude. Une manière d'orienter les molécules, et ainsi d'espérer utiliser ces engrenages, est de les déposer sur une surface. Toutefois, pour cela, il nous faut un design adapté aux contraintes d'une utilisation sur surface.

5.1.2 Quelques exemples d'engrenages sur surface

Bien que de nombreuses molécules aient été déposées sur surface et que certaines aient montré une possibilité de rotation en STM, très peu peuvent être qualifiées d'engrenages et sont de plus bien souvent incontrôlables.^[28] En 2007, Moresco *et al.* ont décrit un système pignon-crémaillère.^[29] Le dépôt d'un hexa(*p-tert-butyl*)arylbenzène dissymétrique (HB-NPB) sur Cu(111) a conduit à la formation d'une monocouche. Au bord de cet auto-assemblage, la pointe STM peut manipuler latéralement une molécule qui se déplace en tournant le long de la monocouche lui servant de crémaillère. Pour prouver le sens de rotation, une des pales contient deux atomes d'azote, ce qui permet d'avoir un excellent contraste (**Figure 27**).

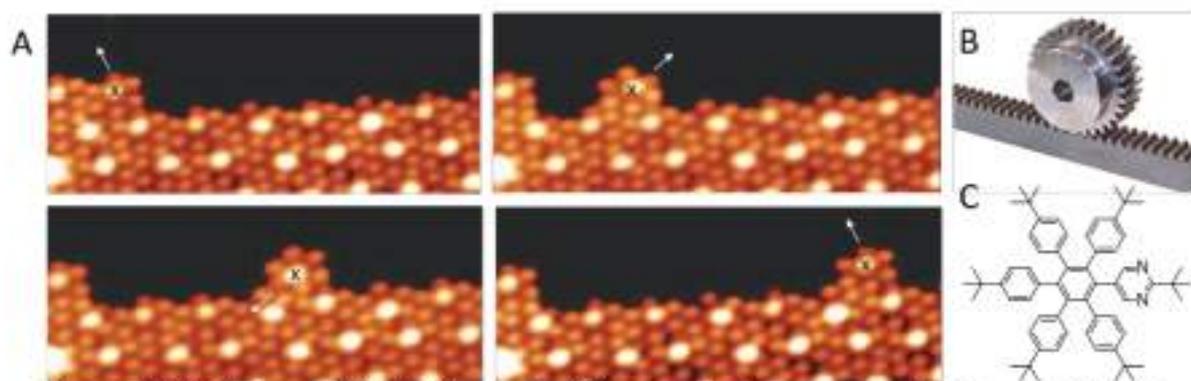


Figure 27 Série d'images STM (A) illustrant le déplacement du pignon sur sa crémaillère sur Cu(111). La flèche blanche donne l'orientation de la molécule. Illustration d'une crémaillère macroscopique (B). Structure des molécules engrenages (C).

En 2009, une nouvelle étude STM a été réalisée sur une seule molécule de HB-NPB, cette fois-ci sur l'Au(111). La molécule a tout d'abord été placée sur un défaut, puis la manipulation latérale avec la pointe STM a permis de réaliser la rotation étape par étape de la molécule sur son axe (**Figure 28**). Malheureusement, la diffusion de la molécule est toujours facile, ce qui rend le transfert de cette rotation à une molécule voisine impossible.^[30]

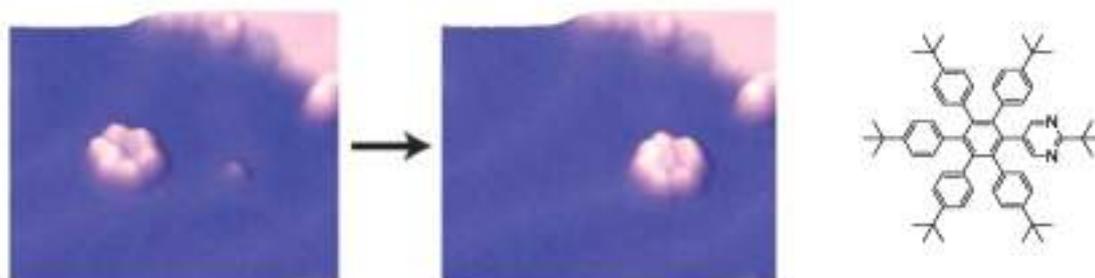


Figure 28 Positionnement d'une molécule-engrenage sur un défaut sur une surface d'Au(111) pour une rotation étape par étape.

Cette expérience montre que pour avoir un engrenage moléculaire, il est primordial d'ancrer la molécule solidement sur la surface afin d'éviter sa diffusion aléatoire. Aussi, il ne suffit pas d'en ancrer une seule, mais il faut pouvoir aussi placer les suivantes à des distances intermoléculaires contrôlées afin de construire un train d'engrenages.

5.2 Du moteur vers les engrenages moléculaires

Le moteur moléculaire **1** représenté **Figure 29** a été synthétisé et étudié dans l'équipe.^[31] Il a été déposé sur surface d'Au(111) et il peut convertir l'énergie électrique fournie par la pointe du STM en un mouvement rotatif unidirectionnel. Il se compose de trois parties: un ligand hydrotris(indazolyl)borate fonctionnalisé par trois thioéthers (stator) afin d'ancrer le moteur sur la surface, un ligand cyclopentadiényle (Cp) dissymétrique, et une rotule

permettant d'une part d'assembler rotor et stator et d'autre part d'assurer la libre-rotation du rotor.

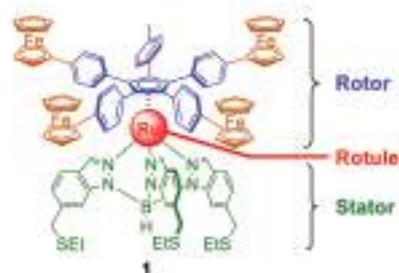


Figure 29 Structure du moteur moléculaire unidirectionnel et réversible synthétisé dans le groupe.^[31]

L'étude du moteur par STM à l'échelle de la molécule unique a montré qu'il y avait libre-rotation non directionnelle à une température de 80 K. A 5 K le moteur est immobile et permet l'étude du mouvement unidirectionnel et réversible étape par étape (**Figure 30**). Notons qu'à 80 K, il est possible de déplacer la molécule avec la pointe STM. Ceci est très important dans la perspective d'utiliser le même ligand tripode fonctionnalisé par des thioéthers pour ancrer nos engrenages moléculaires sur la surface. Pouvoir les déplacer à 80 K nous permettra de construire un train d'engrenages à plusieurs molécules et de contrôler et moduler précisément la distance intermoléculaire avant de figer le système à 5K.

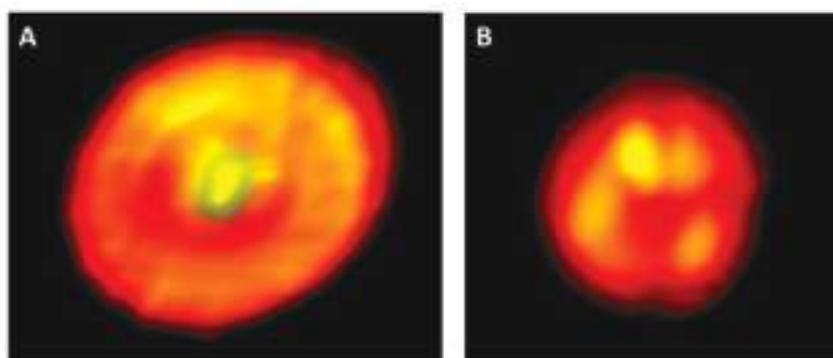


Figure 30 Images STM du moteur moléculaire. A 80 K le moteur se présente comme un tore, il est en rotation (A). A 5 K le moteur est immobile (B).

L'étude STM de ce moteur à 5 K sous ultraviolet a permis de mettre en évidence une rotation unidirectionnelle du rotor.^[32] Plus important encore, il a été découvert que le caractère dissymétrique du rotor, un ferrocène ayant été remplacé par un méthyle pour initialement permettre de suivre la rotation du rotor, s'est avéré être un élément essentiel pour obtenir de l'unidirectionnalité. Enfin, il a été montré que le sens de rotation dépendait de la position de la pointe par rapport au moteur, lui donnant un caractère réversible. Ainsi, un déplacement horaire a été observé lorsque la pointe est placée au-dessus du groupement tolyle (violet) et un déplacement antihoraire lorsque la pointe est placée au-dessus d'un des groupements ferrocène (orange).

5.3 Nos molécules cibles

Les travaux présentés dans cette thèse décrivent la conception et la synthèse d'engrenages moléculaires liés de manière covalente à une surface métallique. L'objectif à long terme est de propager un mouvement de rotation sur de longues distances. Pour cela, il faut savoir s'il est possible de transférer un mouvement de rotation d'une molécule à sa voisine, auquel cas, jusqu'à combien de molécules voisines peuvent être mises en rotation. Pour répondre à ces questions et ainsi approfondir nos connaissances dans la propagation mécanique d'un mouvement de rotation d'une molécule à sa voisine, une famille d'engrenages moléculaires a été synthétisée.

Dans un premier temps, la rotation du premier engrenage sera induite par une poussée latérale par la pointe STM (**Figure 31**, droite) mais à plus long terme, nous pourrions aussi essayer de codéposer des moteurs moléculaires pour voir si leur excitation peut aussi conduire à la rotation d'un engrenage puis d'un train d'engrenages (**Figure 31**, gauche). Toutefois, ne connaissant pas le travail disponible du moteur, nous ne sommes pas certains qu'il soit capable de transmettre ce mouvement de rotation.

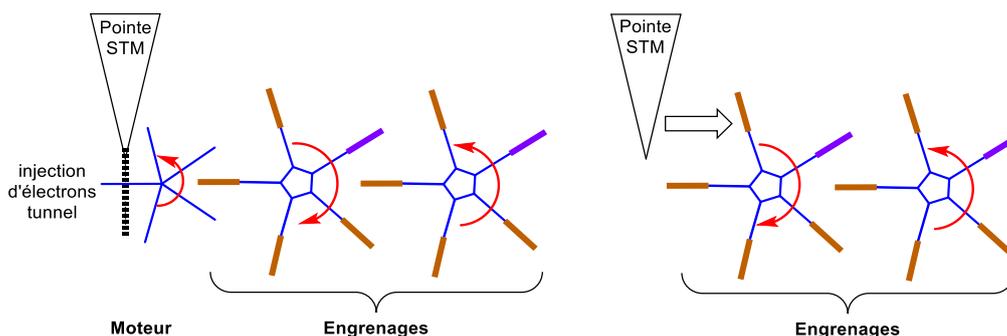


Figure 31 Stratégies d'initiation du mouvement de rotation sur le train d'engrenages avec le moteur moléculaire **1** (à gauche) ou mécaniquement avec une translation latérale de la pointe STM (à droite).

La conception des engrenages moléculaires proposés utilise le cœur organométallique et le ligand tripode utilisé pour construire le moteur moléculaire développé dans l'équipe. En effet, ce ligand tripode permet à la fois d'avoir nos engrenages solidement ancrés à 5 K, ce qui évite leur diffusion aléatoire, mais avec la possibilité de les déplacer à 80 K pour rapprocher les molécules les unes des autres afin de construire les trains d'engrenages souhaités (**Figure 32**). La roue dentée (rotor) comporte cinq pales bidimensionnelles, par exemple des porphyrines, dont une sera idéalement différente pour servir d'étiquette, afin de pouvoir suivre la rotation par STM. Il est important que les pales aient une surface étendue pour minimiser le risque que la molécule voisine puisse éviter de tourner par déformation de ses pales.

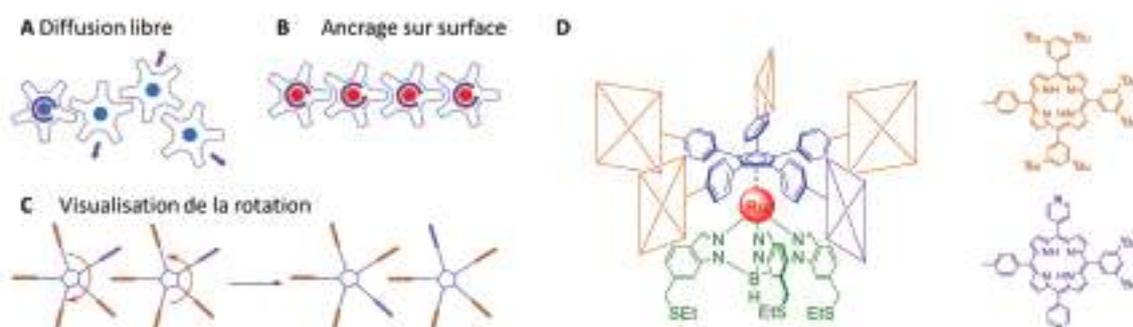


Figure 32 Diffusion des engrenage moléculaires en absence d'un point d'ancrage (A); Propagation d'un mouvement de rotation pour des molécules ancrées sur la surface (B); Visualisation du mouvement grâce à la différenciation d'une des cinq pales (violette) (C); Conception d'un engrenage porphyrinique dissymétrique (D).

Cette thèse va d'abord présenter la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse pour accéder efficacement aux précurseurs de ces engrenages. Ainsi, la synthèse du ligand tripode, qui est maintenant un élément incontournable dans la conception de nos machines moléculaires rotatives, a été revisitée. La coordination du ruthénium a, elle aussi, été améliorée ainsi que les étapes de quintuples couplages catalysés par des métaux de transition. Enfin, plusieurs fragments aromatiques et polyaromatiques ont été synthétisés et connectés sur le cœur de ruthénium pour conduire aux engrenages moléculaires symétriques désirés.

Chapitre 1 : Optimisation de la synthèse des précurseurs halogénés

D'un point de vue rétrosynthétique, toutes les machines moléculaires (moteurs, engrenages, treuils) dérivées du complexe de ruthénium et développées dans notre laboratoire, qu'elles soient symétriques ou non, peuvent être synthétisées à partir de l'intermédiaire clé pentabromé (**Schéma 1**). La présence de cinq bromures d'aryle en *para* permet d'introduire des substituants variés par diverses réactions de couplages croisés palladocatalysés. La réaction avec un excès de réactif conduit à la fonctionnalisation des cinq positions bromées pour former des machines symétriques, alors qu'une stratégie séquentielle permet d'obtenir des cibles dissymétriques, i.e. comprenant un bras différencié. Ainsi, la réaction avec un équivalent de réactif permet statistiquement d'obtenir après purification le produit monofonctionnalisé avec un rendement correct, puis un quadruple couplage croisé complète la fonctionnalisation.^[33]

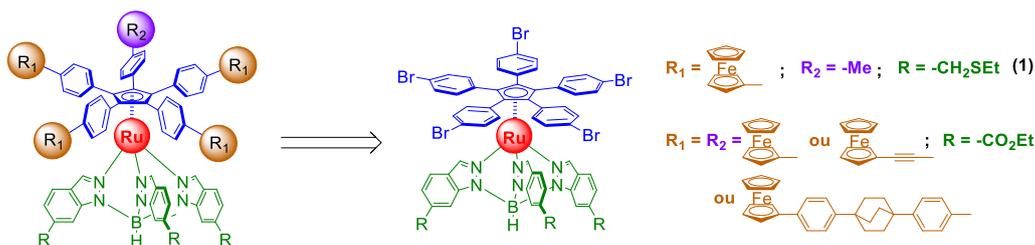


Schéma 1 Analyse rétrosynthétique de la synthèse de moteurs par stratégie de couplage statistique.

La première stratégie a été appliquée avec succès à la synthèse de notre famille de moteurs symétriques, à partir du pentaphénylcyclopentadiène commercial (**Schéma 2**).^[34] Celui-ci est d'abord bromé à la fois en *para* des cinq phényles périphériques et sur le cyclopentadiène central en présence de Br_2 . Le produit hexabromé **3** est obtenu avec un rendement quasi-quantitatif. Une addition oxydante ultérieure avec le dodécarbonyle triruthénium(0) ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) conduit à la formation du complexe de ruthénium **4**^[35] dans lequel le métal est coordonné au ligand cyclopentadiényle. Sa sphère de coordination est complétée avec deux ligands carbonyle et un brome, conformément à la méthode décrite par Connelly et Manners.^[36] Finalement, la conversion de ce complexe en intermédiaire clé **2** est effectuée par échange de ligand en présence de l'hydrotris(indazolyl)borate de potassium fonctionnalisé par des thioéthers (**5.K**). Bien que cette voie de synthèse souffre d'un faible rendement global (15% maximum) lié principalement à la dernière étape, elle permet la formation du complexe cyclopentadiényle de ruthénium (II), qui semblait impossible dans d'autres conditions testées

en raison du fort encombrement stérique des cinq cycles phényle attachés au noyau cyclopentadiényle central.

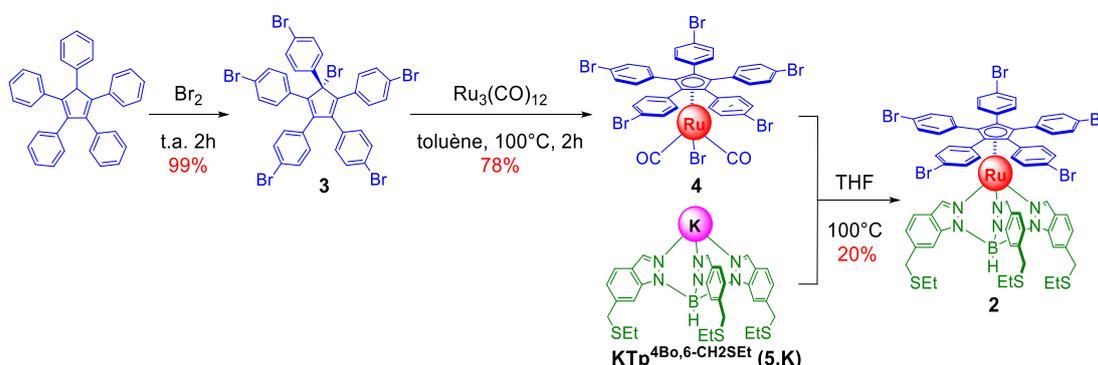


Schéma 2 Synthèse de l'intermédiaire clé **2** à partir du pentaphénylcyclopentadiène.

Une autre stratégie a été appliquée pour la synthèse du moteur dissymétrique. Bien que différente, cette stratégie est également tributaire de la synthèse du tripode et de l'étape d'échange de ligand. Cette stratégie diffère par l'introduction précoce d'un groupement différent i.e. un groupement tolyle correspondant au bras tronqué pour la synthèse du moteur moléculaire **1** via une lithiation ou l'utilisation d'un réactif de Grignard.^[34] Outre le manque de modularité évident de cette stratégie, il a été observé que l'addition oxydante du bromure de cyclopentadiényle dissymétrique sur le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ est moins efficace (43%) qu'avec le précurseur symétrique correspondant **3** (78%). Cette tendance a été confirmée par les travaux de Roman Stefak et Agnès Sirven, ainsi que par d'autres tentatives sur d'autres cyclopentadiényles bromés impliquant un bras plus long et potentiellement coordinant.^{[37][38]} De plus lorsque ces ligands étaient obtenus, l'étape d'échange de ligand était également impactée négativement avec un rendement de seulement 10% pour le moteur moléculaire **1**. Compte tenu de l'évolution future des moteurs et engrenages dissymétriques basée sur la conception du complexe ruthénium cyclopentadiényle, cette dernière approche n'est pas suffisamment fiable et modulaire. L'étape d'échange de ligand est donc une étape primordiale vers la synthèse à la fois de moteurs et d'engrenages, symétriques ou dissymétriques. La faible efficacité de cette dernière étape reste un problème important.

Pour envisager d'exploiter l'intermédiaire pentabromé **2**, il nous a semblé nécessaire d'avoir accès à une voie de synthèse fiable et efficace permettant d'obtenir d'importantes quantités de ce dernier. Pour ce faire, nous allons réexaminer la synthèse de l'indazole thioéther ainsi que l'étape d'échange de ligand.

1 Amélioration de la synthèse des tripodes

Depuis leur découverte par Trofimenko à la fin des années soixante les ligands hydrotris(pyrazolyl)borates, aussi connus sous le nom de ligands scorpionates, ont été largement utilisés dans les domaines de la chimie bioorganique, organométallique et de coordination. Ces ligands ont fait l'objet d'un grand intérêt, surtout au niveau de la fonctionnalisation des pyrazoles, afin de contrôler ou modifier l'encombrement stérique et l'environnement électronique entourant le centre métallique. Au contraire, son analogue hydrotris(indazolyl)borate (Tp^{4Bo}) n'a pas fait l'objet d'études intenses depuis sa découverte en 1995. Il présente deux avantages pour une utilisation sur surface. Malgré sa taille plus importante que les ligands hydrotris(pyrazolyl)borates, il conserve une certaine rigidité. Dans un complexe métallique, il permet également, grâce à sa taille et sa forme en tabouret de piano, de minimiser les interactions entre la surface et le métal.

Pour nos familles de moteurs et d'engrenages nous avons choisi deux tripodes différents suivant le type de surface sur laquelle le tripode doit être déposé (**Schéma 1**). Ainsi, les trois unités indazole sont substituées en position 6 par des fonctions ester pour une utilisation sur surface d'oxyde métallique ou par des fonctions thioéther pour les surfaces métalliques (**Schéma 3**). En effet, une déprotection spontanée des groupements ester conduit à des acides carboxyliques qui se lient de manière covalente à une surface d'oxyde métallique. De leur côté les groupements thioéther sont connus pour avoir une forte interaction avec une surface d'or.^[39]

L'hydrotris{6-[(éthylsulfanyl)méthyl]indazol-1-yl}borate de potassium (**5.K**) (**Schéma 3**) est d'une importance cruciale dans l'équipe car il est à la fois au cœur du design de nos moteurs comme de nos engrenages. Ce ligand tripode a été synthétisé pour la première fois dans le groupe en 2006 avec un rendement de 9% sur sept étapes à partir de l'acide 3-amino-4-méthylbenzoïque.^[40] Ce dernier est quantitativement protégé sous la forme d'un ester **6** qui est transformé en 1*H*-indazole ester **8** par une réaction de Jacobson^{[41][42]} suivie d'une hydrolyse acide de l'acétamide intermédiaire **7** (64% sur deux étapes). La conversion du groupement ester en groupement éthylthioéther implique la réduction préalable de l'ester en alcool benzylique correspondant **9** suivie de l'activation de la fonction alcool nouvellement formée en vue d'une substitution nucléophile par l'éthanethiol. Cette activation était initialement effectuée sous forme de mésylate dont l'étape de préparation n'était pas sélective, une réaction parasite de *N*-mésylation se produisant en parallèle de la réaction d'*O*-mésylation désirée.

Une première amélioration a consisté à passer par un dérivé bromé dont la substitution en présence d'éthanethiol conduit à l'indazole fonctionnalisé par un thioéther **10** (**Schéma 3**).^[43] Le sel d'hydrotris(indazolyl)borate **5.K** est alors obtenu par réaction de 3,4

équivalents du thioéther **10** avec KBH_4 en l'absence de solvant. À 200°C on obtient sélectivement **5.K** après sublimation de l'excédent d'indazole **10** qui n'a pas réagi.

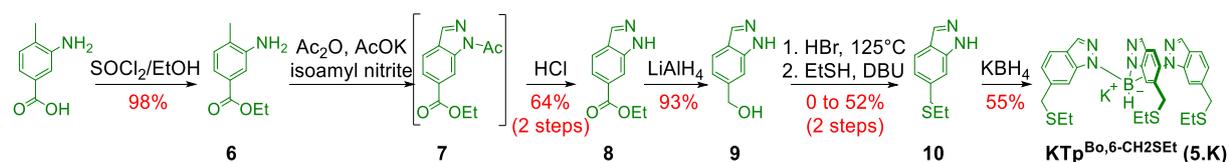


Schéma 3 Synthèse du ligand tripode en 7 étapes après la première amélioration passant par un dérivé bromé.

Cette séquence synthétique a été largement utilisée dans l'équipe au cours des années comme une voie standard de préparation des différents ligands scorpionates fonctionnalisés par des groupements thioéther. Toutefois la séquence réactionnelle était toujours longue de sept étapes et la non-reproductibilité de certaines étapes, en particulier la substitution nucléophile pour former le thioéther, est un frein majeur pour son développement. Ce type de tripode fonctionnalisé avec des groupes d'ancrages de type thioéther ou ester (issu de la réaction de l'ester **8** avec KBH_4) étant à la base de nos moteurs et engrenages moléculaires sur surface, il nous a semblé important de rechercher une nouvelle voie de synthèse plus courte, efficace et reproductible.

1.1 Optimisation de la synthèse des indazoles fonctionnalisés par des thioéthers via une séquence *N*-déprotection / sulfuration réductrice en un seul pot.

Sakai *et al.* ont récemment décrit la conversion directe de groupements ester en groupements thioéther via une réaction de sulfuration réductrice catalysée à l'iodure d'indium(III) (**Schéma 4**).^[44] L'ester est directement mis à réagir avec le thiol approprié dans le 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE) en présence d'une quantité catalytique d'iodure d'indium(III) agissant comme un acide de Lewis, en présence d'un excès d'un agent réducteur, le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDS). Après chauffage pendant une nuit, on obtient des thioéthers dérivant d'esters et de thiols aliphatiques ou aromatiques avec des rendements très satisfaisants.

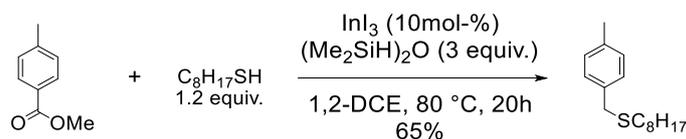


Schéma 4 Exemple de réaction de sulfuration réductrice du *p*-méthylbenzoate de méthyle en présence d'octane-1-thiol, catalysée à l'iodure d'indium(III), rapportée par Sakai *et al.*^[44]

Un mécanisme réactionnel basé sur l'observation de dithioacétal dans le milieu réactionnel et de la réactivité des thio- et dithioacétals constituant les intermédiaires

réactionnels, a été proposé par Sakai *et al.* (**Schéma 5**).^[44] Ils proposent une hydrosilylation initiale de l'ester via une activation par l'indium, pour produire l'acétal silylé **A**. L'élimination d'un anion alcoolate conduit à l'intermédiaire **B** qui subit alors l'attaque nucléophile d'un thiosilane généré à partir du thiol et de l'hydrosilane présent en solution. Ceci conduit au thioacétal **C** qui, par la perte d'un anion alcoolate, donne l'intermédiaire **D**. Cet intermédiaire **D** peut alors conduire soit à la formation réversible d'un dithioacétal **F** via l'attaque nucléophile d'un thiosilane soit au produit thioéther souhaité **E** via une réduction par un hydrosilane.

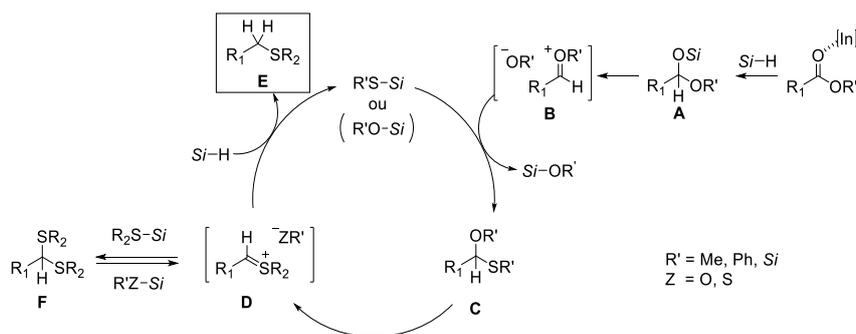


Schéma 5 Mécanisme de réaction postulé par Sakai *et al.* pour la sulfuration réductrice des esters ^[44]

Cette méthode a une grande utilité synthétique pour la conversion directe d'esters en thioéthers puisqu'elle permet d'éviter la séquence impliquant la réduction de l'ester suivie de la conversion de l'alcool en un dérivé bromé, qui est finalement substitué par un dérivé soufré nucléophile.

L'efficacité et la versatilité de cette transformation ont attiré notre attention dans la mesure où cela permettrait la conversion directe de l'indazole ester **8** en thioéther **10** en une seule étape au lieu de trois précédemment. Par contre, aucune réaction sur des dérivés hétéroaromatiques n'a été décrite dans les travaux de Sakai. Afin d'éviter une éventuelle coordination du NH libre de l'indazole **8** sur l'indium(III), la réaction a tout d'abord été testée sur l'indazole ester protégé par un groupement *N*-acétyle **7**. Il est intéressant de noter que la réaction de Jacobson, sans l'étape de déprotection, conduit à l'indazole ester *N*-acétylé **7** avec un rendement de 82% (**Schéma 6**), ce qui contraste avec le rendement modéré de 64% obtenu pour la formation directe de l'indazole ester **8**. Une quantité importante de produit est donc perdue au cours de l'étape de déprotection en conditions acides.

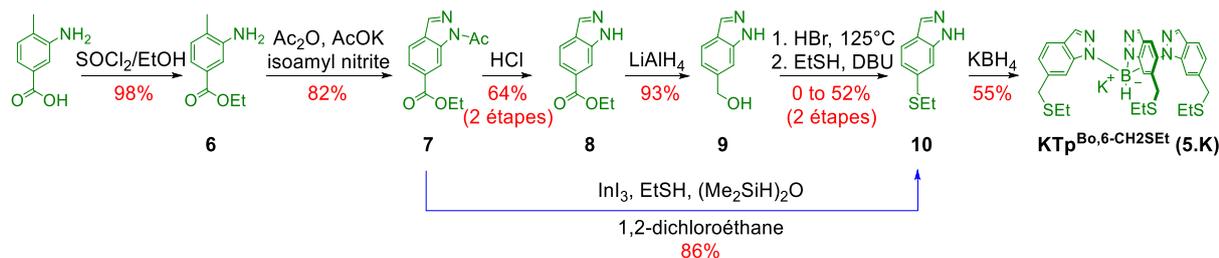


Schéma 6 Optimisation de la voie de synthèse conduisant au ligand tripode **5.K** en 4 étapes avec un rendement global de 38% (au lieu de 7 étapes pour un rendement maximal de 14%). +++++

Lors de la reproduction des conditions décrites par Sakai, à savoir une quantité catalytique d'iodure indium(III) (10%-mol), en association avec l'éthanethiol (1,2 équiv.) et le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (TMDS, 3 équiv., soit 6 équivalents de Si-H) dans le 1,2-dichloroéthane pendant 20 h à 60 °C, un mélange complexe a été obtenu et analysé par spectroscopie RMN ¹H du brut réactionnel (**Tableau 1**, essai 1). Une analyse minutieuse a révélé la présence de traces de produit de départ **7**. Excepté ce dernier, aucun autre signal correspondant à un fragment acétamide n'a été détecté, ce qui implique que le produit désiré, l'indazole *N*-acétylé comportant la fonction thioéther en position benzylique, n'a pas été formé. Toutefois, des signaux correspondant aux indazoles libres **8** et **10** ont été mis en évidence, en très faibles quantités toutefois. La présence de l'indazole thioéther **10** indique que la sulfuration réductrice souhaitée a eu lieu, mais qu'une réaction de déprotection du groupe *N*-acétyle s'est également produite, ce qui est confirmé par la présence de l'indazole ester **8**. On retrouve également à l'état de traces les composés *N*-éthylés **13** et **14**. Ces derniers résultent très probablement d'une réduction directe du groupe acétamide, comme cela a été décrit dans des conditions similaires (**Schéma 7**).^[45]

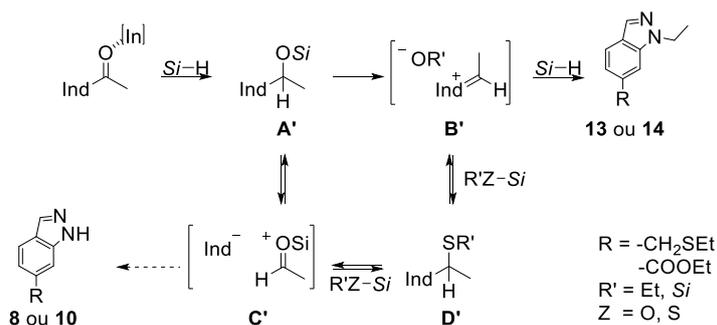


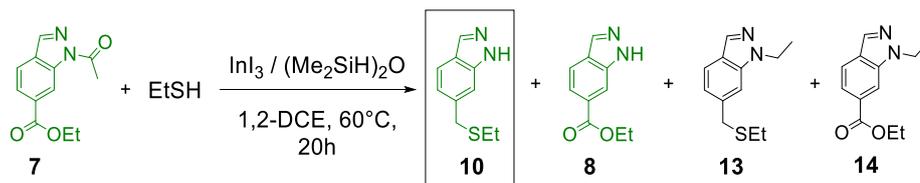
Schéma 7 Mécanisme de réaction postulé pour la déprotection et la réduction directe du groupement acétamide par extension du mécanisme réactionnel de la sulfuration réductrice proposé par Sakai.^[44]

Les réactions secondaires conduisant à la déprotection de l'indazole et à la réduction directe du groupement acétamide consomment à la fois le thiol et le silane nécessaires à la réaction. Le mécanisme postulé par Sakai pour la sulfuration réductrice peut être utilisé pour expliquer l'obtention de ces produits secondaires. Une hydrosilylation initiale de l'acétamide, via une activation par l'indium, pourrait conduire à un composé silylé **A'**. L'élimination d'un anion alcoyle conduisant à un intermédiaire iminium **B'** qui, via une seconde hydrosilylation, conduit au produit de réduction directe **13** ou **14**. Par contre l'élimination de l'anion indazole à partir de l'intermédiaire **A'** conduit à **C'**, et après reprotonation l'indazole déprotégé **8** ou **10** est alors libéré dans le milieu.

L'augmentation de la quantité de thiol et de silane, respectivement à 2,2 et 6 équivalents, permet ainsi la formation de l'indazole thioéther **10** comme produit principal de la réaction avec un rendement isolé de 57% (essai 2). L'ajout supplémentaire de thiol (4 équiv.)

ne permet pas d'améliorer la conversion. On note au contraire une diminution de celui-ci à 33%. Ceci peut s'expliquer par un excès de nucléophile trop important favorisant l'obtention d'acétal empêchant ainsi la seconde hydrosilylation aboutissant au produit de sulfuration. Pour vérifier si la coordination possible des 1H-indazole ester **8** et/ou thioéther **10** formés au cours de la réaction pourrait désactiver le catalyseur à l'indium(III) et ainsi gêner la réaction, un léger excès d'iodure d'indium(III) par rapport au substrat (1,1 équiv.) a été introduit (essai 4). Dans ce cas, une amélioration mineure du rendement isolé est obtenue, passant de 57 à 65%. Il a également été observé, dans ces conditions, la formation du sous-produit de réduction **13** avec un ratio de 1:4 par rapport au produit **10** d'après la RMN ¹H du brut réactionnel. Afin de limiter cette réaction secondaire, la quantité d'éthanthiol, le nucléophile, a été augmentée à 4 équivalents, ceci permettant d'obtenir l'indazole souhaité **10** avec un rendement de 86% (essai 5). Cette réaction est aussi efficace à l'échelle du gramme, puisque le produit est isolé avec un rendement de 85% en partant de 1,5 g de substrat (essai 6), à comparer à 150 mg dans les essais 1 à 5.

Tableau 1 Optimisation des conditions de réaction pour la conversion directe de l'indazole ester **7** en thioéther **10**.^a



Essais	InI ₃ [équiv.]	EtSH [équiv.]	(Me ₂ SiH) ₂ O [équiv.]	Rendement [%] ^b
1	0,1	1,2	3	Traces
2	0,1	2,2	6	57 ^c
3^d	0,1	4	6	- (33) ^c
4	1,1	2,2	6	65 ^c
5	1,1	4	6	86
6^e	1,1	4	6	85

a Les réactions ont été conduites sur une échelle de 150 mg (0,65 mmol) sauf indication contraire.

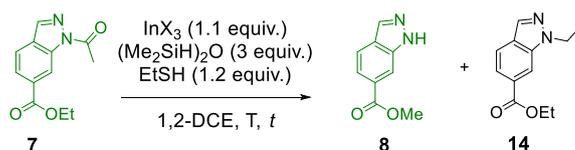
b Rendement isolé ; entre parenthèses la conversion du produit de départ **7** déterminée par RMN ¹H. c Le produit **13** résultant de la réduction directe du groupe *N*-acétyl en groupement *N*-éthyle a été détecté dans le brut réactionnel. d La réaction a été conduite sur une échelle de 100 mg (0,43 mmol). e La réaction a été conduite sur une échelle de 1,5 g (6,5 mmol)

L'application des conditions réactionnelles de la sulfuration réductrice d'esters développée par Sakai et son optimisation permettent désormais une conversion directe de l'indazole ester *N*-acétylé **7** en indazole thioéther *N*-déprotégé **10** correspondant, avec un

rendement élevé et en une seule étape. Cette réaction combinant déprotection et sulfuration réductrice raccourcit non seulement la voie de synthèse vers le ligand tripode **5.K**, mais évite également la purification difficile de l'indazole ester **8**. L'indazole thioéther fonctionnalisé **10** est maintenant facilement préparé en trois étapes à l'échelle du gramme en partant de l'acide 3-amino-4-méthylbenzoïque avec un rendement global reproductible de 70% (Schéma 6), au lieu de six étapes auparavant et un rendement global non reproductible oscillant entre 12 et 36%.

1.2 Extension de la méthodologie de la réaction à l'indium(III) : Optimisation de la synthèse de ligands scorpionates fonctionnalisés par des esters

Au cours de ces travaux sur la sulfuration réductrice de l'indazole ester **7**, nous avons pu constater la formation du produit de déprotection **8**, dans lequel le groupement acétamide a été clivé sans que l'ester ne soit transformé. La déprotection du groupe protecteur *N*-acétyle est le plus souvent effectuée dans des conditions fortement basiques (en présence d'hydroxyde ou d'alcoolate) ou fortement acides (acide chlorhydrique),^[46] lorsque ces conditions sont compatibles avec les autres groupements fonctionnels présents dans la molécule. Par exemple, dans la voie de synthèse vers l'hydrotris(indazolyl)borate de potassium fonctionnalisé par des esters **11.K**, le *N*-acétylindazole **7** obtenu par la réaction de Jacobson est déprotégé en présence de HCl concentré à 50 °C (Schéma 6).^[47] Comme indiqué plus haut, le 1*H*-indazole **8** était alors obtenu avec un rendement modéré de 64% en deux étapes, avec la perte d'une quantité importante de produit au cours de l'étape de déprotection acide. Cette perte peut s'expliquer par une éventuelle hydrolyse de l'ester. Dans ces dérivés d'indazole, la fonction amide apparaissant plus réactive que l'ester vis-à-vis des conditions de réaction avec le système In(III) / TMDS / EtSH, une possible déprotection sélective de l'indazole dans des conditions plus douces a été étudiée (Tableau 2).

Tableau 2 Conditions pour la *N*-déprotection du *N*-acétylindazole **7** et les tests blancs correspondants.^a

Essais	InX_3	t [h]	Temp. (°C)	Conv. [%] ^b	rendement [%] ^c
1	InI_3	16	t.a.	100	28 ^d
2	$\text{In}(\text{OAc})_3$	4	t.a.	0	–
3	$\text{In}(\text{OAc})_3$	20	60	5	nd ^e
4^f	$\text{In}(\text{OAc})_3$	20	120	40	nd
5	$\text{In}(\text{OTf})_3$	4	t.a.	5	nd
6	$\text{In}(\text{OTf})_3$	20	60	87	nd
7	InCl_3	20	t.a.	91	nd
8	InCl_3	48	t.a.	100	96
9	–	48	t.a.	0	–
10^g	InCl_3	48	t.a.	96 ^h	5
11ⁱ	InCl_3	48	t.a.	0	–

a Les réactions sont réalisées à une échelle de 150 mg (essais 1–8) ou à une échelle de 75 mg (essais 9–11). b La conversion du produit de départ **7** est déterminée par RMN ¹H. c Rendement isolé. d Le produit désiré **8** est formé avec le produit de sulfuration réductrice **10** (13 % rendement isolé) et d'autres produits non identifiés, observés sur la RMN ¹H du brut réactionnel. e Non déterminé. f Réaction menée dans le toluène comme solvant. g En l'absence d'éthanethiol. h Le *N*-éthylindazolyl ester **14** et le composé désiré **8** sont obtenus dans le brut réactionnel, avec un ratio 2:1. i En l'absence de 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane.

Dans un premier test, un léger excès d'iodure d'indium(III) (1,1 équiv.) a été utilisé, tandis que les quantités d'éthanethiol et de TMDS ont respectivement été réduites à 1,2 et 3 équiv., afin de favoriser uniquement la réaction de déprotection de la fonction amide (**Tableau 2**, essai 1). La réaction a également été menée à température ambiante pour minimiser la sulfuration réductrice. Après 16 heures, le produit de départ a été totalement converti mais malheureusement un mélange de produits a été obtenu, dont le dérivé thioéther **10** résultant de la séquence de *N*-déprotection / sulfuration réductrice. L'indazole ester déprotégé désiré **8** a néanmoins été isolé avec un rendement de 28%. L'iodure d'indium(III) étant par conséquent jugé trop réactif pour permettre une déprotection sélective, des espèces moins réactives ont été testées afin d'éviter la conversion du fragment ester. En présence d'acétate d'indium(III), le substrat n'est pas converti à température ambiante (essai 2) et la conversion reste très faible après 20h à 60 °C (essai 3). Une conversion maximale de 40% est obtenue par chauffage à reflux du toluène (essai 4). Le triflate d'indium(III) se montre plus réactif que l'acétate et offre une conversion de 87% après 20h de réaction à 60 °C (essai 6),

même si la conversion reste extrêmement faible à température ambiante (essai 5). À l'inverse, le chlorure d'indium(III) favorise une réaction à température ambiante avec une conversion de 91% au bout de 20 h (essai 7). L'augmentation du temps de réaction à 48 h conduit à une conversion complète et l'indazole déprotégé souhaité **8** est isolé avec un rendement de 96% (essai 8). Des tests blancs ont ensuite été effectués pour évaluer le rôle de chaque réactif. Comme on pouvait s'y attendre, l'omission de l'indium(III), agissant comme acide de Lewis, a totalement empêché la réaction de se produire (essai 9). En l'absence de thiol, le produit majoritaire est le *N*-éthylindazolyl ester **14**, résultant de la réduction complète du fragment carbonyle en méthylène correspondant (essai 10).^[45] Enfin, le réducteur est également crucial dans cette procédure car aucune réaction ne se produit en l'absence d'hydrosilane (essai 11). Comme précédemment, on suppose donc que cette réaction de déprotection est formellement une sulfuration réductrice du fragment acétamide, le cœur indazole jouant alors le rôle de groupe partant (**Schéma 7**).

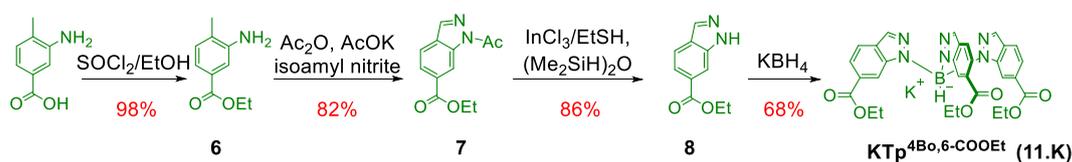


Schéma 8 Voie de synthèse optimisée conduisant à l'hydrotris[6-(éthoxycarbonyl)indazol-1-yl]borate de potassium **11.K**.

À l'aide de ces nouvelles conditions de déprotection, l'indazolyl ester **8** est maintenant synthétisé efficacement avec un rendement global de 79% à partir de l'acide 3-amino-4-méthylbenzoïque (**Schéma 8**), par rapport aux 63% obtenus précédemment (**Schéma 6**). D'autre part, l'hydrotris(indazolyl)borate **11.K**, utilisé comme stator pour ancrer nos molécules sur surfaces isolantes, est maintenant accessible avec un rendement global de 54% sur 4 étapes au lieu des 43% précédents.

Grâce à cette nouvelle méthodologie, basée sur la sulfuration réductrice via l'utilisation d'halogénures d'indium(III), nous avons un accès rapide avec d'excellents rendements aux indazoles ester **8** et thioéther **10**.

2 Synthèse optimisée des complexes de ruthénium(II)

Suite à ces optimisations, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la reproductibilité et de l'efficacité de la synthèse du sel d'hydrotris(indazolyl)borate **5.K** et de l'échange de ligand ultérieur pour produire l'intermédiaire clé **2**.

Les hydrotris(pyrazolyl)borates et par extension les hydrotris(indazolyl)borates sont principalement préparés par chauffage d'un excès du pyrazole ou de l'indazole approprié avec KBH_4 ou NaBH_4 dans des conditions telles que décrites ci-dessus pour la synthèse du sel de potassium **5.K (Schéma 9)**.^[48] Cependant, les sels de thallium (I) sont apparus comme des réactifs doux et efficaces pour le transfert des ligands scorpionates sur divers métaux de transition, car ils présentent un caractère réducteur moindre par rapport aux sels de métaux alcalins correspondants.^[49] Les tripodes de thallium sont communément utilisés comme ligand de transfert ou ligands de caractérisation dans le cas de tripodes plus encombrés aussi appelé ligands scorpionates de seconde génération.^[50] Les sels de thallium sont particulièrement toxiques et leur utilisation doit être effectuée sous l'autorité d'une personne compétente.

La purification des complexes de thallium est également simplifiée car ils peuvent être facilement cristallisés. Les liaisons entre le thallium et les trois azotes des scorpionates sont considérées comme intermédiaires entre une liaisons covalente et une liaison de coordination et peuvent avoir un certain caractère ionique.^[51] Par conséquent les scorpionates de thallium sont davantage solubles dans les solvants organiques, même dans les hydrocarbures comme le pentane ou le cyclohexane contrairement à leurs homologues de potassium. Les scorpionates de thallium sont également plus stable à l'air et à l'humidité que les scorpionates de potassium.^{[51][52]} Ainsi, nous avons envisagé la synthèse du sel de thallium $\text{TlTp}^{4\text{Bo},6\text{-CH}_2\text{SEt}}$ (**5.Tl**) (**Schéma 9**).

Les ligands scorpionates de thallium sont généralement obtenus par échange de cations, en faisant réagir le sel de métal alcalin avec du nitrate de thallium. En 2008, Kitamura *et al.* ont décrit deux nouvelles méthodes incluant i) la préparation du borohydrure de thallium TlBH_4 et une réaction subséquente avec des dérivés de pyrazole ou d'indazole ^[52] ou ii) une méthode sans solvant en un seul pot utilisant un mélange de borohydrure de potassium et de sulfate de thallium dans un ratio 2:1 conduisant directement à l'hydrotris(pyrazolyl)- ou l'hydrotris(indazolyl)borate de thallium via un échange de cations *in situ*.^[53] Dans le cas de la préparation en un seul pot, deux mécanismes réactionnels sont possibles. La première voie possible passe par la formation *in situ* du sel borohydrure de thallium par réaction du sulfate de thallium avec le borohydrure de potassium. TlBH_4 réagit ensuite avec le pyrazole (ou indazole) désiré pour former le scorpionate de thallium correspondant via une libération de H_2 . Cependant Kitamura *et al.* n'ont pas observé de réaction entre le KBH_4 et le Tl_2SO_4 , bien qu'une synthèse directe de scorpionate soit possible à partir du TlBH_4 , cette voie est peu probable. La seconde voie possible est la formation préalable du scorpionate de potassium suivie d'un échange du potassium par le thallium.^[53]

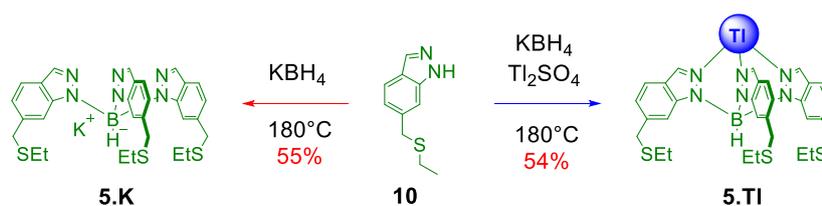


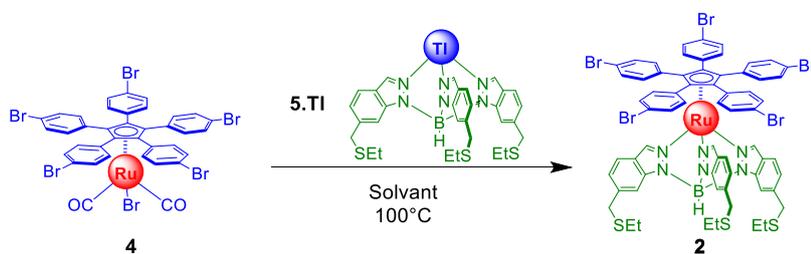
Schéma 9 Synthèse des sels d'hydrotris(indazolyl)borate de potassium ou de thallium à partir de l'indazole thioéther **10**.

Compte tenu de la toxicité du thallium, cette dernière procédure a été privilégiée pour éviter la synthèse du borohydrure de thallium. L'indazole **10** a donc été mis à réagir en présence d'un mélange 2:1 de borohydrure de potassium et de sulfate de thallium pour conduire à l'hydrotris(indazolyl)borate de thallium **5.Tl** avec un rendement de 54% (Schéma 9). Le fait de générer le sel de thallium au lieu du sel de potassium donne un rendement comparable (54% contre 55% précédemment) mais évite la fastidieuse procédure de sublimation non reproductible de l'indazole n'ayant pas réagi. En effet, contrairement au tripode de potassium, le sel de thallium est d'une part soluble dans les solvants organiques chlorés et d'autre part, il peut être recristallisé efficacement dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane. Cependant, le véritable intérêt de l'utilisation de l'intermédiaire au thallium **5.Tl** réside dans l'étape d'échange de ligand. En effet, la réaction de deux équivalents d'hydrotris(indazolyl)borate de thallium **5.Tl** avec un équivalent du complexe de ruthénium **4** dans le THF à 100°C pendant 48h permet d'obtenir le composé cible **2** avec un rendement de 67% (Tableau 3, essai 1), à comparer avec le rendement maximal de 20% qu'on pouvait atteindre avec le sel de potassium **5.K** dans des conditions par ailleurs similaires (Schéma 2), malgré de nombreux essais d'optimisation des conditions réactionnelles.

En remplaçant le chauffage classique par un chauffage micro-ondes réduisant bien sûr le temps de réaction de manière drastique, après trente minutes de chauffage (3 x 10 min, 100°C) le produit désiré **2** est obtenu avec un rendement de 37% (essai 2). Ce résultat préliminaire nous a amené à tester d'autres solvants. La réaction a ainsi été menée dans un mélange d'acétonitrile et de DMF dans un ratio de 1:2, ce mélange ayant montré une meilleure efficacité pour la synthèse du moteur dissymétrique.^[34] Ceci a permis d'augmenter le rendement à 51% (essai 3). Pour des raisons pratiques, et toujours dans l'optique d'une amélioration de la complexation, la réaction a ensuite été menée dans l'acétonitrile pur. À notre grande satisfaction, l'efficacité de cette réaction a encore augmenté jusqu'à 82% (essai 4). Dans les mêmes conditions mais en chauffant de manière continue pendant trente minutes (au lieu de 3 x 10 min), une chute importante du rendement est observée (essai 5). La libération de la pression en cours de réaction est donc un paramètre à prendre en compte. Ceci était attendu, puisque la réaction

libère deux équivalents de monoxyde de carbone, l'augmentation de la pression défavorise sa libération et donc la réaction d'échange de ligand.

Tableau 3 Optimisation de la réaction de formation de l'intermédiaire pentabromé **2** à partir du tripode de thallium **5.TI**



Essais	Solvant	<i>t</i>	Chauffage	Rendement [%] ^a
1	THF	48 h	classique	67
2	THF	3 x 10 min ^{bc}	micro-onde	37
3	DMF/ACN 2:1	3 x 10 min ^{bc}	micro-onde	51
4	ACN	3 x 10 min ^{bc}	micro-onde	82
5	ACN	30 min ^b	micro-onde	69

a Rendement isolé. b La réaction est réalisée en trois fois avec un relâchement de la pression entre les cycles. c Suivi de l'avancement de la réaction par CCM.

La séquence de *N*-déprotection/sulfuration réductrice catalysée par l'indium(III), suivie de la préparation du ligand scorpionate de thallium correspondant, a considérablement facilité l'accès au complexe de ruthénium précurseur de nos moteurs et engrenages moléculaires **2** en diminuant le nombre d'étapes et en augmentant de manière importante son efficacité et son rendement (**Schéma 10**). En effet, cette molécule clé est désormais préparée en 5 étapes avec un rendement global, pour la séquence synthétique linéaire la plus longue, de 31% contre 8 étapes avec un rendement ne dépassant pas les 4% auparavant.^[54]

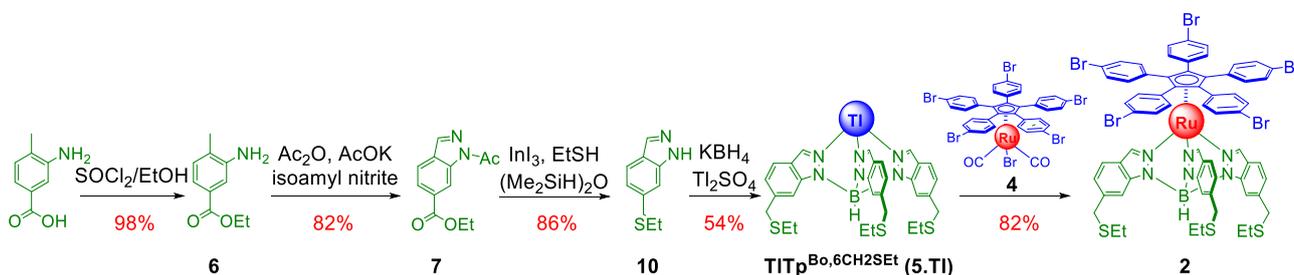


Schéma 10 Synthèse optimisée de l'intermédiaire clé **2**.

3 Synthèse d'un précurseur pentaiodé

Maintenant que le complexe de ruthénium pentabromé fonctionnalisé par des groupements thioéther **2** est obtenu d'une manière plus efficace, grâce à une voie de synthèse totalement renouvelée, nous envisageons dans un premier temps la synthèse d'une famille d'engrenages symétriques. Pour ce faire, un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura sur ce précurseur bromé **2** est envisagé. Néanmoins, des travaux antérieurs dans l'équipe nous ont montré que les positions bromées présentes dans le complexe **2** sont fortement désactivées vis-à-vis de l'étape d'addition oxydante sur le catalyseur au palladium. En effet, les conditions standard de Suzuki-Miyaura sont inefficaces et il est nécessaire d'utiliser comme système catalytique le catalyseur universel de Buchwald (2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diméthoxybiphényl [SPhos] en présence de diacétate de palladium, en tant que pré-catalyseur).^[34] Il a de plus été montré que l'introduction de bras alcynes dans les moteurs requiert des conditions de Negishi, exploitant un dérivé alcynylzincique, car tous les essais de couplages de Sonogashira-Hagihara sur le complexe **2** se sont révélés infructueux.^{[34][35]}

Comme la complexité des substituants augmente et afin de se prémunir contre une limitation éventuelle dans le choix des synthons utilisables face à la faible réactivité des positions bromées, nous avons souhaité disposer d'un précurseur analogue pentaiodé **18**. Les iodure d'aryles ont une plus grande réactivité que leurs équivalents bromés. Un précurseur pentaiodé a déjà été précédemment préparé dans le groupe, avec toutefois des rendements faibles. Il s'agit du complexe de ruthénium analogue au complexe **18**, mais avec un tripode non fonctionnalisé. La substitution des bromes par des iodes permet un gain de réactivité, illustré notamment par la possibilité d'un couplage de Sonogashira-Hagihara ultérieur, impossible sur le complexe analogue pentabromé.^[35] Deux stratégies ont été explorées pour l'obtention du composé **18**. Une iodation directe du pentaphénylcyclopentadiène commercial conduit au complexe intermédiaire **15** ou un échange d'halogène catalysé par du cuivre(I) sur le complexe de ruthénium pentabromé **4** (Schéma 11).

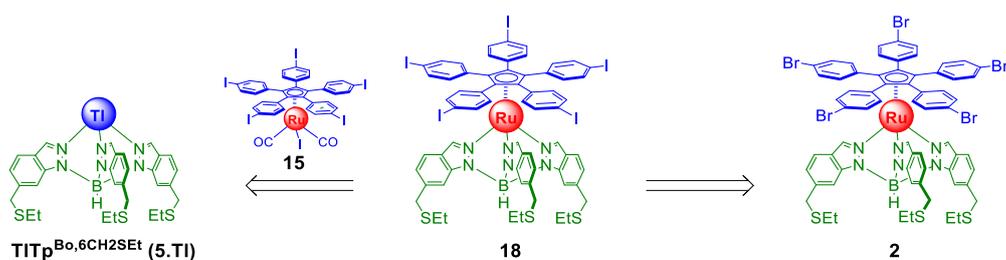


Schéma 11 Analyse rétrosynthétique pour le précurseur iodé **18**.

3.1 Stratégie par iodation du pentaphénylcyclopentadiène.

En 2010 Höger *et al.* ont publié la synthèse de larges roues hydrocarbonées impliquant un sextuple couplage de Sonogashira-Hagihara à partir de l'hexa(4-iodophényl)benzène et de l'alcyne approprié avec des rendements supérieurs à 70%.^[55] Dans cet exemple, l'hexaiodophénylbenzène est obtenu directement à partir de l'hexa(4-phényl)benzène commercial par iodation en présence le bis(trifluoro-acétoxy)iodo]benzène (PIFA) à température ambiante (**Schéma 12**).^{[55][56]}

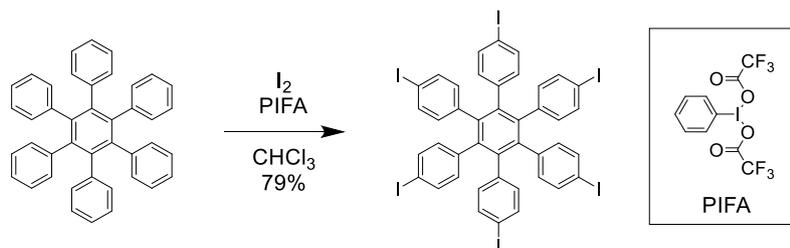


Schéma 12 Formation de l'hexa(4-iodophényl)benzène décrit par Yamaguchi *et al.*^[56]

Il serait intéressant d'appliquer ces conditions d'iodation à notre voie de synthèse en remplacement de l'actuelle bromation pour avoir ainsi un accès facile au précurseur iodé **18** à partir du pentaphénylcyclopentadiène commercial. A notre connaissance, excepté la bromation utilisée dans notre voie de synthèse, aucune halogénéation directe du pentaphénylcyclopentadiène n'a été décrite. Nous avons donc mis à réagir le pentaphénylcyclopentadiène avec du PIFA (3,3 équiv.) et de l'iode (3,3 équiv.) dans le dichlorométhane selon les conditions décrites par Yamaguchi *et al.*^[56] Après 16h de réaction à l'abri de la lumière, une CCM de contrôle montre une conversion totale du pentaphénylcyclopentadiène (**Schéma 13**). Malheureusement on observe également un grand nombre de produits différents pouvant éventuellement correspondre à des produits d'iodation complète ou partielle ou encore à des produits de dégradation. En effet une CCM 2D a montré qu'une grande partie de ces composés se dégradait sur silice. L'analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse n'a pas permis de détecter le produit désiré.

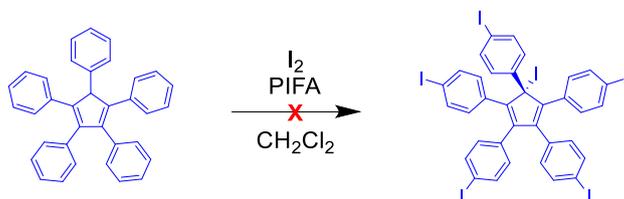


Schéma 13 Test d'iodation directe du pentaphénylcyclopentadiène.

L'iodation a sans doute bien lieu, mais les produits obtenus sont peut-être instables, en particulier le cyclopentadiène central qui, une fois iodé, peut donner facilement des radicaux. Ceci est corroboré par le fait que l'étape de complexation ultérieure avec le dodécacarbonyle

triruthénium(0) passe par un intermédiaire radicalaire centré sur le cœur cyclopentadiényle.^[36] La liaison carbone-iodé étant plus longue et possédant une énergie de liaison plus faible, sa rupture homolytique est facilitée, ce qui peut conduire à la formation de radicaux. Des essais d'iodation du 1,2,3,4,5-penta(4-bromophényl)-1-(hydroxy)cyclopentadiène, par conversion de la fonction alcool du cœur cyclopentadiène, a également été un échec.^[33] Seul le produit de réduction de l'alcool est observé. Une autre explication de l'échec de ces iodations est le fort pouvoir oxydant du PIFA. Les cyclopentadiènes sont connus pour pouvoir donner des sels de pyrilium en présence d'oxygène.^{[57][58]}

Face à cet échec nous avons décidé d'opter pour une autre stratégie exploitant l'échange brome-iodé développé par Klapars et Buchwald.^[59]

3.2 Stratégie par échange d'halogène catalysé au cuivre.

Cette stratégie utilise les conditions d'échange brome-iodé développées par Klapars et Buchwald en 2002 pour l'obtention d'iodures d'aryle à partir des bromures correspondants en présence d'un catalyseur de cuivre.^[59] Ces conditions ont permis à Alexandre Carella d'obtenir le complexe de ruthénium penta-iodé **17** (Schéma 14).^[35] La séquence synthétique consiste en un échange brome-iodé sur le complexe pentabromé **4**, en présence d'iodure de sodium (20 équiv.), d'iodure de cuivre et de *N,N'*-diméthyl-*trans*-cyclohexanediamine dans le dioxane à l'abri de la lumière, suivi d'une complexation avec l'hydrotris(indazolyl)borate de potassium (KTP^{4B0}) (2 équiv.) dans le THF à reflux. Cette méthode permet d'obtenir le précurseur iodé désiré [Ru(η⁵-Cp(PhI)₅)Tp^{4B0}] **17** avec un rendement global de 6% à partir du [Ru(η⁵-Cp(PhBr)₅)(CO)₂Br] **4**. Cette efficacité modeste s'explique par le rendement moyen de l'échange brome-iodé mais également par une baisse inattendue du rendement de la complexation entre le tripode KTP^{4B0} et le complexe **15** (14%) comparé à la complexation avec le complexe bromé **4** (30%).^[35]

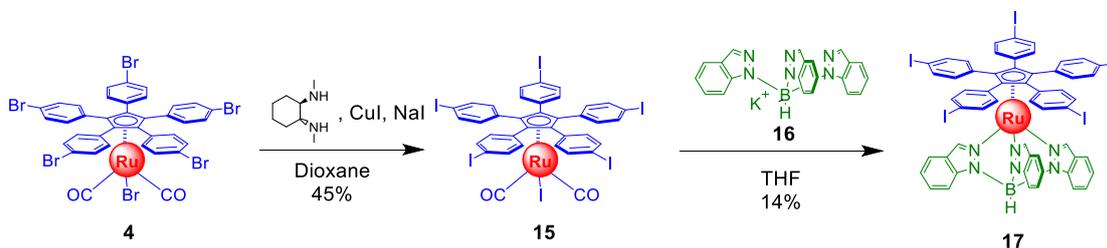


Schéma 14 Première synthèse d'un complexe de ruthénium iodé [Ru(η⁵-Cp(PhI)₅)Tp^{4B0}].^[35]

L'échange brome-iodé sur le bromure du penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiène **3** aurait pu être également envisagé, mais suite à l'échec de l'iodation directe sur le pentaphénylcyclopentadiène dû à une potentielle instabilité du produit iodé formé, on peut raisonnablement penser que la même instabilité serait présente sur le produit d'iodation du

bromure de penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiène. Pour cette raison, nous nous sommes focalisés sur l'échange brome-iodure sur le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Br}(\text{CO})_2]$ **4** et sur le précurseur bromé $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-CH}_2\text{SEt}}]$ **2**. Un essai d'échange brome-iodure avait également été effectué sur le complexe bromé comportant le ligand tripode $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo}}]$ mais il n'avait pas été concluant. En effet, d'après une mesure de spectrométrie de masse, cette réaction aboutit à la formation du produit désiré **17** à l'état de traces dans un mélange complexe de tous les produits d'échange intermédiaires possibles.^[35]

Afin d'accéder au composé cible **18**, la réaction d'échange brome-iodure sur le complexe **4** a d'abord été reproduite selon les conditions décrites dans l'équipe, puis une rapide optimisation des quantités de chacun des réactifs a été effectuée. Le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$ **4** est mis en présence d'iodure de sodium (10 équiv.), d'iodure de cuivre (0.5 équiv.) et de *N,N'*-diméthyl-*trans*-cyclohexanediamine (1 équiv.) comme ligand, dans le dioxane. (**Schéma 15**).

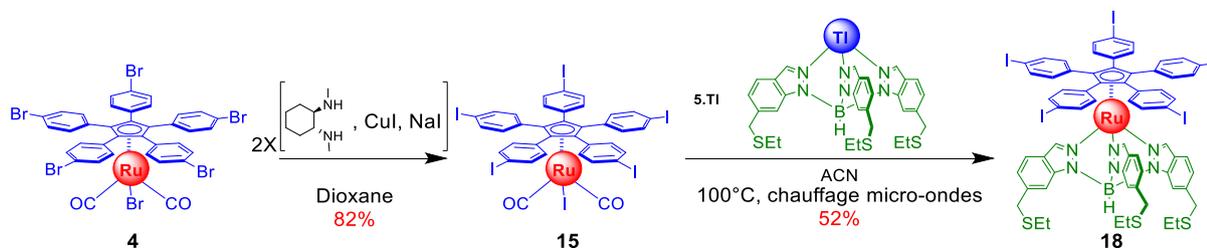


Schéma 15 Synthèse optimisée du complexe pentaiodé **18** par échanges brome-iodure à partir du complexe **4**, suivi d'un échange de ligand en présence d'hydrotris(indazolyl)borate de thallium **5.Tl**

Après 24 h de réaction, une CCM de contrôle montre que tout le produit de départ a réagi. Toutefois, sur la RMN ^1H du brut réactionnel, deux familles de signaux sont visibles (**Figure 33 B**). La paire de signaux majoritaires correspond bien aux groupements iodés, conformément aux signaux déjà décrits pour le composé **15**.^[35] Les signaux minoritaires correspondent à des groupements bromés, par comparaison avec le spectre du substrat (**Figure 33 A**). L'intégration des signaux indique qu'un tiers des positions sont encore bromées même si la CCM montre qu'il n'y a plus de complexe de départ **4**.

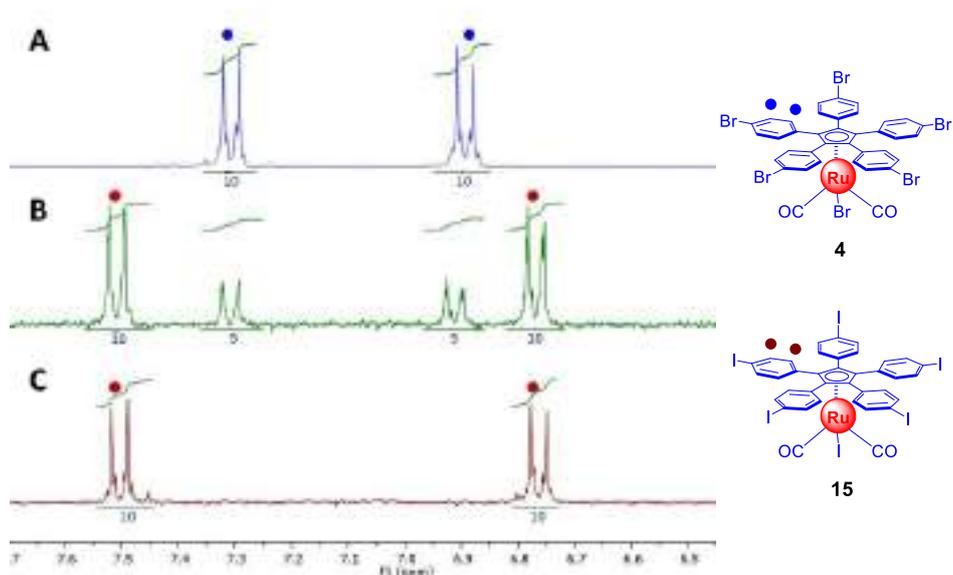


Figure 33 Comparatif des RMN ¹H (CH₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C) du complexe **4** (A), du brut réactionnel intermédiaire lors de la réaction d'échange brome-iodé et du complexe **15** après la deuxième réaction (C).

Si l'on tient compte du changement de polarité sur CCM entre le produit de départ **4** et les produits iodés, on peut supposer que le premier échange a lieu au niveau du brome présent sur le ruthénium. En effet, la somme des moments dipolaires des bromophényles sur le cyclopentadiène est nul dû à la symétrie de la molécule. De plus la génération d'un moment dipolaire par la conversion d'un bromophényle en iodophényle est minimisé par les 4 autres positions. A contrario, la substitution du brome porté par le ruthénium a un plus grand impact, du fait de la géométrie du complexe, les ligands portés par le ruthénium ont une contribution bien plus importante au moment dipolaire total. Il est à noter que toutes les molécules iodées, partiellement ou totalement, ont sensiblement la même polarité dans le système de solvants utilisé CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1. Seule une nouvelle tache est observée sur CCM. La réaction d'échange étant équilibrée,^[59] il a été décidé d'ajouter un second lot de réactifs pour déplacer cet équilibre et ainsi convertir les bromophényles non réagis. Le mélange de produits partiellement iodés est alors remis à réagir dans les mêmes conditions que précédemment. Après cette seconde réaction, la conversion est totale, les signaux correspondant aux groupements bromés ayant totalement disparu (**Figure 33** C). Le complexe pentaiodé **15** est obtenu avec un rendement de 82% à l'issue des deux réactions séquentielles d'échange.

Afin de valider la voie de synthèse du précurseur iodé **18**, nous avons testé l'étape de d'échange de ligand avec le complexe **15** en utilisant les conditions optimisées. La réaction entre deux équivalents d'hydrotris(indazolyl)borate de thallium **5.TI** et un équivalent du complexe ruthénium cyclopentadiényle **15** dans l'acétonitrile conduit à la formation de [Ru(η⁵-Cp(PhI)₅)Tp^{4Bo,6-CH₂SEt}] **18** avec un rendement de 52% (**Schéma 15**). Comme pour la synthèse du complexe [Ru(η⁵-Cp(PhI)₅)Tp^{4Bo}] **17** on note une diminution du rendement pour cette dernière étape. Cela peut s'expliquer par une baisse de solubilité du complexe iodé **15** dans

l'acétonitrile par rapport au complexe bromé **4**. La présence d'iode sur le ruthénium peut également influencer la réactivité. En effet, la formation, la solubilité ou la stabilité de l'iode de thallium formé au cours de la réaction est peut-être moins favorable à son efficacité, en comparaison avec le bromure de thallium. Le complexe iodé **18** est désormais préparé en deux étapes à partir du complexe **4** avec un rendement global de 43%.



Schéma 16 Synthèse optimisée du complexe **18** par échanges brome-iode à partir du complexe **2**.

Suite au résultat obtenu pour l'échange brome-iode sur le complexe **4**, la réaction optimisée a été testée sur l'intermédiaire clé **2** comportant le ligand tripode substitué par des thioéthers (**Schéma 16**). Dans les mêmes conditions que précédemment, l'échange brome-iode n'est pas total après 24 h. Comme le montre la RMN ^1H de contrôle (**Figure 34 A vs B**), le ratio entre espèces bromées/iodées est de 3:2. Les fractions contenant le complexe **2** et les produits d'échanges sont rassemblées puis la réaction est relancée. On obtient alors le complexe iodé **18** avec une conversion totale et un rendement de 44%. Par cette méthode, le complexe **18** peut également être préparé en deux étapes à partir du complexe **4** avec un rendement global de 36% via un échange direct brome-iode sur le complexe **2**.

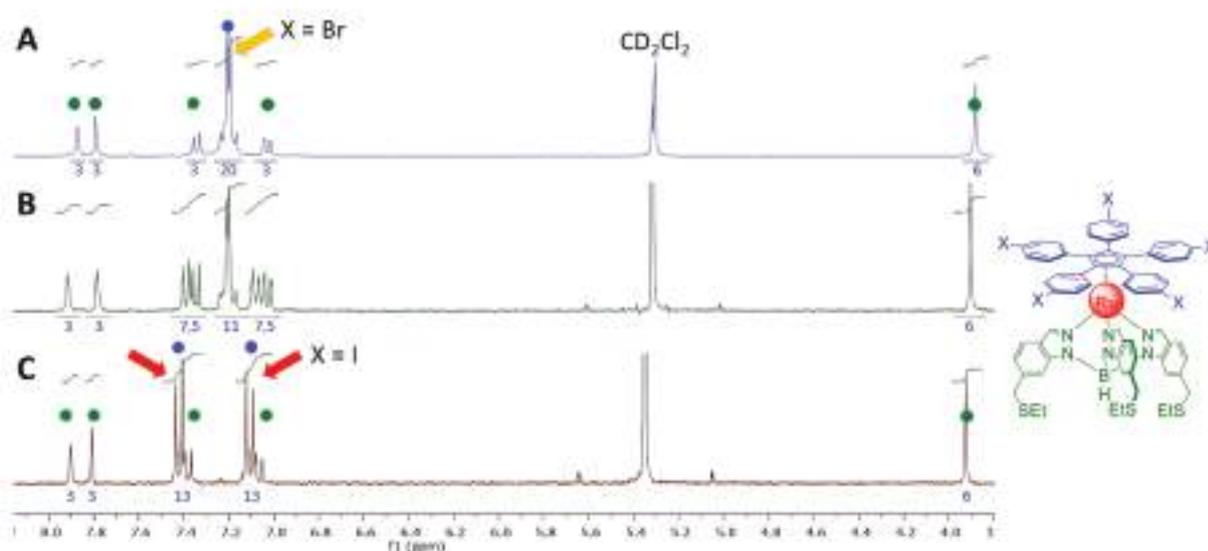


Figure 34 RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C) du complexe **2** (A), du brut réactionnel intermédiaire lors de la réaction d'échange brome-iode (B) et du complexe **18** après une deuxième réaction (C).

Bien que les rendements de ces deux stratégies soient similaires, pour des raisons pratiques et d'efficacité, la première stratégie d'échange brome-iodure est préférable. En effet, pour la stratégie d'échange brome-iodure au niveau du complexe **2**, l'étape de complexation du tripode est réalisée par chauffage micro-ondes et la quantité obtenue est donc limitée par la taille du tube réactionnel (tube de 10 ml avec un volume maximum de milieu réactionnel). A contrario, les premières étapes de formation du complexe **4** sont possibles à l'échelle du gramme. L'étape d'échange brome-iodure suivante est alors réalisée à l'échelle de 500 mg et devrait pouvoir être réalisée à plus grande échelle encore car elle ne souffre pas de limitation liée à la synthèse des précurseurs.

Si on tient compte de toutes les améliorations de synthèse pour la séquence synthétique linéaire la plus longue, le complexe iodé **18** peut désormais être préparé en 5 étapes à partir de l'acide 3-amino-4-méthylbenzoïque avec un rendement global de 20%.

4 Études STM du complexe de ruthénium pentabromé **2**

Le complexe de ruthénium pentabromé $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **2** a été déposé sur surface d'Au(111) et étudié par STM par l'équipe du Prof. Saw-Wai Hla (Ohio University et Argonne National Lab, USA). Les images obtenues à 80 K montrent la molécule sous la forme d'une hélice à trois pales faisant un angle de 120° entre elles (**Figure 35**). Ceci correspond à la molécule déposée avec le ligand penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiényle en contact avec la surface d'or et par conséquent avec le ligand tripode pointant vers le haut, qui est la seule partie visible. Lors de l'étude antérieure du moteur dissymétrique sur surface d'or, le tripode avait joué son rôle de stator, les fonctions thioéthers permettant l'ancrage du moteur sur la surface.^[32] Dans le cas du complexe **2** le stator devient le rotor car l'interaction avec la surface d'or des cinq fragments *p*-bromophénylènes est plus importante que la liaison des trois atomes de soufre (**Figure 35**, a et b). L'énergie d'interaction entre Au et S est de 254 kJ.mol⁻¹ contre 213 kJ.mol⁻¹ pour Au et Br. Le ligand cyclopentadiène comportant cinq positions bromées, l'énergie d'interaction totale est de 1065 kJ.mol⁻¹ contre une énergie d'interaction combinée de 762 kJ.mol⁻¹ pour les trois liaisons Au-S. De plus, dans le cas du ligand cyclopentadiène interagissant avec la surface, les fragments aromatiques ajoutent aussi une contribution importante.

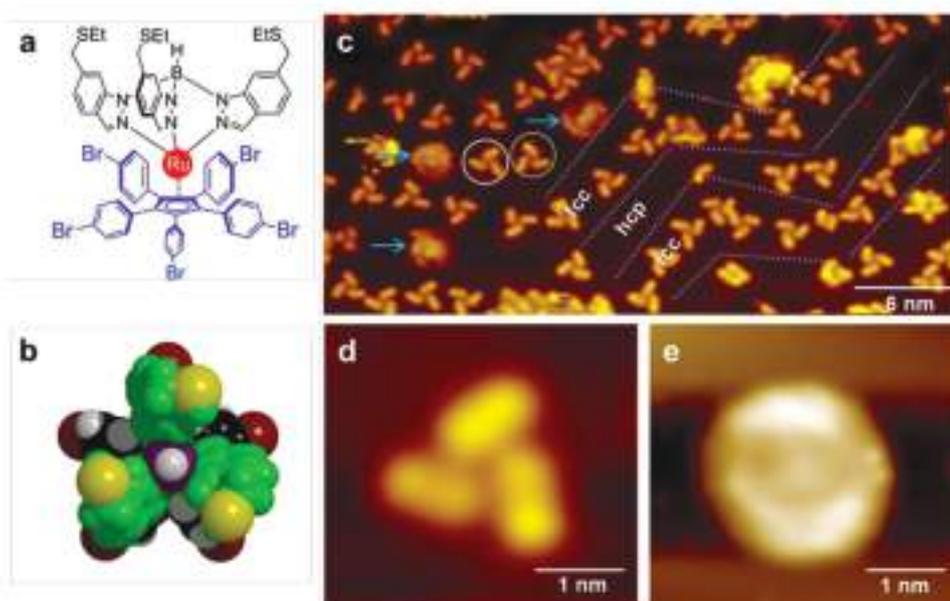


Figure 35 a) Structure chimique de **2** ; b) vue de dessus du modèle obtenu par mécanique moléculaire (rouge foncé = Br, gris = H, noir = C pour les atomes du fragment Cp(PhBr)₅, violet = B, jaune = S, vert = autres atomes sur les fragments indazole, les groupes éthyle sont omis par souci de clarté. c) Image STM de **2** sur Au(111). Les flèches bleues indiquent les hélices en rotation. Les lignes pointillées grises mettent en évidence la structure en chevrons de la surface d’Au(111) (d-e). Images STM d’une hélice moléculaire fixe (d) et en rotation à 80 K (e). [Paramètres d’imagerie STM pour c, d et e: V = -1 V, I = 70 pA].

La molécule apparaît sous la forme de deux conformations chirales, en hélice droite (P) ou gauche (M) qui sur surface, à basse température, ne peuvent pas s’inverser (**Figure 36**). En solution, l’inversion est très rapide, mais à 5 K, les conformations sont figées. A 80 K, certaines molécules apparaissent sous le forme d’un anneau, ce qui correspond à la molécule en rotation par activation thermique (**Figure 35**, e). Cette rotation est arrêtée lorsque l’échantillon est refroidi à 5 K.

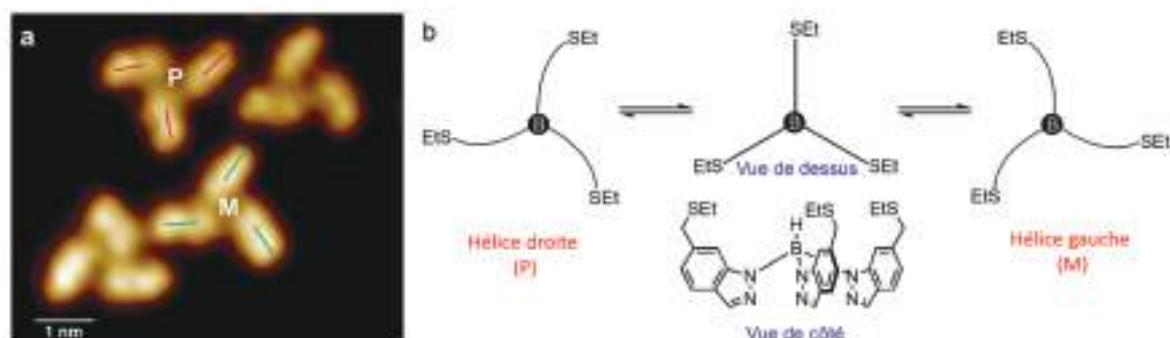


Figure 36 a) Image des deux configurations en hélice droite (P) et gauche (M) du complexe **2** à 5 K; b) déformation du ligand tripode conduisant aux hélices gauche ou droite.

La présence des hélices M et P peut s’expliquer par l’induction de la chiralité du tripode par le ligand penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiényle qui, sur surface, est chiral. En effet, les calculs DFT montrent que les cinq fragments *p*-bromophénylènes ne peuvent pas être

coplanaires avec le cyclopentadiène, même lorsqu'il est déposé sur une surface d'or (**Figure 37**). Il existe un angle dièdre d'environ 39° entre le cyclopentadiène et les cinq pales *p*-bromophenylène. Ce ligand existe donc aussi sous forme d'une hélice qui peut être gauche ou droite.

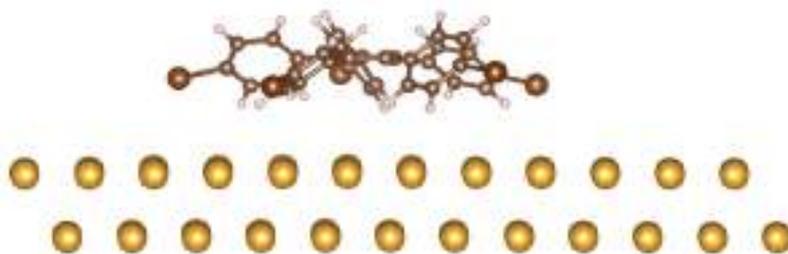


Figure 37 Calcul DFT du ligand penta(*p*-bromophenyl)cyclopentiényle sur une surface d'or (Au(111)). L'angle dièdre entre le Cp et les phényles est d'environ 39° .

Les deux hélices co-existent en proportions égales, la statistique effectuée sur 500 molécules donnant une distribution de 48,8% de P et 51,2% de M (**Figure 38**, b). Cette chiralité joue un rôle important dans le mécanisme conduisant à l'unidirectionnalité de la rotation pas à pas observée lorsque la molécule est excitée par la pointe STM.

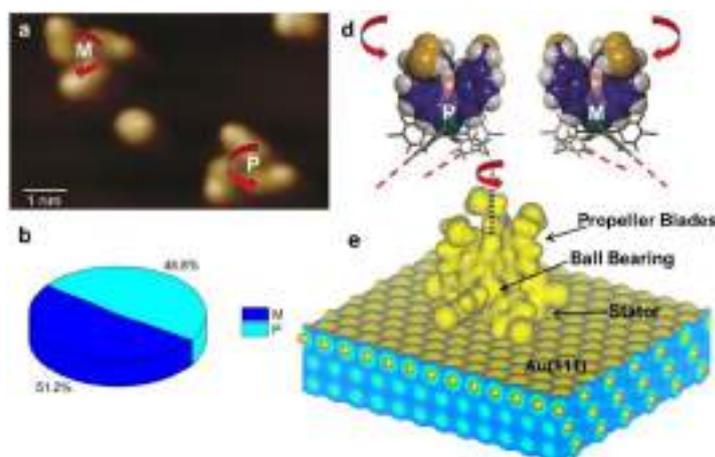


Figure 38 a) Image STM de deux hélices moléculaires sur la surface d'or (Au(111)) montrant la chiralité gauche (M) et droite (P) [Paramètres STM : $V = -1,2 \text{ V}$, $I = 70 \text{ pA}$]. B) Statistiques effectuées sur 500 molécules d'hélicité M ou P ; d) Structure calculée par DFT d'une hélice moléculaire adsorbée sur une surface d'or (Au(111)) (les groupes éthyle sur les soufres ont été omis pour plus de clarté). e) Un graphique de densité électronique 3D de la molécule adsorbée sur la surface d'or (Au(111)).

Hla *et al.* ont aussi montré récemment qu'il est possible de placer deux molécules suffisamment proches l'une de l'autre pour que la rotation de la première molécule induite par une poussée mécanique de la pointe STM se propage à la molécule suivante.

5 Conclusions

Comme la synthèse de nos engrenages cibles exploitent tous le stator fonctionnalisé par des thioéthers et un rotor penta(aryl)cyclopentadiényle, leur synthèse est envisagée à partir des complexes précurseurs de ruthénium(II) bromé **2** et iodé **18**. Il était donc primordial à nos yeux d'améliorer leur synthèse car celle-ci, jusqu'à présent était fastidieuse et aléatoire. L'amélioration de leurs voies de synthèse a permis de les obtenir avec un rendement global de 31% pour le complexe bromé **2** et de 20% pour le complexe iodé **18** pour la séquence linéaire la plus longue en 5 étapes. En comparaison, le complexe **2** était préalablement obtenu avec un rendement global, pour la séquence la plus longue, de 4% (non reproductible) sur 8 étapes de synthèse (**Schéma 17**).

Un quintuple couplage dans les conditions de Suzuki-Miyaura à partir du précurseur clé **2** est maintenant envisageable pour donner naissance à de nouveaux engrenages moléculaires de symétrie C_5 comportant cinq bras fonctionnalisés de manière identique. L'obtention du précurseur iodé **18** permet d'étendre la réactivité à d'autres conditions réactionnelles, telles qu'un quintuple couplage de Sonogashira-Hagihara, et ainsi de varier la structure des bras. Enfin, il est intéressant de noter que l'échange brome-iodure catalysé au cuivre a été mis en œuvre dans des conditions analogues à celles utilisées pour les réactions de *N*-arylation décrites par Buchwald,^[60] ce qui ouvre la voie à des couplages inédits sur ces complexes de ruthénium.

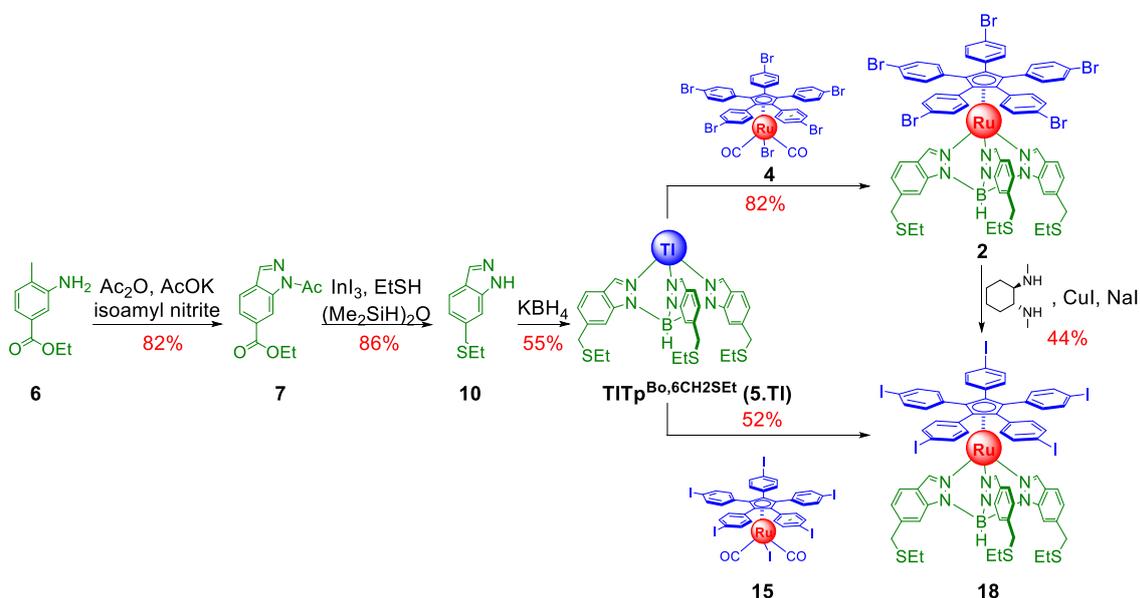


Schéma 17 Synthèse optimisée des précurseurs bromé **2** et iodé **18**

Chapitre 2 : Synthèse d'engrenages à pales de type aryle, carbazole et BODIPY

1 Couplage de Suzuki-Miyaura test : synthèse du rotor ferrocénique

Le couplage de Suzuki-Miyaura a été publié pour la première fois en 1979 par A. Suzuki et N. Miyaura.^[61] Cette découverte a permis à A. Suzuki d'obtenir le prix Nobel de chimie en 2010. Cette réaction consiste en la formation d'une liaison C-C par un couplage entre un aryle boré (souvent un acide boronique) et un halogénure ou un sulfonate d'aryle. Le couplage se fait à l'aide d'un catalyseur de palladium en présence d'une base dans des conditions douces. La base la plus communément utilisée est Na_2CO_3 mais elle se montre souvent inefficace pour les substrats à fort encombrement stérique. Elle est remplacée efficacement par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et K_3PO_4 .^[62] Les réactifs borés sont stables, tolèrent un grand nombre de groupements fonctionnels et conduisent à la formation de sous-produits non toxiques.^[63] Le cycle catalytique généralement admis peut être décrit en quatre étapes (**Schéma 18**) : une addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le palladium(0), la métathèse d'ions avec la base, la transmétallation de l'aryle depuis le boronate vers le palladium et enfin une élimination réductrice conduisant au produit de couplage désiré. Cette dernière étape conduit également à la régénération de l'espèce palladium(0). L'étape de transmétallation reste encore très étudiée, il est difficile d'obtenir des données expérimentales sur les intermédiaires produit lors de cette étape du fait de leurs caractères transitoires.^[63] Le rôle de la base n'est pas encore bien défini dans cette étape. Deux voies sont proposées : la première consiste en l'attaque initiale d'un hydroxyde sur le dérivé d'acide boronique pour former un boronate tétraédrique plus nucléophile,^{[63][64]} la seconde consiste en la formation d'une espèce alkoxo-palladium plus réactive.^{[64][65]}

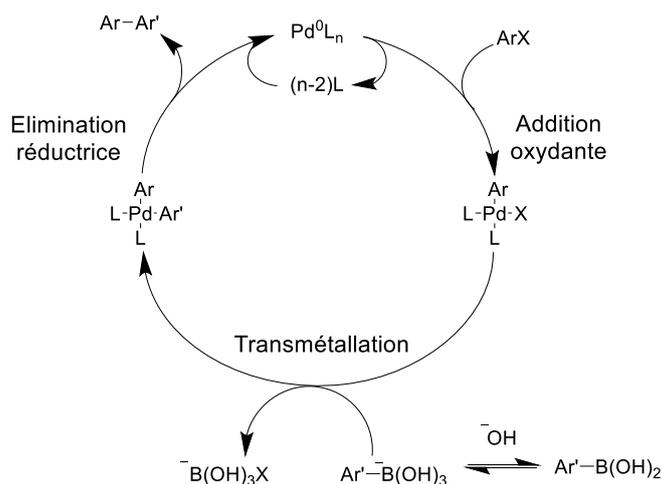


Schéma 18 Mécanisme général du couplage de Suzuki-Miyaura.^{[63][65]}

Afin d'explorer l'efficacité d'un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura sur le précurseur bromé $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-CH}_2\text{SEt}}]$ **2**, nous avons choisi de synthétiser le nouveau rotor **19** pentasubstitué par des groupements ferrocène (**Schéma 19**).

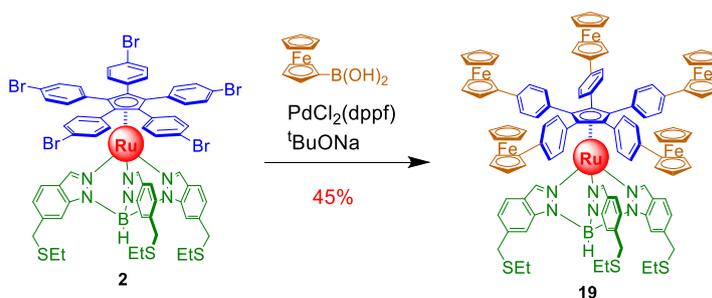


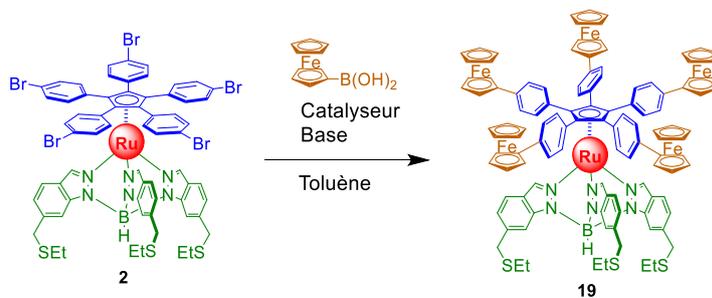
Schéma 19 Synthèse optimisée d'un nouveau rotor par un quintuple couplage croisé de Suzuki-Miyaura au micro-ondes.

Dans un premier temps, un essai a été réalisé dans les conditions classiquement utilisées dans notre groupe pour introduire des groupements ferrocéniques par couplage de Suzuki-Miyaura. Le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-CH}_2\text{SEt}}]$ **2** est mis en présence d'un large excès d'acide ferrocèneboronique (40 équiv.), en utilisant comme système catalytique le diacétate de palladium(II)/SPhos, ainsi que du K_3PO_4 comme base. Le complexe **2** a ainsi subi cinq couplages successifs de type Suzuki-Miyaura pour former le rotor pentaferrocène **19** avec un rendement de 17% par chauffage classique (**Tableau 4**, essai 1). Par l'utilisation d'une boîte à gants pour la préparation de la réaction le rendement peut être amené à 25% (essai 2). Dans les mêmes conditions un moteur comportant un tripode fonctionnalisé avec des groupements ester a déjà été obtenu avec un rendement de 32%.^[66] Ces résultats sont donc cohérents avec les résultats déjà obtenus dans le groupe. En effet, les complexes fonctionnalisés par des groupements thioéthers ont toujours eu une réactivité moindre comparés aux complexes fonctionnalisés avec des groupements esters, peut-être du fait de la désactivation partielle des espèces catalytiques par les atomes de soufre.

Compte tenu de la préparation future de moteurs et d'engrenages via l'utilisation de dérivés d'acide boronique plus élaborés et donc coûteux, il était nécessaire de diminuer le nombre d'équivalent mis en réaction. De nouvelles conditions ont ainsi été développées, impliquant 7,5 équivalent d'acide ferrocèneboronique (soit 1,5 équivalent par bromure d'aryle), 22,5 équivalent de *tert*-butanolate de sodium comme base et de [1,1'-bis(diphénylphosphanyl)ferrocène]dichloropalladium (20%-mol par bromure d'aryle) comme catalyseur dans le toluène anhydre. Un chauffage par micro-ondes à 135 °C a donné le produit pentaferrocényle **19** souhaité avec un rendement de 45% (essai 5). Ces nouvelles conditions permettent de diminuer le nombre d'équivalent d'acide boronique mais également le temps de réaction, de 48 h par chauffage classique à 1 h par micro-ondes, avec un rendement quasiment doublé. Un essai au micro-onde avec le système catalytique Pd(OAc)₂/SPhos conduit à une dégradation du produit de départ, de même que pour une réaction avec le catalyseur PdCl₂(dppf) en chauffage classique (essais 3 et 4).

Ce couplage conduit à la formation de cinq nouvelles liaisons C-C en une seule étape de synthèse, soit une conversion de 85% par position bromée, et ce malgré l'encombrement stérique. Ces nouvelles conditions de couplage permettent maintenant de préparer ce rotor moléculaire symétrique, présentant des bras courts phénylferrocène, en 6 étapes pour la séquence linéaire la plus longue, avec un rendement global de 14%.

Tableau 4 Optimisation du quintuple couplage de Suzuki-Miyaura entre l'acide ferrocèneboronique et le complexe [Ru(II)⁵-Cp(PhBr)₅Tp^{4Bo,6-CH₂SEt}] **2**.



Essais	Catalyseur	FcB(OH) ₂ [équiv.]	Base	Chauffage	Temp [h]	Temp. (°C)	Rendement [%]
1	Pd(OAc) ₂ /SPhos	40	K ₃ PO ₄	Classique	48	100	17
2	Pd(OAc) ₂ /SPhos	40	K ₃ PO ₄	Classique	48	100	25 ^a
3	Pd(OAc) ₂ /SPhos	40	K ₃ PO ₄	Micro-onde	1	135	0 ^b
4	PdCl ₂ (dppf)	7,5	^t BuONa	Classique	48	100	0 ^b
5	PdCl ₂ (dppf)	7,5	^t BuONa	Micro-onde	1	135	45

a. Utilisation d'une boîte à gants b. Décomposition des produits de départ.

Le nouveau rotor **19** a été entièrement caractérisé et présente une libre rotation à température ambiante, comme le montre la spectroscopie RMN. En effet, ni la RMN ^1H ni la RMN ^{13}C ne montrent une complexification des signaux consécutifs à la différence de symétrie entre le ligand tripode de symétrie C_3 et le ligand cyclopentadiényle de symétrie C_5 . Le spectre RMN ^1H présente dans la partie aromatique un système AA'BB' intégrant pour 20 protons, ce qui est caractéristique des protons phénylènes disubstitués en *para*. Les groupements ferrocènes sont bien sûr chimiquement équivalents avec deux signaux correspondant aux cyclopentadiényles monofonctionnalisés intégrant pour 20 protons et un signal correspondant au cyclopentadiényles non substitués intégrant pour 25 protons.

2 Synthèse et étude d'une nouvelle famille d'engrenages aryliques

2.1 Synthèse d'engrenages aryliques

Avant de passer à des acides boroniques plus élaborés, nous avons testé différents acides arylboroniques commerciaux (**Schéma 20**). Ces différents engrenages symétriques arylés sont obtenus, d'une manière générale, par un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'un important excès d'acide arylboronique (40 équiv.) en utilisant le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{SPhos}$ (12%-mol par position bromée), ainsi que du K_3PO_4 (20 équiv.) comme base par chauffage classique à 100 °C. Le système catalytique, la base ainsi que l'acide arylboronique sont ajoutés en deux fois, la seconde addition ayant lieu après 24h de réaction.

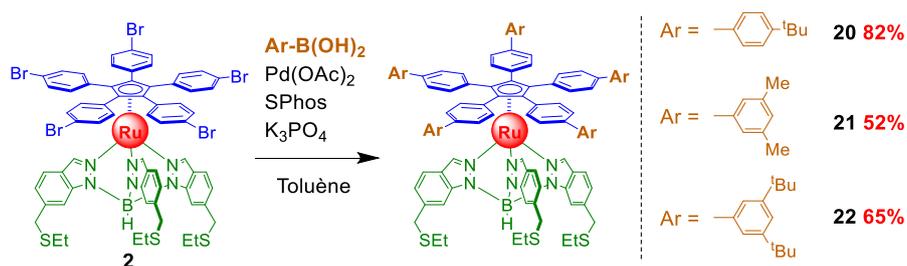


Schéma 20 Synthèse des engrenages pentaaryliques

L'engrenage pentasubstitué par des groupements 4-*tert*-butylphényl **20** est obtenu à partir du complexe **2** dans les conditions précédemment décrites. Ce premier essai conduit à l'engrenage **20** avec un rendement de 18% (**Tableau 5**, essai 1). Ce résultat était attendu par comparaison avec un engrenage similaire comportant un tripode fonctionnalisé avec des groupements esters déjà obtenu dans le groupe avec un rendement de 25%. Néanmoins, un second essai dans les mêmes conditions en utilisant du toluène dégazé par des cycles

congélation/vide conduit à l'engrenage **20** avec une augmentation du rendement à 82% (essai 2). Ceci nous montre que ce couplage est très sensible à la présence d'oxygène dans le milieu. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réaction d'homocouplage des acides arylboroniques soit alors favorisée (**Schéma 21**),^[67] ce qui ralentit encore une réaction déjà lente.

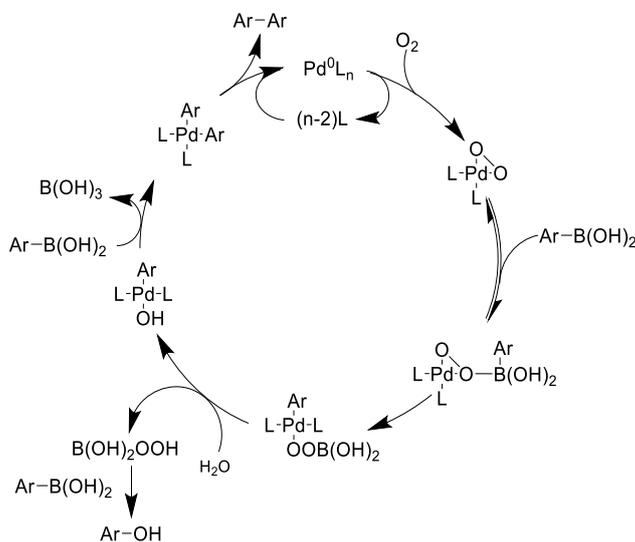
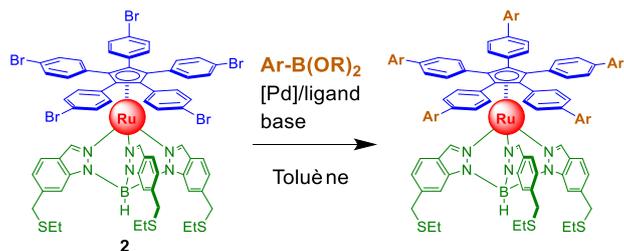


Schéma 21 Mécanisme d'homocouplage oxydant des acides arylboroniques proposé par Lakmini *et al.*^[67]

Ce rendement de 82% correspond à une conversion de 96% par position bromée. Pour la suite, nous avons décidé de conserver ce mode opératoire afin d'explorer le potentiel de ces conditions réactionnelles dans le cas d'une augmentation de l'encombrement stérique. Nous avons ainsi synthétisé l'engrenage pentasubstitué par des groupements 3,5-diméthylphényle **21** avec un rendement de 52%, soit une conversion de 88% par position bromée (essai 3). Cette baisse de rendement pourrait être liée à l'encombrement plus important du groupement 3,5-diméthylphényle. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons synthétisé l'engrenage fonctionnalisé avec des groupements 3,5-di-*tert*-butylphényle encore plus encombrés. L'engrenage pentasubstitué **22** a été obtenu, toujours dans les mêmes conditions, avec un rendement de 65% (essai 5) soit une conversion d'environ 92% par position bromée. Ces résultats nous montrent que le couplage n'est pas dépendant de l'encombrement des acides arylboroniques. Cette variation dans les rendements est peut-être liée à la solubilité des engrenages pentasubstitués obtenus, mais il faut noter que la variation du pourcentage de conversion par position n'est pas si différent (de 88 à 96%).

Tableau 5 Optimisation des conditions de réaction pour le couplage des espèces arylboroniques sur le complexe **2**.



Essais	Catalyseur/ligand	Base	Ar-B(OR) ₂	Produit	Rendement [%]
1	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		20	18 ^a
2	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		20	82 ^b
3	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		21	52 ^b
4	PdCl ₂ (dppf)	^t BuONa		21	0 ^{bc}
5	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		22	65 ^b
6	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		Anth.	0 ^{bd}
7	Pd(OAc) ₂ /SPhos	K ₃ PO ₄		Anth.	n.d. ^{be}

a. Utilisation des conditions décrites par G. Vives *et al.*^[66] b. Toluène dégazé par des cycles congélation/vide
 c. Dégradation du complexe bromé **2** d. On observe un mélange de produits mono-, di- et trisubstitués en spectrométrie de masse. e. Présence d'un mélange de produits penta-, tétra-, tri-, di- et monosubstitués observés en spectrométrie de masse, le produit n'a pas pu être isolé.

Afin de réduire la quantité d'acide boronique utilisée, nous avons testé le système catalytique performant dans le cas du rotor **19** portant 5 ferrocènes. Les conditions classiques ayant conduit au rendement le plus bas, l'engrenage **21** semble être la cible idéale pour tester ces conditions. Le complexe **2** est ainsi mis en présence de 7,5 équivalent d'acide 3,5-bis-méthylphénylboronique (soit 1,5 équivalent par bromure d'aryle), de *tert*-butanolate de sodium (22,5 équivalent) comme base et de PdCl₂(dppf) (20%-mol par bromure d'aryle) comme

catalyseur dans le toluène anhydre à 100 °C (chauffage classique). Malheureusement ces conditions n'ont pas permis d'obtenir l'engrenage **21** (essai 4).

Afin d'augmenter encore l'encombrement stérique (ce qui est nécessaire pour qu'un engrenage puisse transférer son mouvement de rotation à la molécule suivante), nous avons envisagé de synthétiser un engrenage fonctionnalisé par des anthracènes. Une première réaction a été effectuée avec l'ester pinacolique de l'acide (anthracén-9-yl)boronique (essai 6). Un mélange de produits mono-, di- et trisubstitués a été détectés par spectrométrie de masse, mais aucune trace de produit de pentacouplage n'a été mise en évidence. Un autre essai avec l'acide (anthracén-9-yl)boronique a été effectué (essai 7). Cela a conduit à la formation d'un mélange inséparable de produits penta-, tétra-, tri-, di- et monosubstitués. Ceci démontre néanmoins que la fonctionnalisation du complexe $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-CH}_2\text{SEt}}]$ **2** est possible avec des groupements très encombrants, mais avec une faible efficacité. L'utilisation d'anthracènes substitués pourrait conduire à une meilleure efficacité du couplage grâce à une augmentation de la solubilité. Un autre aspect important est le ralentissement de la réaction lors de l'utilisation de l'ester pinacolique. L'étape de transmétallation avec les esters pinacoliques d'acides arylboroniques n'est pas clairement définie et l'addition sur le catalyseur au palladium peut se faire directement, ou via une hydrolyse partielle ou complète.^[67] Dans les conditions anhydres utilisées, l'hydrolyse de l'ester pinacolique de l'acide (anthracén-9-yl)boronique n'est pas favorable et peut donc ralentir le couplage. Dans le cas d'une addition directe de l'ester pinacolique, son encombrement plus important est également un facteur pouvant ralentir la réaction.

Ces engrenages moléculaires ont été entièrement caractérisés et présentent une rotation libre à température ambiante, comme le montre la spectroscopie RMN. En effet, le spectre RMN ¹H présente dans la partie aromatique un système AA'BB' intégrant pour 20 protons, ce qui est caractéristique des protons phénylènes disubstitués en *para*. Les groupements aryles externes sont bien sûr chimiquement équivalents avec deux signaux correspondant aux protons en *ortho* et *mé*ta des groupements 4-*tert*-butylphényle intégrant pour 20 protons pour l'engrenage **20**, aux protons en *ortho* (10 protons) et *para* (5 protons) pour les groupements 3,5-diméthylphényle pour l'engrenage **21** et 3,5-di-*tert*-butylphényle pour l'engrenage **22**. Les engrenages **20**, **21** et **22** ont été envoyés à nos collaborateurs pour être étudiés par STM.

2.2 Structure cristallographique et modélisation moléculaire de deux engrenages

Ces engrenages, tout comme le précurseur **2**, sont insolubles dans le méthanol et peuvent être purifiés par cristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃OH. En reprenant ce mélange, nous avons obtenu des cristaux de qualité RX pour les engrenages **20** et **22**

(Figure 39) par évaporation lente du CH_2Cl_2 . Deux morphologies de cristaux ont été observées : des cristaux de petites tailles ayant une forme cubique et des cristaux rectangulaires pouvant faire plusieurs millimètres de long (Figure 39 A). Malheureusement ces cristaux se sont montrés très fragiles (Figure 39 B). En effet, lors de la cristallisation, des canaux contenant du CH_2Cl_2 se forment (Figure 39 C), ce qui conduit à la décomposition des cristaux lorsque ceux-ci sont sortis de la solution saturée. Une tentative d'analyse RX a été réalisée sur des monocristaux rectangulaires de l'engrenage 22. Malgré un refroidissement à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ pour éviter l'évaporation, ces monocristaux restent trop fragiles et n'ont pas permis de donner une structure totalement résolue (Figure 39 D).

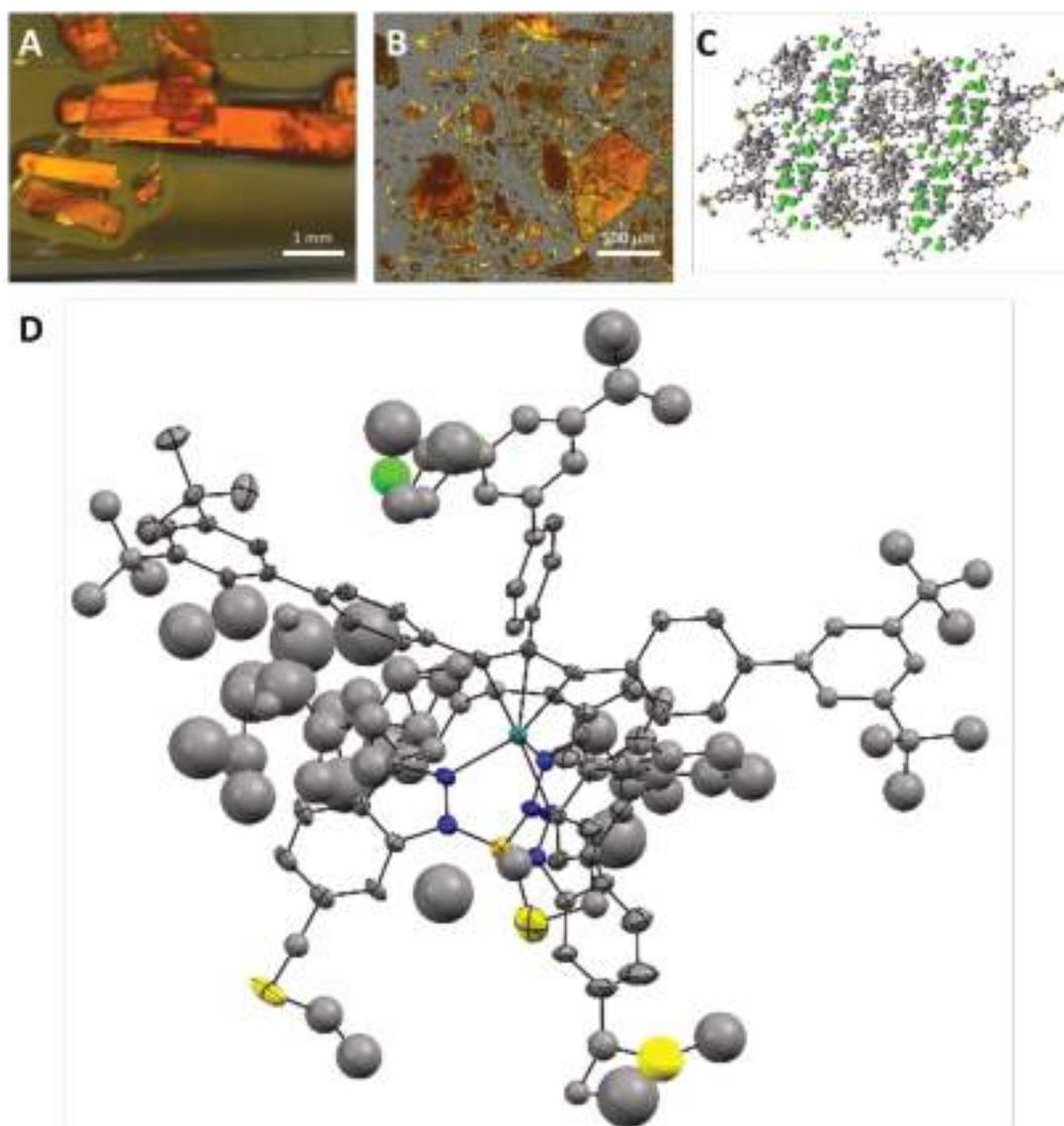


Figure 39 Cristaux de l'engrenage 22 obtenus dans une solution $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (A); désagrégation des cristaux dans une goutte d'huile à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (B) ; maille (atomes de chlore en vert) (C) et molécule (D) dont la structure n'a pas été résolue.

Suite à cet échec nous avons essayé d'autres systèmes de solvants comme le mélange CH₃OH/toluène ou CH₃OH/CH₃NO₂. Le toluène et le nitrométhane permettent de solubiliser les engrenages tout en ayant des températures d'ébullition plus hautes que le dichlorométhane. Par diffusion lente de solvant (CH₃OH/toluène) nous avons obtenu des monocristaux de l'engrenage **20** (Figure 40 A). Bien que le dichlorométhane ait été remplacé par le toluène, ces monocristaux restent fragiles. Néanmoins ils se sont montrés suffisamment stables pour permettre d'obtenir une structure cristallographique (Figure 40 B).

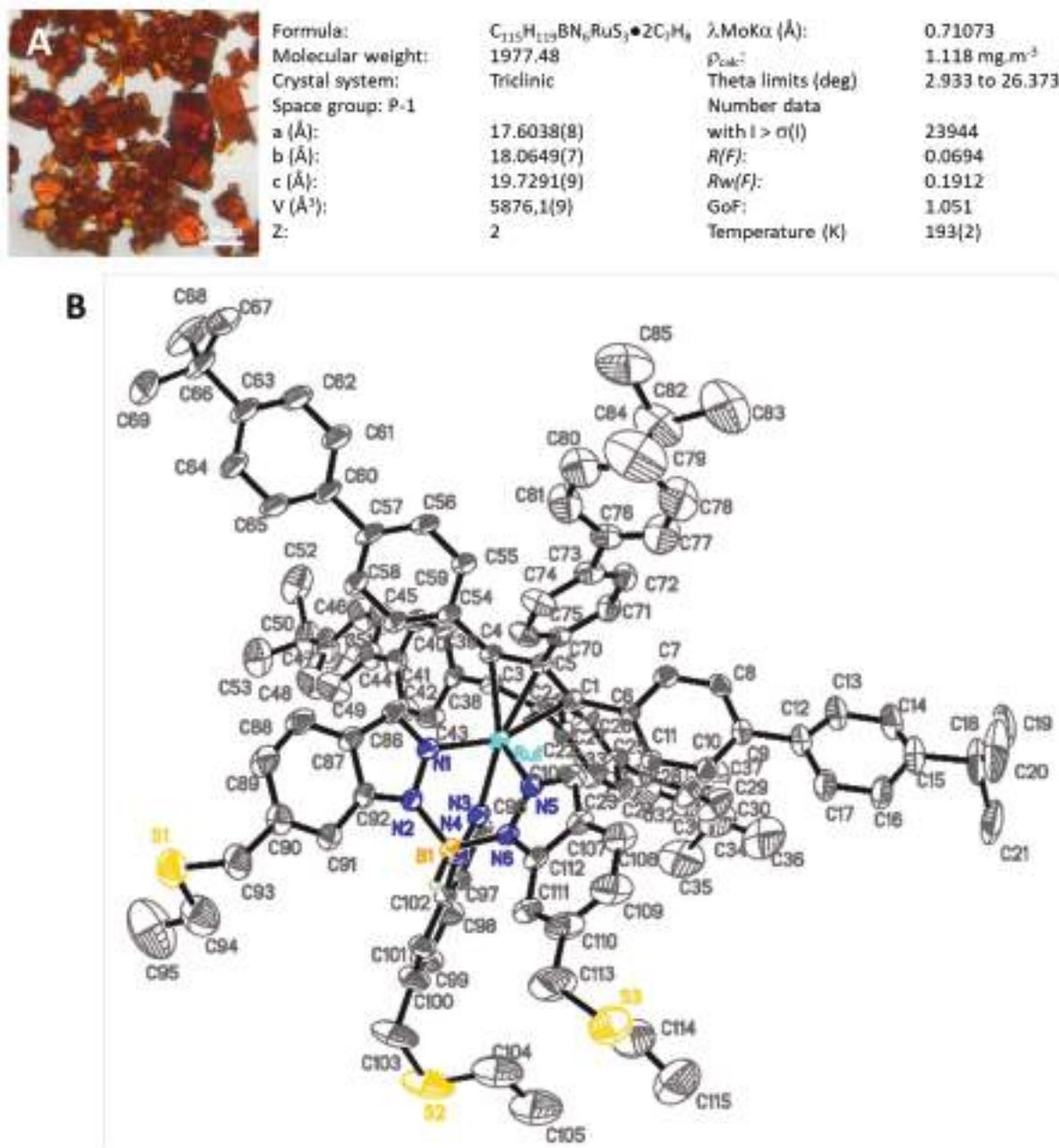


Figure 40 Structure RX de l'engrenage **20**. Cristaux en solution dans le système MeOH/toluène (A); Vue ORTEP (B), les atomes d'hydrogène excepté celui porté par le bore et les molécules de solvant (toluène) ont été omis pour plus de clarté.

Ce complexe a une géométrie en tabouret à piano, avec une coordination η^5 du ligand Cp sur le ruthénium et une coordination κ^3 (N,N',N'') du ligand scorpionate.

La distance moyenne Ru-N de 2,14 Å est similaire à celle obtenue pour le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo}}]$ et le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-COOEt}}]$ (respectivement 2,14 Å et 2,16 Å) (**Tableau 6**). L'augmentation de l'encombrement stérique, la variation et la nature de l'indazole ne semblent donc pas avoir d'incidence sur ces longueurs de liaison. De même, la distance moyenne Ru-C de 2,18 Å se situe entre les distances moyennes observées de 2,17 Å pour le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo}}]$ et 2,20 Å pour le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-COOEt}}]$ ce qui confirme que la substitution des bromes n'a aucun effet sur la coordination du ruthénium. Le complexe présentant une structure en tabouret de piano, les phényles directement liés au Cp ne sont pas coplanaires et les angles dièdres entre le plan du cycle Cp et le plan des phényles, pour des raisons d'encombrement stérique, dépendent de la position du tripode. Le tripode ayant une symétrie C_3 et le Cp une symétrie C_5 , deux conformations particulières sont possibles, une conformation éclipsée et une configuration décalée (**Figure 41**).

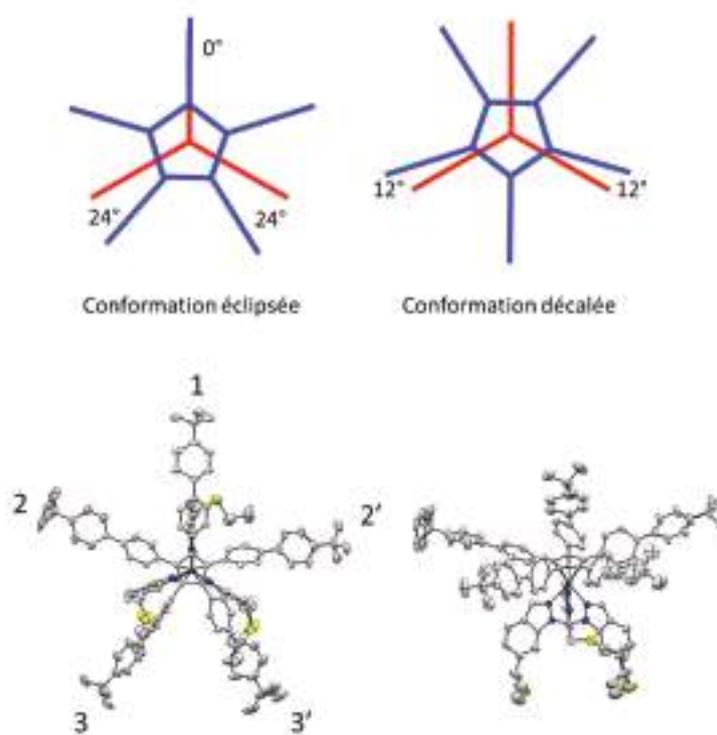


Figure 41 Conformations éclipsée et décalée (haut) et vues ORTEP du dessous et latérale de l'engrenage **20** (bas). Les atomes d'hydrogènes et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

Les structures des complexes $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo}}]$ et $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-COOEt}}]$ ont une conformation décalée.^[31] Dans cette conformation on observe trois catégories de phényles selon leur angle dièdre. Ainsi, pour le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo},6\text{-COOEt}}]$ des phényles situés à proximité des indazoles sont inclinés en moyenne de 42°, le phényle situé

entre les deux pieds indazole à un angle quasi perpendiculaire (87°), du fait de l'absence de gêne stérique, et les deux derniers phényles ont une inclinaison intermédiaire de 66° .

Tableau 6 Distances ruthénium-carbone et ruthénium-azote dans différentes structures RX obtenues au laboratoire.

	20	[Ru(I^5 -Cp(PhBr) ₅)Tp ^{4Bo}]	[Ru(I^5 -Cp(PhBr) ₅)Tp ^{4Bo,6-COOEt}]
Ru-N(1)	2.146(3)	2.158(5)	2.1558
Ru-N(3)	2.139(3)	2.159(4)	2.1595
Ru-N(5)	2.154(3)	2.131(5)	2.1570
Ru-C(1)	2.152(4)	2.192(5)	2.2132
Ru-C(2)	2.195(3)	2.186(5)	2.1827
Ru-C(3)	2.201(3)	2.186(5)	2.1725
Ru-C(4)	2.200(3)	2.142(5)	2.2038
Ru-C(5)	2.164(4)	2.207(5)	2.2085

Contrairement aux structures déjà observées, la conformation de l'engrenage à dents 4-*tert*-butylphényle **20** est éclipsée. Du fait de l'encombrement stérique, l'angle du phényle au-dessus du pied indazole (**Figure 41**, bras 1) est de 34° , les angles des phényles des bras 2 et 2' sont respectivement de 50° et 49° et les phényles des bras 3 et 3' sont respectivement de 84° et 44° . Les phényles substitués terminaux sont majoritairement orientés dans le même plan que le Cp central excepté pour le bras 3 qui est quasiment perpendiculaire. Bien que la conformation de l'engrenage soit éclipsée le positionnement des bras est conforme à nos attentes. La position des phényles terminaux ne permettra pas une transmission d'un mouvement, mais ces phényles pourront être utilisés pour positionner correctement une pale 2D.

Nous avons donc obtenu trois nouveaux engrenages pentaaryle symétriques avec de bons rendements compte tenu du fait qu'ils sont obtenus par un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura. Nous avons pu également obtenir une structure cristallographique de l'engrenage **20** (penta-4-*tert*-butylphényle). Cette structure RX n'a pas montré de différence au niveau des distances Ru-N et Ru-C par rapport aux complexes précédemment obtenus dans l'équipe. Malheureusement, des calculs et des expériences préliminaires suggèrent que des bras diphénylènes ne sont pas suffisamment encombrés pour propager un mouvement, la molécule suivante préférant éviter de tourner si sa conformation lui donne suffisamment de degrés de liberté. Nous avons donc étudié la possibilité de synthétiser des complexes de ruthénium fonctionnalisés par des substituants beaucoup plus larges afin de favoriser la propagation du mouvement de rotation.

3 Synthèse d'engrenages à pales 2D : les engrenages carbazoles

Toujours dans le but d'explorer la réactivité du précurseur mais aussi d'augmenter la taille et la complexité des bras des engrenages, nous avons étudié la possibilité d'exploiter d'autres réactions de couplages catalysés au palladium. Un essai d'un couplage de Buchwald-Hartwig sur le complexe **2** a été envisagé, afin de connecter des pales via des hétéroatomes.

Le premier couplage de ce type catalysés au palladium a été rapporté en 1983 par Migita *et al.* entre le *N,N*-diéthylaminotributylétain et un bromure d'aryle. De bons à excellents rendements ont été observés sur les aryles peu encombrés et électroniquement neutres.^[68] En 1984 Boger *et al.* ont rapporté la formation d'une liaison C-N intramoléculaire en présence d'une quantité stœchiométrique de Pd(PPh₃)₄ mais leurs efforts n'ont pas permis de passer en conditions catalytiques.^[69] Il a fallu attendre 10 ans et l'étude approfondie de la réaction de Migita par Buchwald *et al.* pour obtenir de meilleurs rendements pour les aryles riches ou pauvres en électrons et aussi étendre la réaction à d'autres amines stannylées.^[70] Enfin, l'utilisation d'une base encombrée comme le ^tBuONa par Buchwald *et al.*^[71] ou LiHMDS par Hartwig *et al.*^[72] ont permis d'étendre cette réaction aux amines libres en remplacement des amines stannylées précédemment utilisées.

Le mécanisme probable de ce couplage est similaire aux autres couplages catalysés au palladium (**Schéma 22**). Il consiste en une addition oxydante du bromure d'aryle sur le catalyseur au palladium(0) pour donner un complexe de palladium(II) intermédiaire. L'addition de l'amine suivie d'une déprotonation, conduit à un intermédiaire clé qui, via une élimination réductrice, donne le produit désiré en régénérant l'espèce palladium(0). Ce couplage est utilisé avec succès dans une grande variété de réactions.^[73]

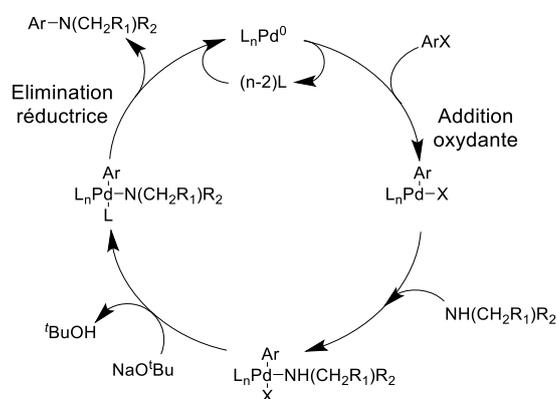


Schéma 22 Mécanisme proposé pour la réaction de Buchwald-Hartwig.^[71]

Le complexe **2** est mis en présence de carbazole (40 équiv.) avec de l'acétate de palladium(II) en présence de $t\text{Bu}_3\text{PH}\cdot\text{BF}_4$ (2%-mol par position) comme système catalytique avec le *tert*-butanolate de sodium (30 équiv.) comme base dans le toluène anhydre au reflux (Schéma 23).

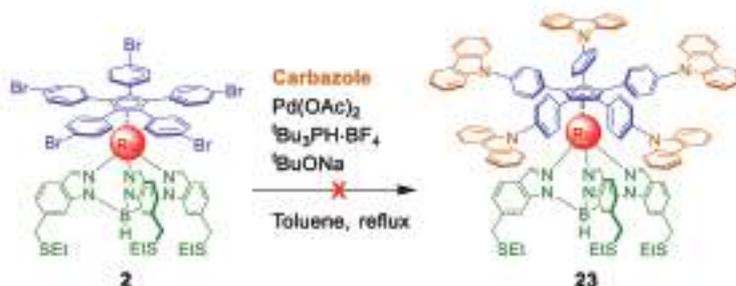


Schéma 23 Tentative de synthèse d'un engrenage carbazole par un couplage de Buchwald-Hartwig.

Après 48h de réaction, une analyse du brut réactionnel par spectrométrie de masse a montré la présence de produits mono-, bi- et trisubstitués, ainsi que de complexe de départ **2** qui semble être le composé majoritaire (Figure 42). Une raison possible de l'échec de ce quintuple couplage est la solubilité du carbazole et des produits de couplage.

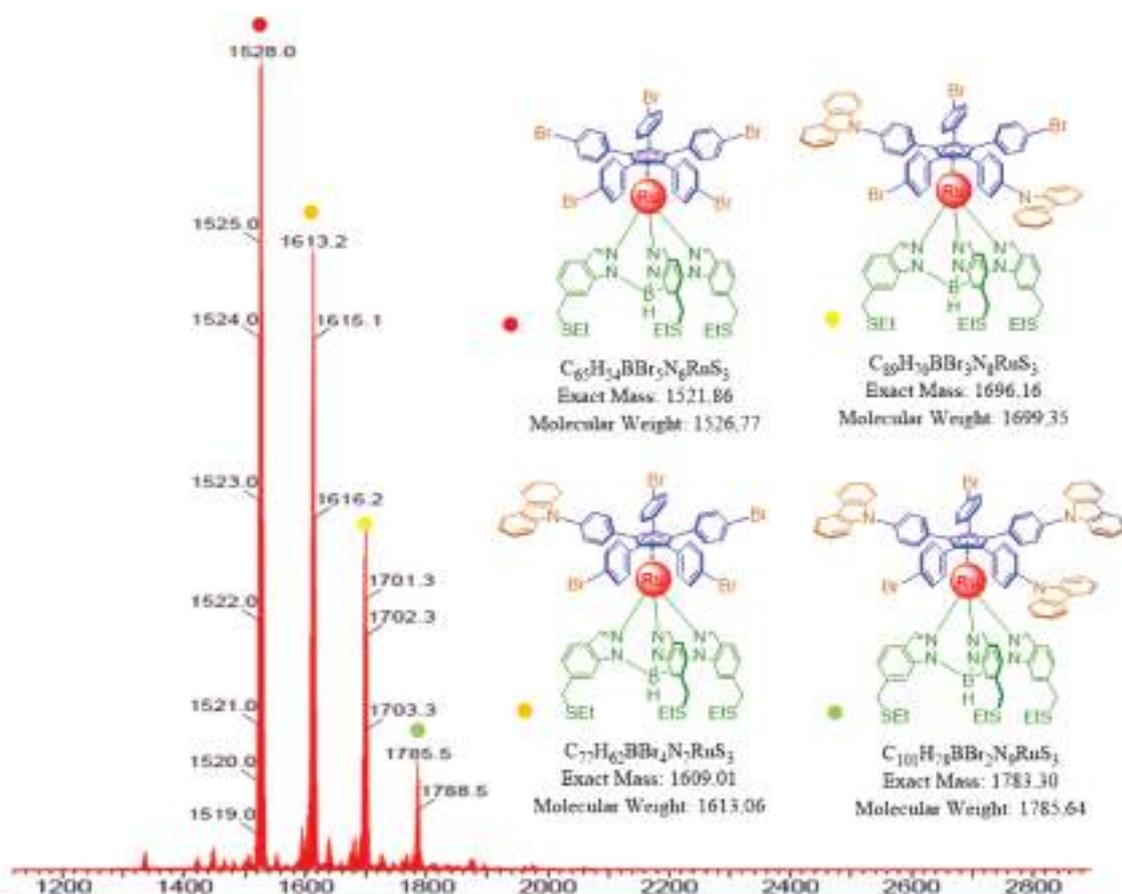


Figure 42 Spectre de masse obtenu pour la tentative de réaction de couplage (conditions de Buchwald-Hartwig).

De plus, le système catalytique n'est peut-être pas le plus adapté à cette réaction^[73] et les bons résultats obtenus lors de l'échange d'halogène développé par Klapars et Buchwald nous ont amenés à étudier la possibilité d'exploiter les conditions de couplage catalysées au cuivre.^[60]

3.1 Synthèse par *N*-arylation catalysée au cuivre.

Lors du développement d'une réaction de couplage sur des bromures d'aryles catalysée au cuivre, Buchwald *et al.* ont mis en évidence la formation d'une faible quantité de produit iodé. Cet échange d'halogène a été étudié, ce qui a conduit à mettre au point les conditions utilisées précédemment pour la formation du complexe pentaiodé [Ru(II)⁵-Cp(PhBI)₅Tp^{4Bo,6-CH₂SEt}] **18**. Les couplages précédemment développés par Buchwald *et al.* sont réalisés avec un système catalytique similaire et en présence d'une base pour déprotonner les fonctions amine.

La réaction se déroule en deux étapes. La première étape est la formation de l'espèce nucléophile via un échange de l'amine avec l'halogène porté par le cuivre(I) en présence d'une base (**Schéma 24**). La seconde étape est l'activation de l'halogénure d'aryle suivie d'une élimination réductrice. Pour cette étape, le mécanisme n'est pas clairement défini et il existe quatre hypothèses communément rapportées. La plus généralement admise implique une addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le complexe de Cu(I) conduisant à la formation d'un intermédiaire Cu(III). Une autre possibilité implique un transfert d'électron unique (SET) du complexe de Cu(I) vers l'halogénure d'aryle conduisant à la formation d'un radical anion et d'un complexe de Cu(II). Cette paire radicalaire peut ensuite évoluer vers la formation du produit ou passer par un intermédiaire de type Cu(III) via un autre transfert d'électron unique. Le dernier mécanisme proposé implique un transfert d'atome.^[74]

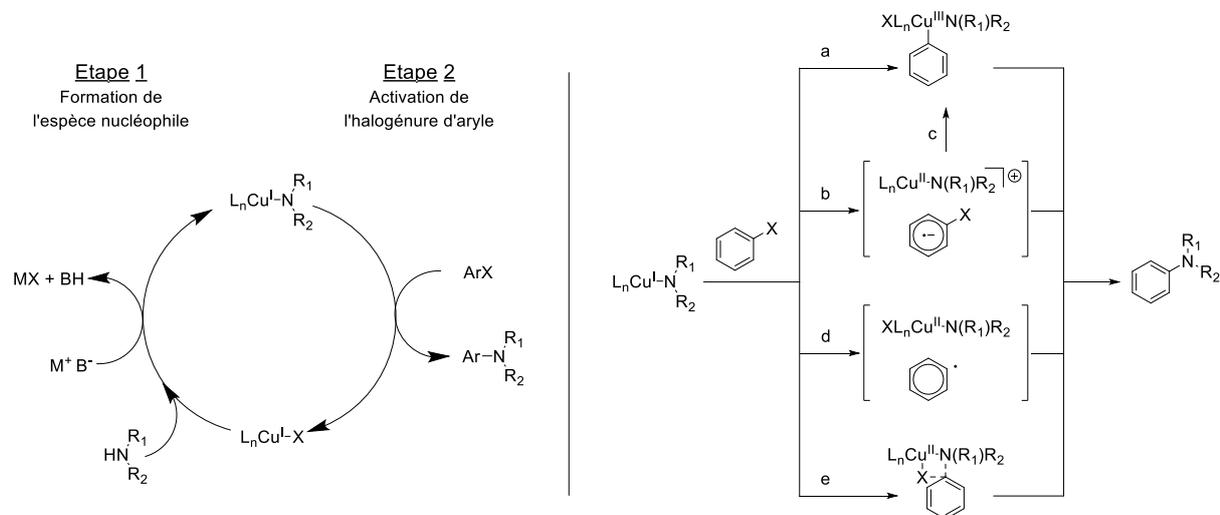


Schéma 24 Mécanisme proposé pour la *N*-arylation catalysée au cuivre.^[74]

Ces *N*-arylations catalysées au cuivre étant décrites avec de très bons rendements [60] et suite à cet échange brome-iodure effectué sur le complexe **2**, nous avons choisi d'appliquer ces conditions de couplage au complexe **2** avec un carbazole substitué, le 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole. Ce carbazole est commercialement disponible et la présence de groupements *tert*-butyle permettra d'augmenter la solubilité des produits de couplages.

L'engrenage pentasubstitué **24** est obtenu avec un rendement de 19% à partir du rotor pentabromé **2** en présence du système catalytique iodure de cuivre/*trans*-1,2-cyclohexanediamine (20%-mol par position bromée) (**Schéma 25**). Cette *N*-arylation catalysée au cuivre rapportée par Buchwald est décrite comme beaucoup plus efficace sur des dérivés iodés.^[74] Nous avons donc testé la réactivité du complexe iodé **18** dans les mêmes conditions, l'engrenage **24** est alors obtenu avec un rendement de 28%.

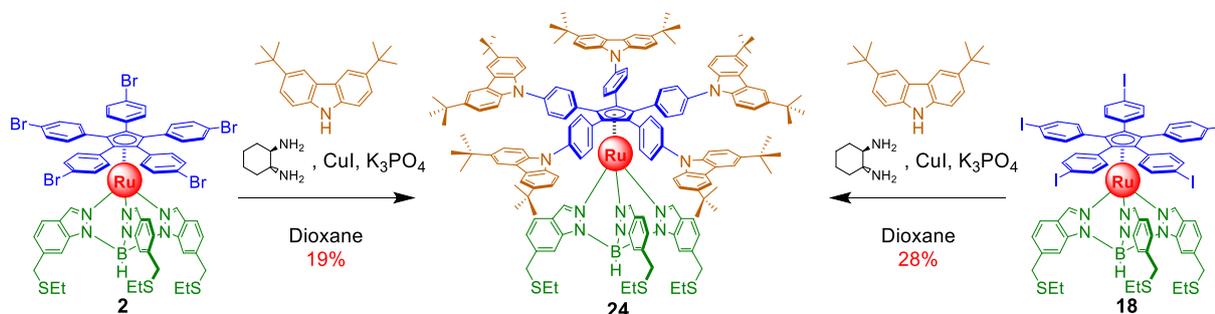


Schéma 25 Synthèse de l'engrenage pentacarbazole **24** par *N*-arylation catalysée au cuivre à partir du précurseur de ruthénium pentabromé **2** ou pentaiodé **18**

Dans ces conditions, la purification de l'engrenage carbazole **24** est également plus facile en partant du précurseur pentaiodé **18**. Ceci peut s'expliquer par un rendement plus important mais également par la déiodation des positions qui n'ont pas réagi. En effet, lorsqu'on utilise le complexe **2** les produits de couplages partiels comportent des positions résiduelles majoritairement bromées alors que lorsqu'on utilise le complexe iodé **18** les produits de couplages partiels sont déshalogénés (**Figure 43**). Cette différence joue sur la polarité des produits, ce qui permet d'avoir une meilleure séparation sur colonne, une purification par HPLC reste néanmoins nécessaire pour obtenir les produits purs. Cette deshalogénéation est également problématique car elle peut limiter le rendement de la réaction.

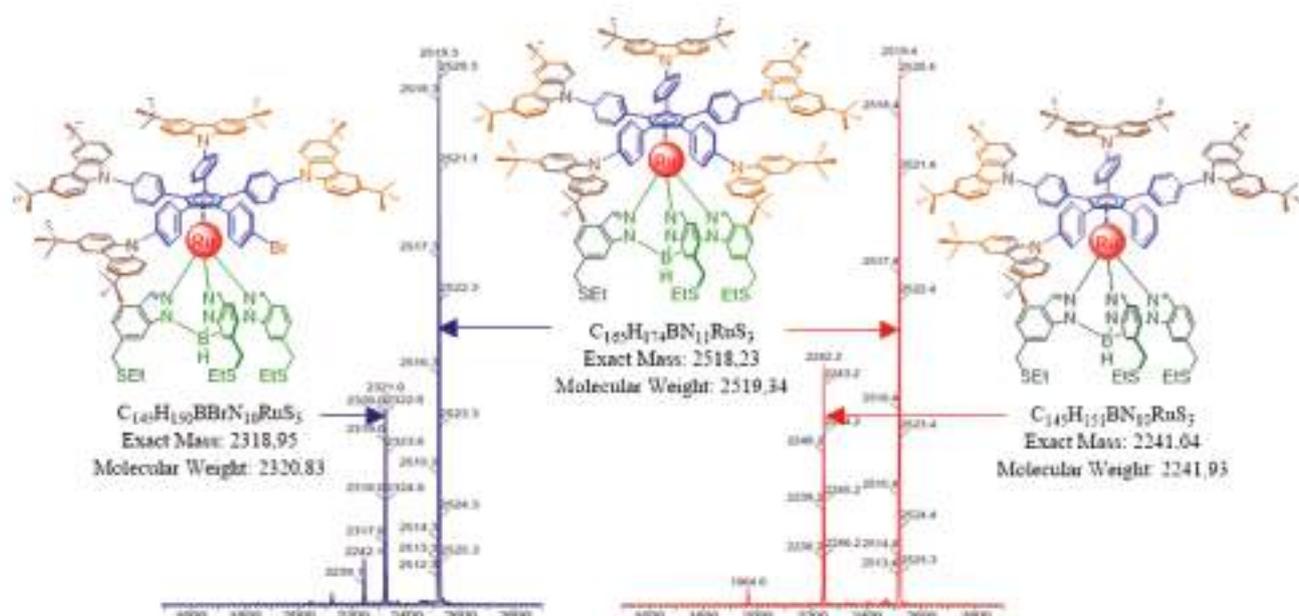
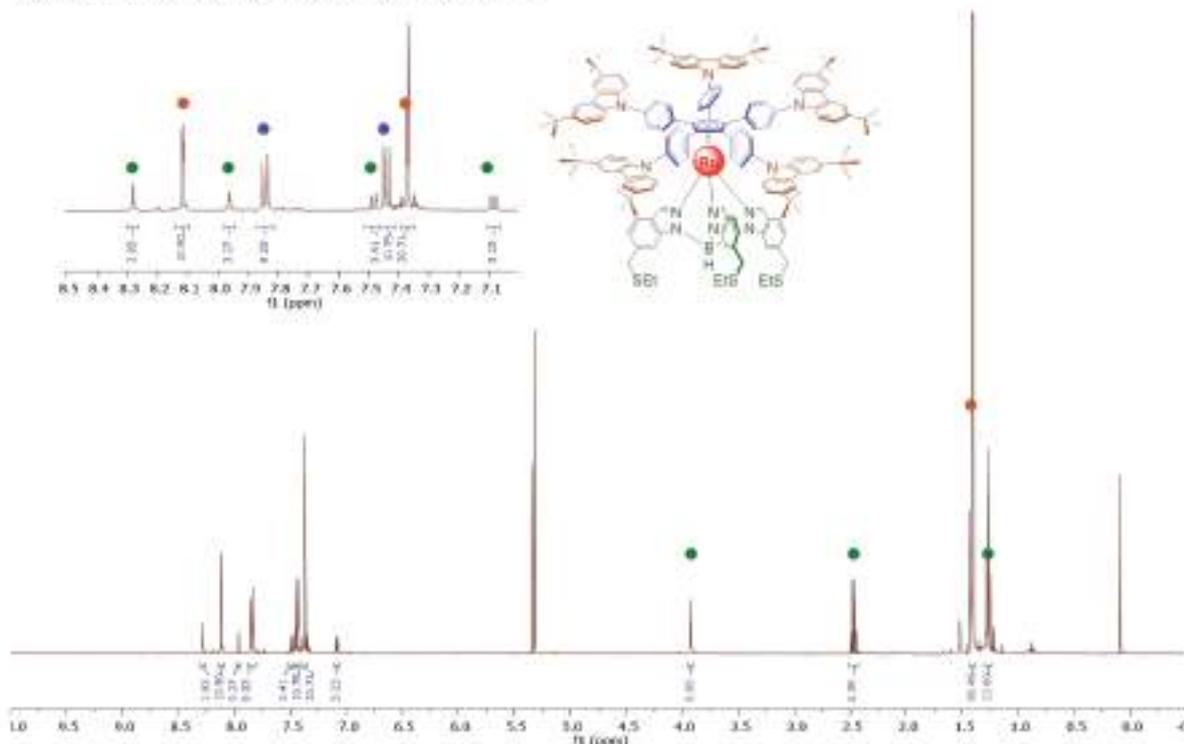


Figure 43 Spectre de masse obtenu après purification par chromatographie sur colonne de la réaction de *N*-arylation au cuivre à partir du complexe **2** (gauche) et du complexe **18** (droite).

L'engrenage **24** a été entièrement caractérisé par RMN et spectrométrie de masse. Le spectre RMN ^1H présente dans la partie aromatique le système AA'BB' caractéristique du phénylène intégrant pour 20 protons ainsi que les protons des noyaux indazoles qui intègrent pour 12 protons. Les protons des cœurs carbazole intègrent pour 30 protons et sont facilement attribués (Figure 44). Les cinq groupements carbazoles sont chimiquement équivalents, ce qui indique qu'il y a libre rotation des groupements à température ambiante malgré l'encombrement des carbazoles et leur proximité relative.



Nous avons donc obtenu un engrenage symétrique à pales 2D très encombrées avec un rendement de 28% (soit une conversion de 77% par position iodée). Cet engrenage confirme qu'une pentasubstitution avec des groupements très encombrés est possible. En effet le quintuple couplage d'un dérivé anthracénique dans les conditions de Suzuki-Miyaura a montré que l'introduction de cinq groupements encombrés, bien qu'obtenu en faible quantité, était possible. Dans le cas du 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole, l'encombrement stérique ne semble pas être un frein à son introduction et l'utilisation d'un précurseur pentaiodé a donné satisfaction. Néanmoins les pales de cet engrenage ont plutôt tendances à être coplanaires avec le Cp central, ce qui n'est pas favorable à la propagation d'un mouvement de rotation d'une molécule à l'autre. A défaut de pouvoir être utilisés comme pales, les carbazoles constituent des espaceurs idéaux pour avoir des pales convenablement orientées un cran plus loin.

3.2 Synthèse d'engrenages portant des groupements triscarbazole

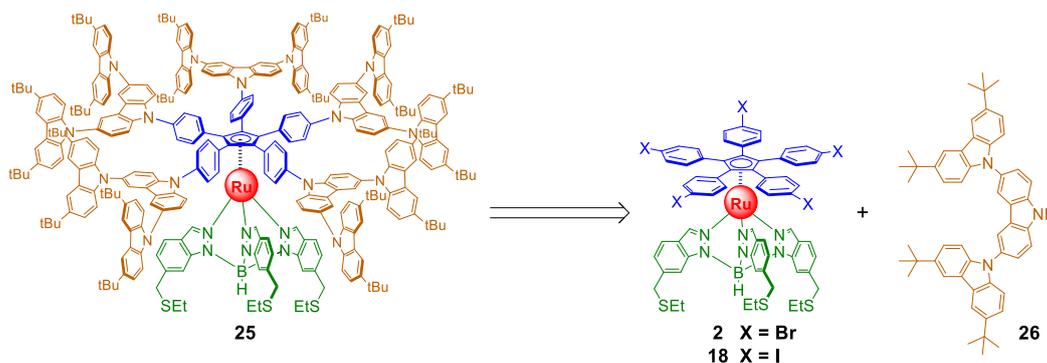


Schéma 26 Analyse rétrosynthétique pour l'obtention de l'engrenage penta(triscarbazole) **25**

Suite au succès de la *N*-arylation précédente, nous avons choisi de complexifier le partenaire de couplage. Pour cela nous avons sélectionné un carbazole lui-même substitué en positions 3 et 6 par des di-*tert*-butylcarbazoles **26**. Une rapide optimisation de la structure du ligand fonctionnalisé par ce carbazole nous montre qu'il y a assez de place pour accommoder cinq substituants (**Figure 45**). De plus, ce modèle nous montre qu'il est possible que les carbazoles terminaux aient des interactions de type π -stacking entre deux carbazoles de bras différents (paires de carbazoles rouges et verts dans la **Figure 45**) alors que les autres semblent être trop éloignés pour avoir une quelconque interaction. Cette modélisation ne tient pas compte du ligand tripode présent dans le complexe final. Le tripode pourrait avoir une influence sur la structure finale, mais celle-ci devrait être limitée car les cinq phényles substituant le cœur cyclopentadiényle central ont une géométrie analogue à celle obtenue pour le complexe de ruthéniumtrisindazolyborate, c'est à dire qu'ils ne sont pas coplanaires au cyclopentadiène.

Cette cible est particulièrement intéressante pour deux raisons. Tout d'abord, ces substituants de type triscarbazole conduisent à une augmentation de la circonférence de la molécule-engrenage qui atteint 3,2 nm de diamètre, ce qui est une étape importante pour concevoir, conceptualiser le lien entre le monde nanométrique et macroscopique. Par ailleurs cela permettra d'avoir des bras plus rigides grâce aux interactions de type π -stacking entre certains carbazoles voisins. Le triscarbazole **26** est facile d'accès et l'engrenage résultant du couplage constituera une preuve de concept pour cette nouvelle stratégie.

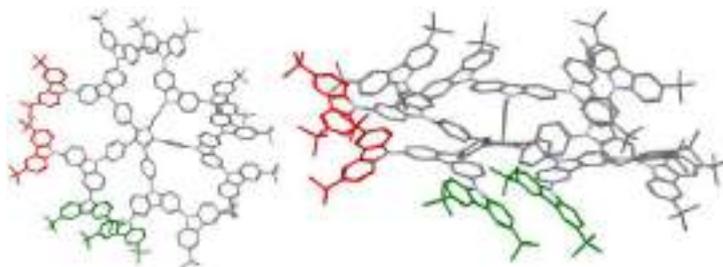


Figure 45 Optimisation de géométrie (mécanique moléculaire) du ligand cyclopentadiényle fonctionnalisé par des fragments triscarbazoles. Les paires de carbazoles représentés en rouge d'une part et en vert d'autre part montrent les interactions de type π -stacking existant entre eux.

Le triscarbazole **26** est préparé à partir du carbazole commercial conformément à la littérature.^[75] Le carbazole **27** est obtenu quantitativement par bromation en positions 3 et 6 du carbazole avec 2,1 équivalents de NBS dans le DMF (**Schéma 27**). En suivant les conditions rapportées dans un brevet récent, nous avons essayé une réaction de couplage direct dans les conditions de Buchwald-Hartwig entre 1 équivalent de 3,6-dibromo-9H-carbazole **27** et 3 équivalents de 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole en présence du système catalytique diacétate de palladium/tri-*tert*-butylphosphonium tétrafluoroborate (2%-mol par position).^[76] Malheureusement, nous n'avons pas pu reproduire les résultats décrits. L'ajout de *tert*-butanolate de sodium (4,5 équiv.) comme base pour déprotoner les NH du carbazole afin d'augmenter la réactivité n'a pas non plus été concluant.

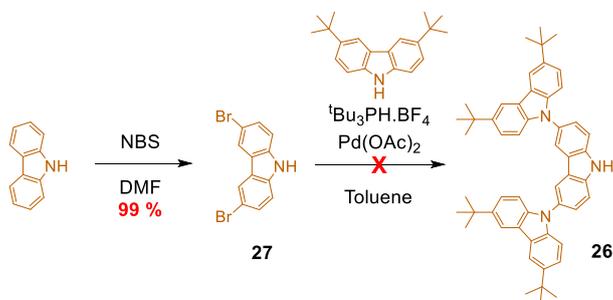


Schéma 27 Tentative de synthèse du triscarbazole **26** via un couplage de Buchwald-Hartwig.

Suite à cet échec, nous nous sommes dirigés vers une voie plus classique en protégeant préalablement le 3,6-dibromo-9H-carbazole **27** avec un groupement tosyle. Le 3,6-dibromo-9-[(4-méthylphényl)sulfonyl]-carbazole **28** a été obtenu par déprotonation du 3,6-dibromo-9H-carbazole **27** à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'acétone suivie de l'addition d'une solution de chlorure de *p*-toluènesulfonyl dans l'acétone, avec un rendement de 74% (**Schéma 28**). Le composé **29** est alors obtenu via une *N*-arylation utilisant les mêmes conditions de couplage catalysée au cuivre que pour la préparation du dérivé pentacarbazole **23**. Le 3,6-dibromo-9-[(4-méthylphényl)sulfonyl]carbazole **28** est mis en présence de 6 équivalents de 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole avec comme système catalytique CuI/*trans*-1,2-cyclohexanediamine (20% par mole). Un premier couplage réalisé dans le dioxane n'a pas permis d'obtenir le produit. Ceci peut peut-être s'expliquer par la solubilité limitée des différents carbazoles dans ce solvant. Une autre tentative cette fois dans le toluène a permis d'accéder au carbazole **29** avec un rendement de 58% (**Schéma 28**). Ce dernier est ensuite déprotégé par l'hydroxyde de potassium dans un mélange THF-DMSO-H₂O(6:3:1) pour aboutir au triscarbazole **26** avec un rendement de 45%.

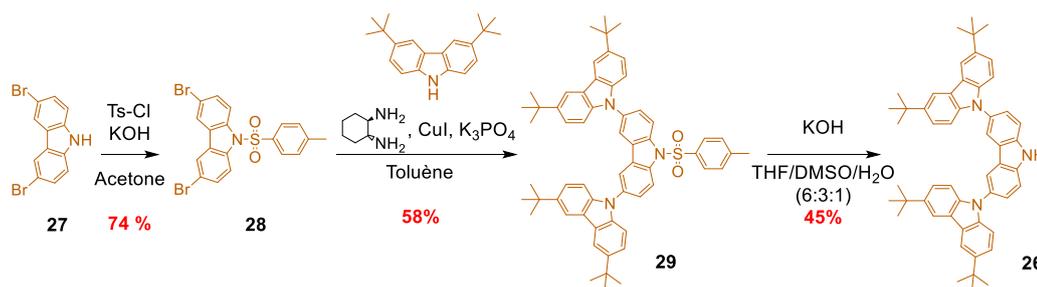


Schéma 28 Synthèse du triscarbazole **26** à partir du 3,6-dibromo-9H-carbazole

Le triscarbazole **26** a donc été obtenu à partir du carbazole commercial en quatre étapes de synthèse avec un rendement global de 19%. La prochaine étape consiste à l'engager dans un quintuple couplage pour obtenir l'engrenage **25**.

Au vu des résultats obtenus pour la synthèse de l'engrenage pentacarbazole **24** nous avons décidé d'utiliser en premier lieu le précurseur de ruthénium pentaiodé **18** pour la réaction de *N*-arylation avec le fragment triscarbazole **26**. Le complexe **18** est mis à réagir avec 10 équivalents de ce dernier en présence du système catalytique CuI/*trans*-1,2-cyclohexanediamine (20%-mol et par position iodée) dans le toluène (**Schéma 29**).

réaction ou, étant sensible à la lumière, à cause d'une exposition à la lumière lors de la purification ou durant l'analyse en spectrométrie de masse. Pour contourner ce problème nous avons décidé, par analogie avec la quintuple réaction d'échange brome-iode, de réaliser une première réaction sur le précurseur pentabromé **2**. Celle-ci est suivie d'une rapide purification permettant de récupérer sans les séparer les composés penta-, tétra-, tri-, di- et monosubstitués afin de les remettre à réagir une seconde fois dans les mêmes conditions réactionnelles. En effet, les positions bromées étant plus robustes, on n'observe quasiment pas de produits de réduction. Les positions bromées non couplées restent donc réactives et peuvent être converties au cours de cette seconde réaction. Le précurseur bromé **2** est mis à réagir avec 10 équivalents de triscarbazole **26** avec le système catalytique CuI/*trans*-1,2-cyclohexanediamine (20%-mol et par position bromée) dans le toluène. Après 48 h de réaction, les produits de couplage sont purifiés pour éliminer le système catalytique. Ce mélange de produits penta-, tétra-, tri-, di- et monosubstitués est une nouvelle fois mis à réagir. Les bruts réactionnels des deux réactions sont analysés par spectrométrie de masse. Cette analyse nous montre que cette stratégie fonctionne, néanmoins la conversion des positions bromées est si lente que le produit de quintuple substitution commence seulement à apparaître après quatre jours de réaction (deux fois 48h) (**Figure 47**).

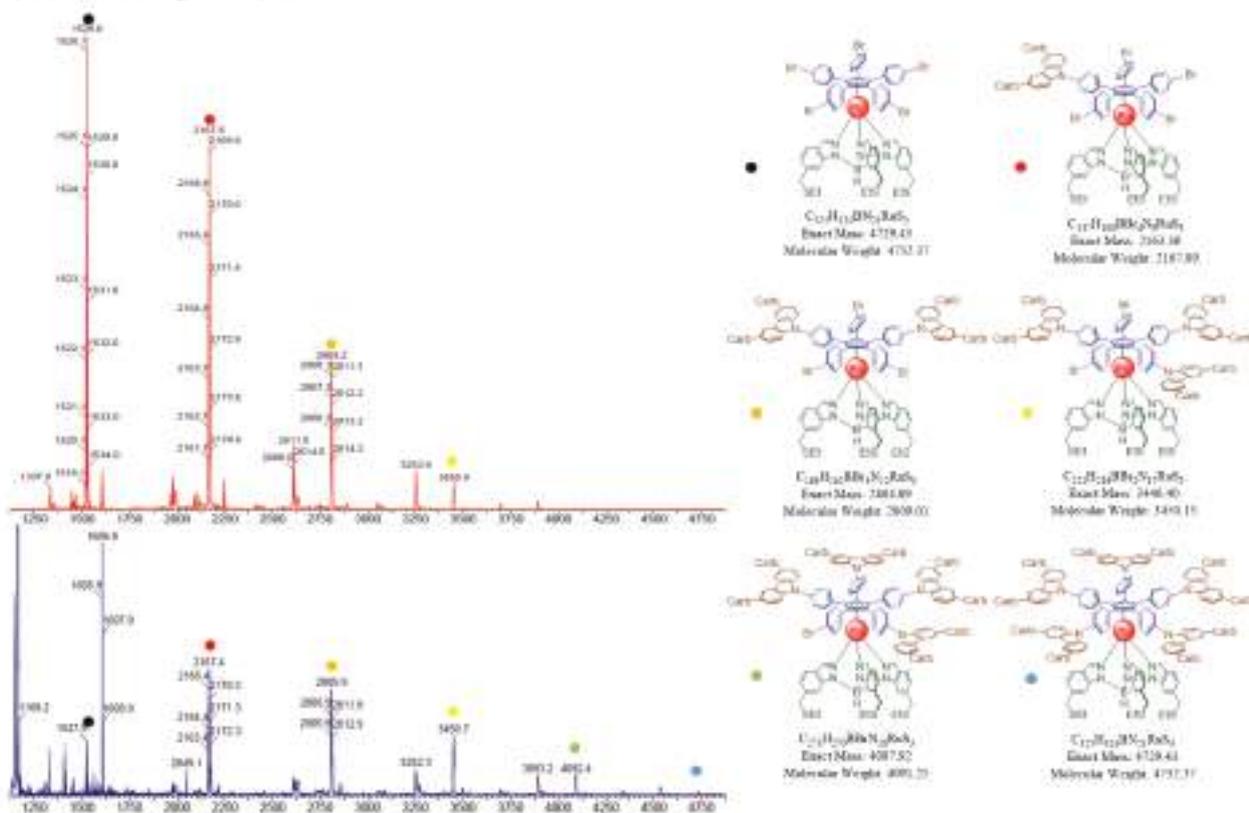


Figure 47 Comparaison des spectres de masse lors de la réaction de *N*-arylation sur le complexe bromé **2** avec le triscarbazole **26**. Après 48h (première réaction, en haut) et après 96h (seconde réaction, en bas).

La technique de spectrométrie de masse n'est pas quantitative mais on peut néanmoins constater que la réaction sur le complexe pentaïodé **18** donne une bien meilleure conversion. Après 48h, le signal correspondant à l'engrenage penta(triscarbazole) **25** est similaire au signal correspondant au produit de triple couplage et plus important que le signal correspondant au produit de quadruple couplage (**Figure 46**). Une optimisation de la réaction doit être envisagée pour limiter la deshalogénéation des positions iodées à l'origine de la mauvaise conversion du complexe **18** en engrenage penta(triscarbazole) **25**. Pour cela, la température de réaction et/ou la quantité de catalyseur peuvent être ajustées. Une réaction sur une plus grande échelle permettra aussi d'avoir une quantité suffisante de produit pour tenter une purification par HPLC. Bien que pour l'instant l'engrenage n'ait pas pu être isolé, ces résultats sont très encourageants et nous pensons pouvoir l'obtenir prochainement. Ces essais montrent que la synthèse d'un engrenage avec des carbazoles très encombrés est possible. Ainsi, les interactions de type π -stacking entre carbazoles voisins mis en évidence dans la modélisation moléculaire présentée plus haut (**Figure 45**) ne semblent pas empêcher la réaction de se faire. Cette inquiétude écartée, la voie est ouverte vers la synthèse d'engrenages toujours plus grands et complexes.

4 Synthèse d'engrenages à pales 2D : les engrenages BODIPY

Les dérivés de bore-dipyrrrométhènes (BODIPY) constituent une étape intermédiaire supplémentaire, en terme d'encombrement, entre l'engrenage carbazole **24** et les engrenages portant des pales porphyriniques. De plus les BODIPYs présentent une similarité structurelle avec les porphyrines puisqu'ils intègrent tous deux un motif dipyrrrométhène. Plus petits que les porphyrines avec un seul motif dipyrrrométhène contre quatre motifs dipyrrrométhène pour les porphyrines, ils sont aussi synthétiquement plus faciles d'accès. Les BODIPYs font l'objet d'un grand intérêt du fait de leur fluorescence dans le visible (**Figure 48**), leur fort rendement quantique de fluorescence et leur grand coefficient d'extinction molaire.^{[77][78]} Ils se montrent également plus solubles, moins toxiques et photochimiquement plus stables que d'autres pigments commercialement disponibles comme par exemple les cyanines, rhodamines ou oxazines.^[79] Pour ces raisons les BODIPYs trouvent de multiples applications en biologie et en médecine.^{[77][78][79]}



Figure 48 Illustration de la fluorescence des BODYPYs

4.1 Synthèse des BODIPYs

Dans le but de réaliser des couplages de Suzuki-Miyaura ou de Sonogashira-Hagihara, une famille de BODIPYs substituée par des esters boroniques ou des fonctions alcyne a été synthétisée. Le 8-(*para*-bromophényl)-4,4-difluoroboradiaza-*s*-indacène **31** est obtenu en deux étapes avec un rendement global de 24% à partir du 4-bromobenzaldéhyde commercial (Schéma 30). Ce dernier est converti en dipyrrométhane **30** par réaction avec un excès de pyrrole (50 équiv.), servant également de solvant à la réaction, en présence d'acide trifluoroacétique (TFA, 10%-mol) avec un rendement de 50%. Le dipyrrométhane est oxydé par le DDQ (1 équiv.), puis est converti en dérivé bromé **31** par addition successive d'un excès d'éthérate de trifluorure de bore et de triéthylamine avec un rendement de 48%. Le dérivé BODIPY bromé **31** est un intermédiaire intéressant puisqu'il peut ensuite être converti en alcyne via un couplage de Sonogashira-Hagihara ou en dérivé borylé via une borylation de Miyaura pour être couplé respectivement au complexe halogéné $[\text{Ru}(\text{I}^5\text{-Cp}(\text{PhI})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** ou $[\text{Ru}(\text{I}^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **2**.

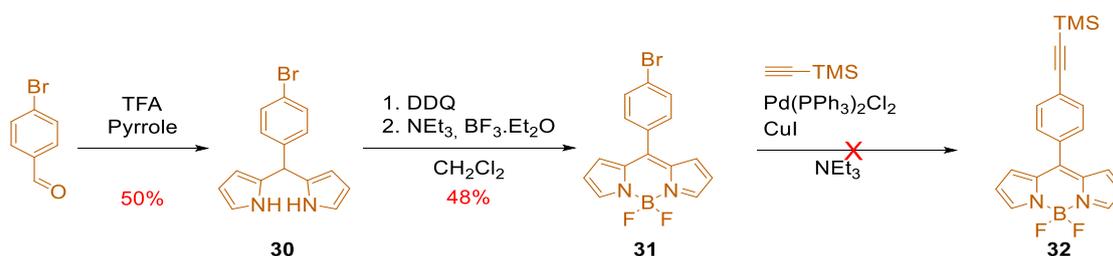


Schéma 30 Tentative de synthèse de l'éthynylBODIPY protégé **32** via un couplage de Sonogashira-Hagihara.

Afin de convertir le bromo-BODIPY **31** en éthynyl BODIPY, un couplage de Sonogashira-Hagihara avec comme partenaire le triméthylsilylacétylène a été réalisé. Malheureusement, le dérivé triméthylsilyléthynylphényl BODIPY correspondant **32** n'a pas été obtenu. Il existe très peu d'exemples de couplages de Sonogashira-Hagihara avec un acétylène

silylé sur des bromo-BODIPYs.^[80] Les BODIPYs iodés semblent être de meilleurs partenaires pour ce type de couplage.^[81] De plus, à notre connaissance, aucun couplage de Sonogashira-Hagihara n'a été rapporté sur des BODIPYs non substitués sur les noyaux pyrroles. Pour cette raison mais également pour augmenter leur solubilité, nous avons décidé de synthétiser un BODIPY substitué par des groupements méthyles en positions 1, 3, 5 et 7 et par des groupements éthyles en positions 2 et 6. Outre l'augmentation de la solubilité, ces substitutions permettent également de bloquer ces positions afin d'éviter d'éventuelles réactions parasites. L'utilisation du 3-éthyl-2,4-diméthyl-1*H*-pyrrole permet également une synthèse en un seul pot à partir du 4-bromobenzaldéhyde commercial (**Schéma 31**). L'intermédiaire bromo-BODIPY hexasubstitué **33** est obtenu avec un rendement de 58% via la formation *in situ* du dipyrrométhène, obtenu par la condensation du 4-bromobenzaldéhyde (1 équiv.) avec le 3-éthyl-2,4-diméthyl-1*H*-pyrrole (2 équiv.). Une oxydation au DDQ suivie de la réaction avec la *N,N*-diisopropyléthylamine et le BF₃·Et₂O conduit au BODIPY désiré.

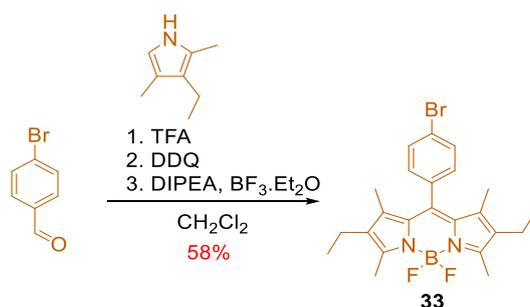


Schéma 31 Synthèse en un seul pot du bromo BODIPY substitué **33**

Néanmoins, pour obtenir l'alcyne correspondant **37**, nous avons préféré choisir une voie en un pot à partir du 4-éthynylbenzaldéhyde **36** (**Schéma 32**). En effet, d'après la littérature, en utilisant des alcynes protégés par un groupement silylé, par exemple pour le 4-(triméthylsilyléthynyl)benzaldéhyde, les rendements sont faibles, de 8 à 23 % maximum selon les pyrroles utilisés,^[82] alors que les réactions partant du 4-éthynylbenzaldéhyde sont décrites avec de meilleurs rendements.^[83] Par exemple le BODIPY **37** est obtenu en deux étapes à partir de l'alcyne protégé par un groupement triméthylsilyle **36** avec un rendement maximal de 10 %, ^[82] alors qu'il est obtenu à partir du 4-éthynylbenzaldéhyde commercial avec un rendement de 31 à 78% en un pot.^[83] Cette stratégie permet d'éviter un couplage de Sonogashira-Hagihara sur le dérivé BODIPY bromé **33** qui est moins réactif.

Le 4-éthynylbenzaldéhyde **36** a été synthétisé en 2 étapes à partir du 4-bromobenzaldéhyde (**Schéma 32**). Ce dernier est converti en 4-(triméthylsilyléthynyl)benzaldéhyde **35** par un couplage de Sonogashira-Hagihara en présence d'éthynyltriméthylsilane (1,2 équiv.), de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6% par mole) et de CuI (3%

par mole) en utilisant la triéthylamine comme solvant avec un rendement de 97 %. Sa déprotection en présence de carbonate de potassium (1 équiv.) dans le méthanol conduit au 4-éthynylbenzaldéhyde **36** avec un rendement de 70%. Une réaction en un seul pot conduit alors au dérivé éthyne BODIPY **37** via la formation *in situ* du dipyrrométhène, obtenu par la condensation du 4-éthynylbenzaldéhyde (1 équiv.) avec le 3-éthyl-2,4-diméthyl-1*H*-pyrrole (2 équiv.). Une oxydation au DDQ suivie de la réaction avec la *N,N*-diisopropyléthylamine et le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ conduit au BODIPY désiré avec un rendement de 39%.

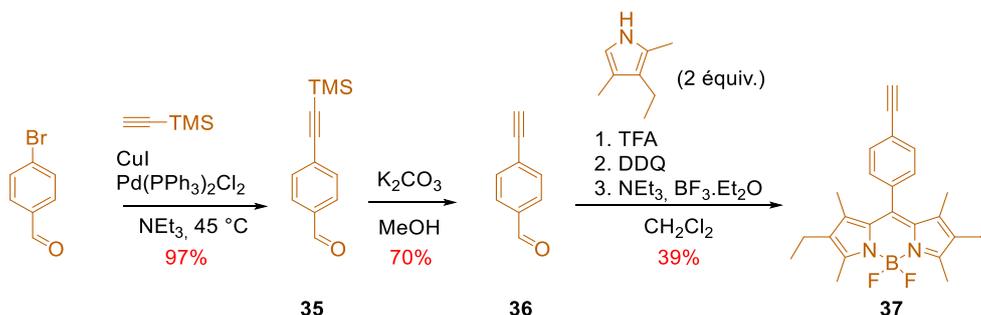


Schéma 32 Synthèse du dérivé éthyne BODIPY **37** à partir du 4-bromobenzaldéhyde.

Suite à ces résultats, nous avons choisi de préparer l'ester boronique **38** en utilisant la même stratégie que pour le BODIPY **37**, c'est à dire en formant le fragment BODIPY avec l'aldéhyde d'ores et déjà fonctionnalisé par un ester boronique à partir du 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldéhyde commercial. Le BODIPY **38** est obtenu par cette méthode avec un rendement de 52%. (**Schéma 33**)

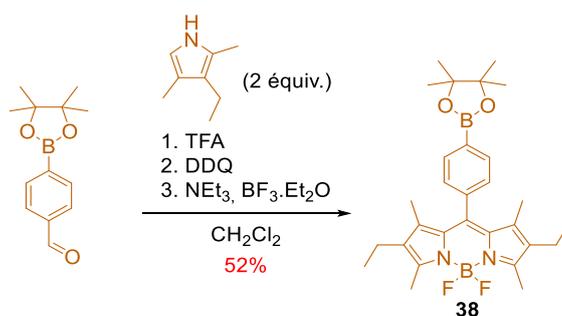


Schéma 33 Synthèse en un seul pot du dérivé BODIPY **38**.

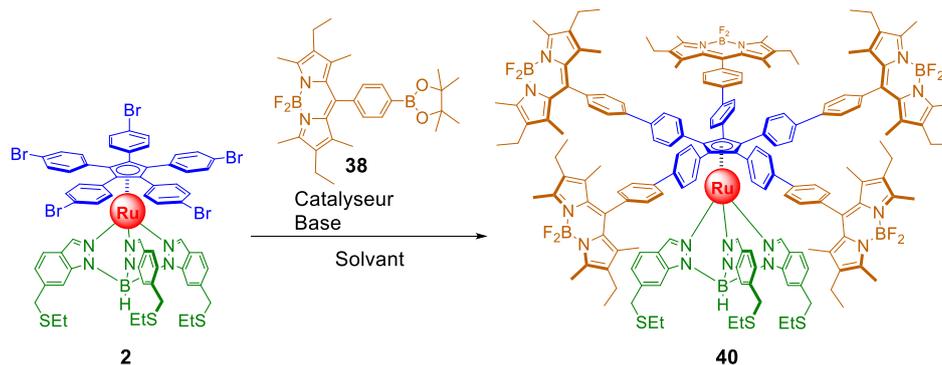
Maintenant que nous avons obtenu tous les partenaires de couplage BODIPY nous allons passer aux réactions de couplage afin d'élargir notre famille d'engrenages avec des molécules fonctionnalisées avec des BODIPYs.

4.2 Synthèse des engrenages par réactions de couplage au palladium.

4.2.1 Stratégie par couplages de Suzuki-Miyaura

Dans un premier temps nous avons testé les conditions utilisées pour obtenir des engrenages pentaarylés, c'est à dire un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'un excès du dérivé ester boronique **38** (20 équiv.) en utilisant le système catalytique diacétate de palladium/SPhos (12%-mol par position bromée), du phosphate de potassium comme base (44 équiv.) par chauffage classique (**Tableau 7**, essai 1). Le BODIPY, la base et le système catalytique sont ajoutés en deux portions. Après 48h à 110 °C on observe sur CCM plusieurs nouveaux produits fluorescents. Malheureusement, les produits isolés par chromatographie sur colonne (Cyclohexane/CH₂Cl₂ 50:50 à 0:100) ne correspondent pas au produit de couplage désiré, aucun spectre RMN ¹H des différentes fractions ne présentant les signaux correspondant au tripode. Par exemple les protons benzyliques des groupements –CH₂SEt intégrant pour 6H et ayant un déplacement chimique de l'ordre de 3,9 ppm sont une sonde idéale car généralement nous n'observons pas d'autres signaux dans cette zone. Les composés isolés s'avèrent être des produits d'homocouplage ou de dégradation des BODIPYs. Néanmoins l'analyse RMN de la fraction de lavage de la colonne (MeOH) a montré un ensemble de signaux aromatiques intéressants ainsi que la présence des protons caractéristiques du tripode. Une analyse par spectrométrie de masse confirme la présence du produit mélangé avec les composés tétra-, tri-, di- et monosubstitués. Une autre purification n'a pas permis d'isoler le produit désiré. Cette polarité élevée est inédite au sein de nos familles de moteurs et d'engrenages. Toutes les molécules de ce type obtenues jusqu'à présent ont une polarité similaire liée principalement à la polarité du complexe pentabromé utilisé. Cette polarité élevée est d'autant plus surprenante qu'elle est largement supérieure à la fois au précurseur **2** et au dérivé BODIPY **38** utilisé. Un autre couplage a été testé avec des conditions développées par Yohan Gisbert pour le couplage d'esters boroniques sur le complexe **2**. Celui-ci est mis en présence de 20 équivalents de dérivé BODIPY avec comme système catalytique PdCl₂(dppf) (12%-mol par position bromée) avec du carbonate de césium (20 équiv.) dans le DMF additionné d'eau (1% v/v) (essai 2). Ces conditions n'ont pas non plus permis d'obtenir le produit désiré. Le spectre de masse ne présente pas de signaux correspondant à des composés de masse élevée.

Tableau 7 Optimisation de la synthèse de l'engrenage BODIPY **40**.



Essais	Catalyseur	Equiv. [mol%/brome]	Base	BODIPY 38 [équiv.]	Solvant	Rend. [%]
1	Pd(OAc) ₂ /SPhos	12	K ₃ PO ₄	20	Toluène	n.d ^a
2	PdCl(dppf)	12	Cs ₂ CO ₃	20	DMF/eau 99:1	0 ^b
3	Pd(OAc) ₂ /SPhos	6	K ₃ PO ₄	10	Toluène/éthanol/eau 2:2:1	36

a. Présence du produit observé en spectrométrie de masse, le produit n'a pas pu être isolé b. Dégradation du complexe **2**

En 2017, Ortiz *et al.* ont rapporté un double couplage du dérivé BODIPY **38** sur un pérylène bisimide bromé avec un rendement de 83% (soit une conversion de 91% par position bromée). Ce couplage de Suzuki-Miyaura est réalisé à l'aide de Pd(PPh₃)₄ (5%-mol par position) comme catalyseur, en présence de 3 équivalents du dérivé BODIPY **38** avec K₂CO₃ comme base (6 équiv.) dans le mélange de solvants atypique toluène/éthanol/eau (2:2:1).^[84]

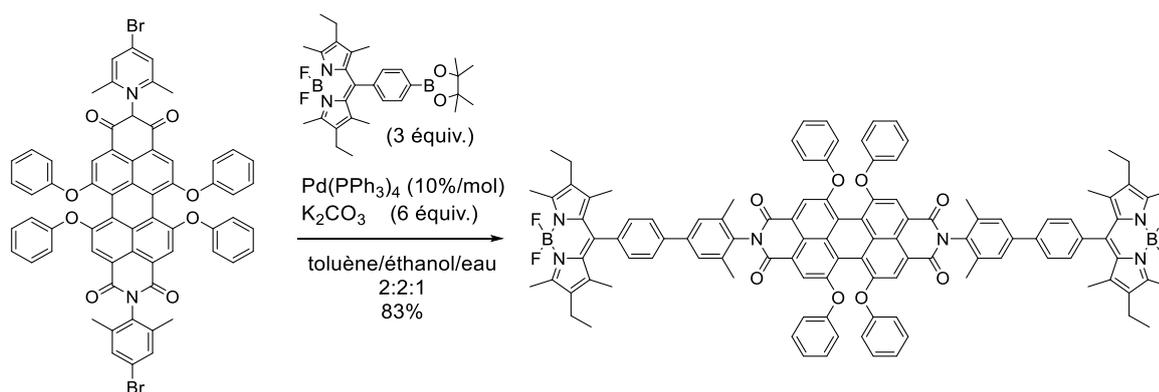


Schéma 34 Couplage de Suzuki-Miyaura par Ortiz *et al.* avec comme partenaire le dérivé BODIPY **38**.

Soupçonnant une mauvaise solubilité des produits de couplage, nous avons pensé que l'utilisation de ce mélange de solvants pourrait mener à une meilleure solubilisation nous permettant d'obtenir du produit de pentacouplage **40**. Cependant, des tests de solubilité ont montré que ni le complexe **2** ni le BODIPY **38** ne sont solubles dans l'eau ou dans l'éthanol.

Nous avons quand même décidé de tester ces conditions car l'utilisation de milieu biphasique dans les réactions de Suzuki-Miyaura représente plus de la moitié des couplages réussis entre 1981 et 2011.^[64] La présence d'un milieu biphasique est proposée pour conduire à une distribution des différentes espèces borées entre les deux phases. En effet une étude basée sur la RMN du ¹¹B a montré la présence majoritaire des acides boroniques Ar-B(OH)₂ dans la phase organique et peu de boronates (Ar-B(OH)₃⁻) qui se retrouvent majoritairement dans la phase aqueuse.^[64] Pour cette raison, les systèmes biphasiques sont très efficaces dans les réactions de couplage faisant intervenir un intermédiaire oxo-palladium. En effet les boronates sont inactifs et leur excès dans le milieu désactive la réaction.^[65]

L'utilisation du milieu biphasique (toluène/éthanol/eau 2:2:1) a permis d'obtenir l'engrenage **40** à partir du complexe [Ru(II)⁵-Cp(PhBr)₅TP^{4Bo,6-CH₂SEt}] **2** en présence de seulement 10 équivalents de dérivé **38** et du système catalytique Pd(OAc)₂/SPhos (6%-mol par position bromée) avec un rendement de 36% (soit 82% par position bromée) (essai 3 et Schéma 35).

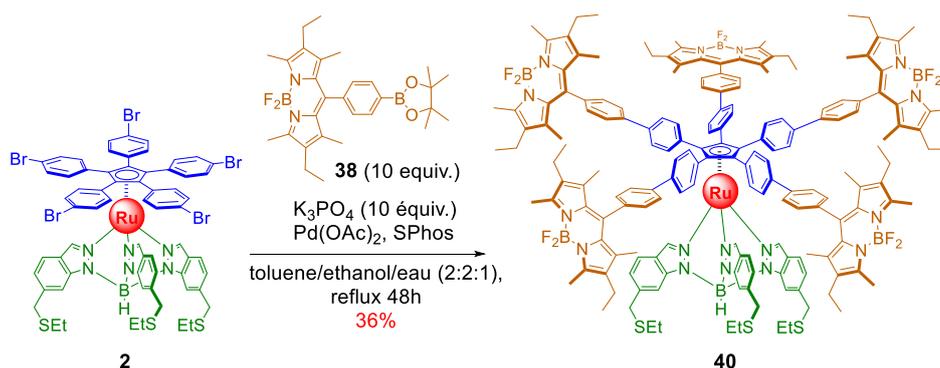


Schéma 35 Synthèse de l'engrenage pentaBODIPY **40** par un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura

L'engrenage **40** a été complètement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, ¹¹B, et ¹⁹F (**Figure 49**). La RMN ¹H présente dans la région aromatique les systèmes AA'BB' des protons des groupements phényles intégrant pour **40** ainsi que les protons des indazoles intégrant pour 12. La RMN ¹¹B montre un fort signal sous forme d'un triplet avec une constante de couplage de 33.3 Hz. Ce signal correspond aux atomes de bore présents dans les cinq BODIPYs, chacun couplant avec deux atomes de fluor (¹J_{B-F}).^[85] Le signal du bore présent sur le tripode n'est pas visible, nous avons utilisé des tubes RMN classiques contenant des borosilicates ce qui explique la présence de signaux entre -5 et -20 ppm. La RMN ¹⁹F ne présente qu'un seul signal à quatre raies puisque le ¹¹B a un spin de 3/2, celui-ci peut prendre 4 valeurs possibles. On retrouve la constante de couplage ¹J_{B-F} = 33.3 Hz prouvant qu'une seule espèce de fluor est présente et qu'elle couple avec le bore. La RMN du ¹¹B et du ¹⁹F sont en accord avec la littérature.^[78] La spectrométrie de masse a confirmé le succès de la réaction.

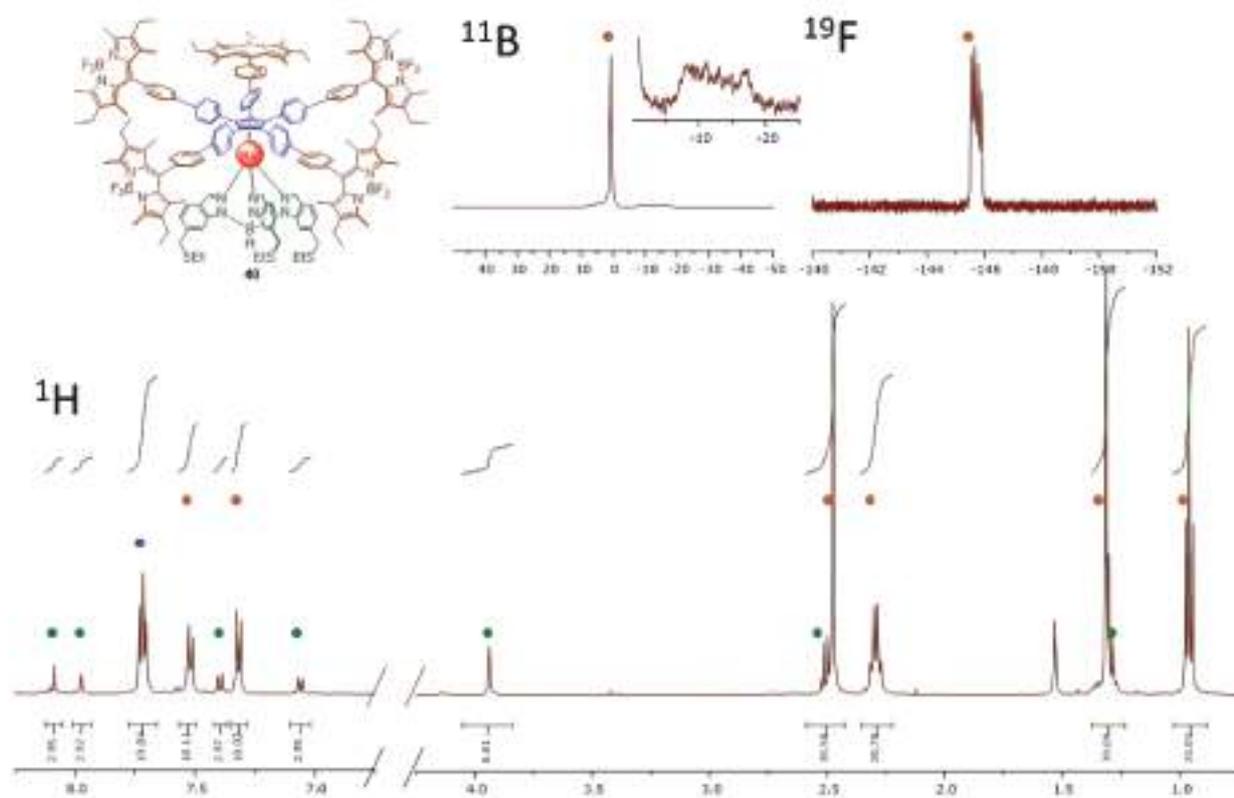


Figure 49 Spectres RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C) ^{11}B (CH_2Cl_2 , 96 MHz, 25 °C) ^{19}F (CH_2Cl_2 , 282 MHz, 25 °C) de l'engrenage pentaBODIPY **40**

Les analyses RMN ont également mis en évidence une instabilité de l'engrenage en solution. En effet après quelques jours dans le dichlorométhane deutéré une nouvelle RMN a montré une complexification des signaux aromatiques. Cette dégradation a été confirmée par spectrométrie de masse où l'on observe de nouveaux produits résultant de la perte de BF_2 . Les BODIPYs sont relativement stables, mais parfois instables dans certaines conditions comme en milieu acide.^[79] Bobadova-Parvanova *et al.* ont également observé une dégradation des BODIPYs dans le chloroforme et le dichlorométhane après 3 jours en présence d'air.^[79]

4.2.2 Stratégie par couplages de Sonogashira-Hagihara

La création de liaisons $\text{Csp}^2\text{-Csp}$ par catalyse au palladium a été décrite en 1975 dans trois publications indépendantes par Cassar,^[86] Dieck et Heck^[87] et Sonogashira, Tonda et Hagihara.^[88] L'utilisation de cuivre par Sonogashira *et al.* permet un couplage efficace dans des conditions plus douces que celles rapportées par Cassar et Heck.

Le mécanisme de la réaction de Sonogashira-Hagihara est composé de deux cycles catalytiques, un premier cycle classique de couplage au palladium comportant une étape

d'addition oxydante, une étape de transmétallation et une étape d'élimination réductrice. Un second cycle catalytique utilisant du cuivre(I) intervient de manière concomitante; il permet de former l'alcynure de cuivre nécessaire à l'étape de transmétallation sur l'espèce palladium(II) (**Schéma 36**). Le mécanisme catalytique n'est pas totalement connu surtout au niveau du cycle impliquant le cuivre.^{[89][90]} Il existe également des exemples de couplages de Sonogashira-Hagihara en l'absence de cuivre.^[90]

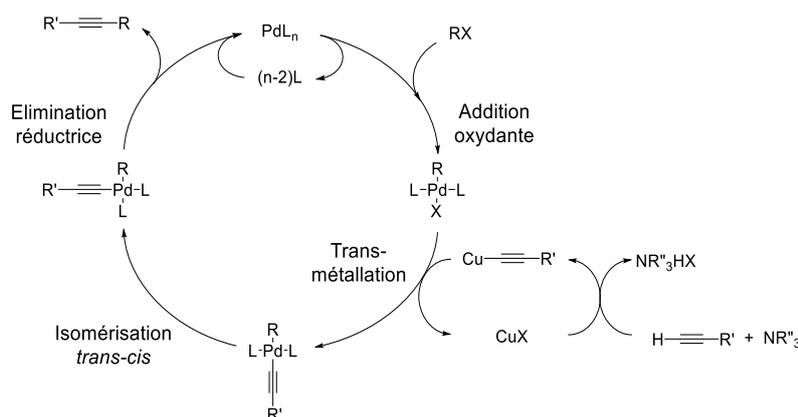


Schéma 36 Mécanisme généralement admis pour le couplage de Sonogashira-Hagihara.^[89]

Afin de procéder à un couplage de Sonogashira-Hagihara, il est plus efficace d'avoir des centres réactifs iodés. En effet l'iodure est un meilleur groupe partant que le bromure vis-à-vis de l'addition oxydante sur le palladium. De précédentes expériences au sein de l'équipe ont même montré une désactivation du bromure lorsque le 1,2,3,4,5-penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiène est coordonné au ruthénium(II). Dans ce cas, le cyclopentadiène est très riche en électrons, ce qui se répercute sur la liaison C-Br. Pour contourner ce problème le couplage de Negishi a été utilisé avec succès sur le $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **2**. L'inconvénient du couplage de Negishi est la préformation de l'organozincique. Pour cette raison nous avons choisi de tester la réaction de Sonogashira-Hagihara sur le complexe pentaïodé $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhI})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** ce qui permettra l'utilisation directe d'alcynes.

Avant de procéder à un couplage de Sonogashira-Hagihara avec l'alcyne BODIPY **37**, un couplage utilisant l'éthynyltriméthylsilane comme partenaire a été testé sur le complexe $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhI})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** par le Dr Seifallah Abid. Le complexe **18** est mis à réagir avec 10 équivalents d'éthynyltriméthylsilane avec du Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10%-mol par position iodée) et du CuI (6%-mol par position iodée) comme catalyseurs dans la triéthylamine à 45 °C pour conduire au complexe **41** incorporant cinq groupes *p*-(triméthylsilyléthynyl)phényle avec un rendement de 38% (soit une conversion de 82% par position iodée) (**Schéma 37**). Ce dernier est déprotégé de façon quasi quantitative en présence de carbonate de potassium dans un mélange CH₂Cl₂/méthanol (3:1). Ce résultat montre qu'il est possible d'effectuer un couplage de Sonogashira-Hagihara sur le complexe iodé **18**.

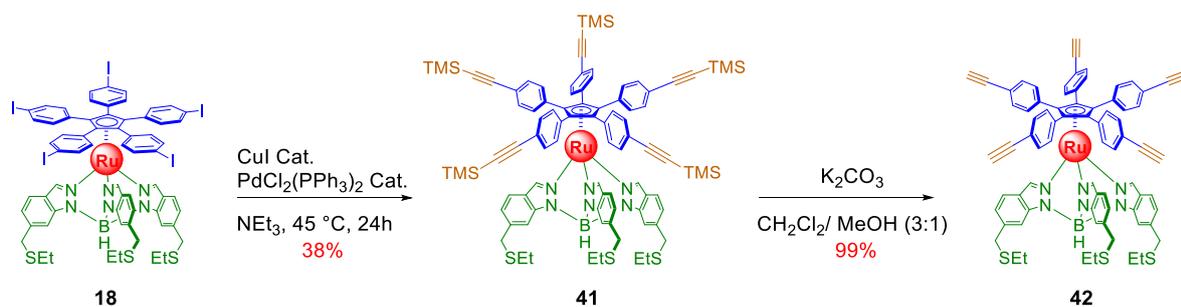


Schéma 37 Synthèse du précurseur fonctionnalisé avec cinq alcynes **42** via un quintuple couplage de Sonogashira-Hagihara sur le complexe pentaïodé $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{Ph})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18**.

Une tentative de couplage entre le complexe pentaalcyne **42** et le dérivé bromé du BODIPY non substitué **31**, dans les conditions que le Dr Seifallah Abid a utilisées précédemment, ne nous a toutefois pas permis d'obtenir l'engrenage **43** (**Schéma 38**). En effet une analyse en spectrométrie de masse a montré l'absence du composé souhaité.

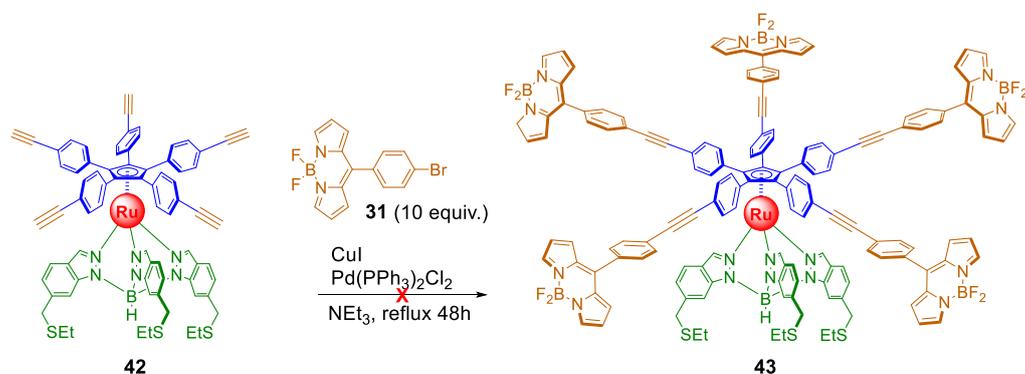


Schéma 38 Tentative de quintuple couplage de Sonogashira-Hagihara du dérivé bromoBODIPY **31** sur le précurseur penta alcyne **42**.

Face à cet échec nous envisageons après la rédaction de ce manuscrit d'inverser les centres réactionnels. Ainsi, le dérivé pentaïodé du complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{Ph})_5\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** qui a déjà démontré sa réactivité et sa versatilité vis à vis de substrats variés, pourrait être mis à réagir avec le dérivé éthylnylé du BODIPY **37** suivant le **Schéma 39**.

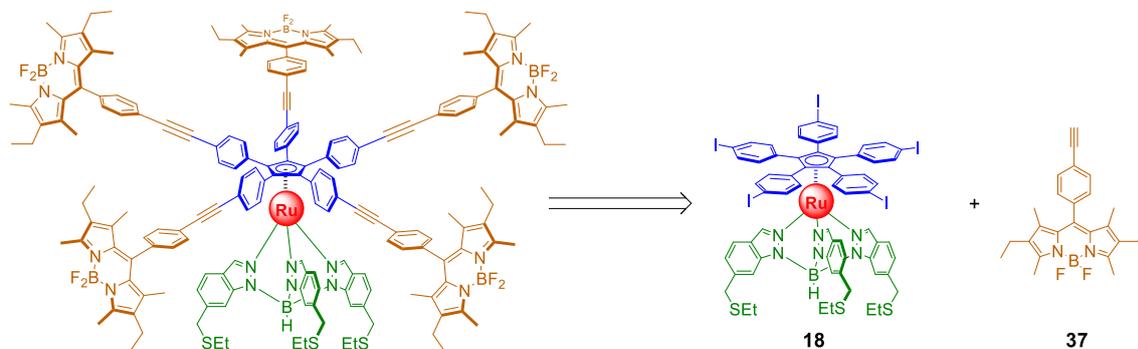


Schéma 39 Analyse rétrosynthétique pour l'obtention d'un engrenage penta BODIPY via un quintuple couplage de Sonogashira-Hagihara de l'éthylnylBODIPY **37** avec le complexe pentaïodé **18**.

Le couplage de Suzuki-Miyaura avec le BODIPY **38** a montré qu'il est possible d'obtenir un engrenage à pales 2D avec un bon rendement. Il semble que l'encombrement stérique des partenaires n'ait pas d'incidence sur le rendement de ces réactions de couplage. Même si la réaction de couplage de Sonogashira-Hagihara n'a pas conduit pour l'instant au dérivé penta BODIPY avec des bras alcynes **38**, les résultats obtenus avec l'éthynyltriméthylsilane sont très encourageants et montrent qu'un couplage sur le précurseur iodé **18** est possible à une température plus faible.

Afin d'avoir des pales 2D étendues, nous avons décidé par la suite d'exploiter ce développement méthodologique pour la synthèse d'engrenages porphyriniques.

Chapitre 3 : Synthèse d'engrenages porphyriniques

1 Synthèse d'engrenages porphyriniques symétriques

La préparation d'engrenages porphyriniques nécessite de synthétiser les précurseurs porphyriniques de type A₃B incorporant un groupement ester pinacolique de l'acide 4-phénylboronique (pour la porphyrine **43**) ou 4-éthynylphényle (pour la porphyrine **44**) afin de les incorporer via des réactions de couplages dans les conditions de Suzuki-Miyaura ou de Sonogashira-Hagihara (**Schéma 40**). Les trois autres positions méso de ces porphyrines seront substituées par des groupements 3,5-di-*tert*-butylphényle pour des raisons de stabilité et de solubilité.

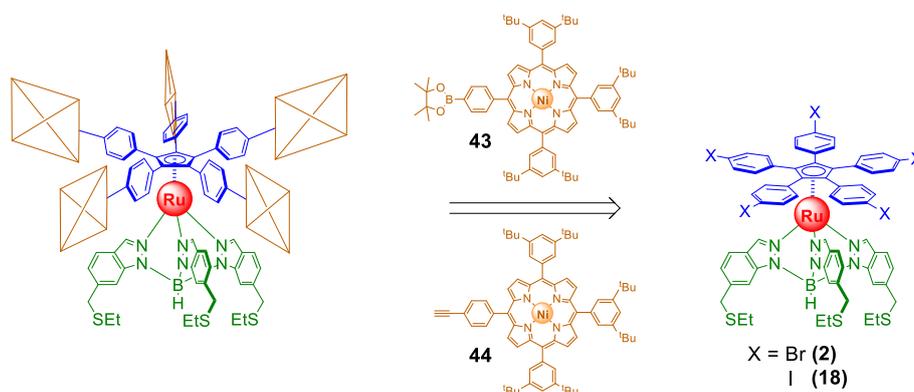


Schéma 40 Analyse rétrosynthétique pour l'obtention des engrenages pentaporphyrines via un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura ou de Sonogashira-Hagihara.

Nous avons décidé de métaller les porphyrines car cela permet de les rigidifier, ce qui est important pour réduire le nombre de degrés de liberté accessibles dans nos machines moléculaires. Le choix du nickel repose sur le fait qu'il est facile à introduire, très stable et diamagnétique ce qui nous permet d'utiliser la RMN pour caractériser les produits de réaction.

1.1 Synthèse des précurseurs porphyriniques

La porphyrine **43** est obtenue par la condensation de pyrrole (4 équiv.) avec le 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldéhyde (1 équiv.) et le 4-(3,5-bis-*tert*-butyl)benzaldéhyde (3 équiv.) en présence de BF₃·OEt₂ dans le chloroforme (**Schéma 41**). Après oxydation avec le chloranil (4 équiv.), la porphyrine **45** est obtenue avec un rendement de 13%. Celle-ci est ensuite métallée en présence d'acétylacétonate de nickel(II) (4 équiv.) dans le toluène pour donner la porphyrine métallée **43** avec un rendement de 64%.

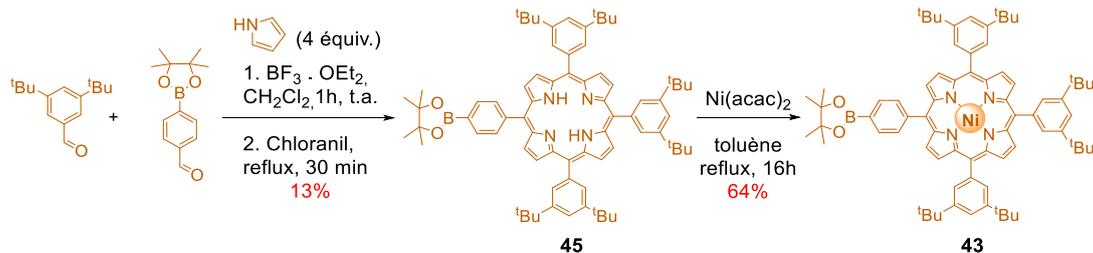


Schéma 41 Synthèse de la porphyrine métallée **43** en vue du couplage de Suzuki-Miyaura.

La porphyrine portant un groupement (triméthylsilyl)éthynyle **46** quant à elle a été obtenue par Seifallah Abid par la condensation de pyrrole (4 équiv.) avec du 4-(triméthylsilyléthynyl)benzaldéhyde **35**, (1 équiv.) et du 4-(3,5-bis-*tert*-butyl)benzaldéhyde (3 équiv.) en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans le chloroforme à température ambiante (**Schéma 42**). Après oxydation avec le DDQ (3 équiv.), la porphyrine **46** est obtenue avec un rendement de 8%. Celle-ci est déprotégée en présence de carbonate de potassium (3 équiv.) dans un mélange de CH_2Cl_2 et méthanol pour donner la porphyrine **47** avec un rendement de 98%. Cette dernière est finalement métallée pour conduire à la porphyrine **44** en présence d'acétylacétonate de nickel(II) (4 équiv.) dans le toluène avec un rendement de 95%.

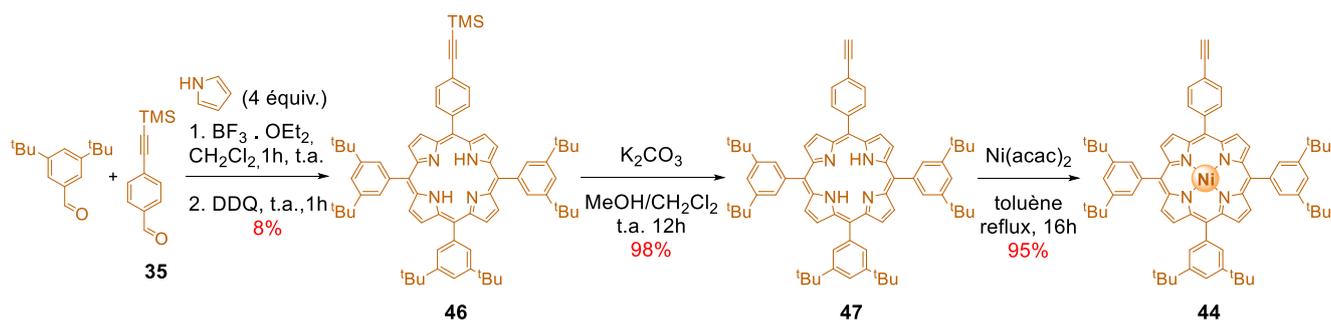


Schéma 42 Synthèse de la porphyrine métallée **44**^[91]

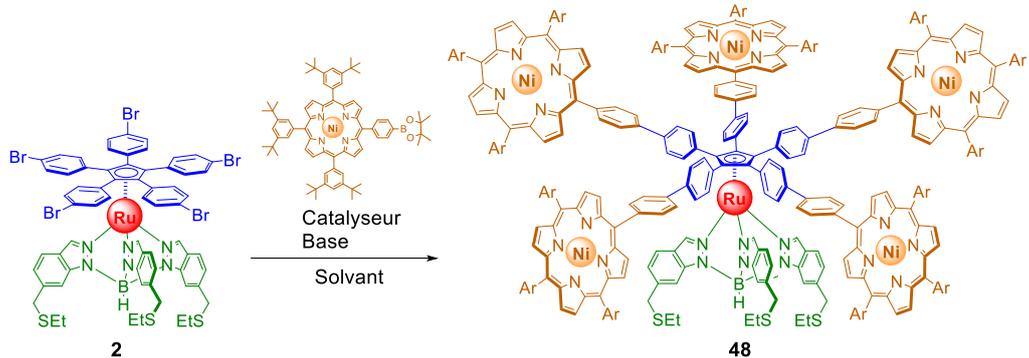
Maintenant que tous les partenaires de couplages ont été obtenus nous allons les faire réagir avec le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **2** pour le couplage de Suzuki-Miyaura et le complexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}(\text{PhI})_5)\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** pour le couplage de Sonogashira-Hagihara afin d'obtenir les engrenages pentaporphyriniques cibles.

1.2 Synthèse des engrenages par couplages de Suzuki-Miyaura

Dans un premier temps nous avons utilisé les conditions de couplage développées pour obtenir les engrenages pentaaryliques. Nous avons également décidé de diminuer le nombre d'équivalents en ester boronique à 7,5 équivalents (soit 1,5 équivalents par bromure d'aryle) car les porphyrines utilisées sont d'accès particulièrement difficiles. Le complexe bromé **2** est mis en présence de la porphyrine **43** avec comme système catalytique $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{SPhos}$ (12%-mol de palladium par position bromée) et du phosphate de potassium (20 équiv.) comme base

(**Tableau 8**, essai 1). Dans ces conditions nous avons pu observer par analyse en spectrométrie de masse la présence d'un pic pouvant correspondre au produit de penta substitution désiré **48**. Malheureusement le produit n'a pas pu être isolé. Nous avons alors opté pour les conditions similaires à celles utilisées pour le couplage des ferrocènes (essai 2). Le précurseur bromé **2** est mis en présence de la porphyrine **43**, de *tert*-butanolate de sodium (22,5 équiv.) comme base et de [1,1'-bis(diphénylphosphanyl)ferrocène]dichloropalladium PdCl₂(dppf) (20%-mol par position bromée) comme catalyseur dans le toluène anhydre, la réaction est menée par chauffage classique à reflux. Malheureusement ces conditions n'ont pas permis d'obtenir l'engrenage **48**. En parallèle, le Dr Seifallah Abid a testé les conditions développées par Yohan Gisbert. Le précurseur bromé **2** est mis en présence de 7,5 équivalents de la porphyrine **43** (soit 1,5 équivalents par bromure d'aryle), de carbonate de césium (12 équiv.) comme base et de PdCl₂(dppf) (10%-mol par position bromée) comme catalyseur dans le DMF additionné d'eau (1% v/v), l'eau permettant de générer *in situ* l'acide boronique plus réactif. Dans ces conditions nous avons pu obtenir l'engrenage penta-porphyrine **48** avec un rendement de 34% (soit une conversion de 82% par position bromée) (essai 3).

Tableau 8 Optimisation du couplage de Suzuki-Miyaura pour la synthèse de l'engrenage pentaporphyrine **48**



Essais	Catalyseur	Equiv. [mol%/brome]	Base	Porphyrine 43 [équiv.]	Solvant	Rend. [%]
1	Pd(OAc) ₂ /SPhos	12	K ₃ PO ₄	7.5	Toluène	trace
2	Pd(dppf)	20	^t BuONa	20	Toluène	0
3 ^[91]	Pd(OAc) ₂ /SPhos	10	K ₃ PO ₄	10	DMF/eau 99:1	34

L'engrenage **48** a été complètement caractérisé par spectrométrie de masse, RMN ¹H et ¹³C. La RMN ¹H présente dans la région aromatique les systèmes AA'BB' des protons des phénylènes connectés au cœur cyclopentadiène intégrant pour 20 protons ainsi que les protons des noyaux indazole intégrant pour 12 (**Figure 50**). On trouve également entre 8,73 et 8,83 ppm les protons β-pyrroliques intégrant pour 40 protons et un second système AA'BB' intégrant pour 20 protons, correspondant aux phényles en position méso des porphyrines reliant

celles-ci au rotor. Les autres signaux correspondent aux 45 protons aromatiques des fragments 3,5-di-*tert*-butylphényle des porphyrines. Ces 45 protons se divisent en deux jeux de deux signaux. Le premier ensemble de signaux intègre pour 30 protons correspondant aux deux protons en *ortho* des 15 fragments 3,5-di-*tert*-butylphényles. L'autre ensemble de signaux intègre pour 15 et correspondent aux protons en *para* des 15 fragments 3,5-di-*tert*-butylphényles. Ces deux ensembles sont composés de 2 signaux ayant un ratio 2:1, ce qui correspond à la différence des fragments 3,5-di-*tert*-butylphényles médians et pointant vers l'extérieur des porphyrines. Ceci nous montre que les fragments 3,5-di-*tert*-butylphényles médians sont équivalents et donc qu'il y a une libre rotation des porphyrines malgré leur taille. Cet engrenage a été envoyé à nos collaborateurs pour être étudié par STM sur surface d' Au(111).

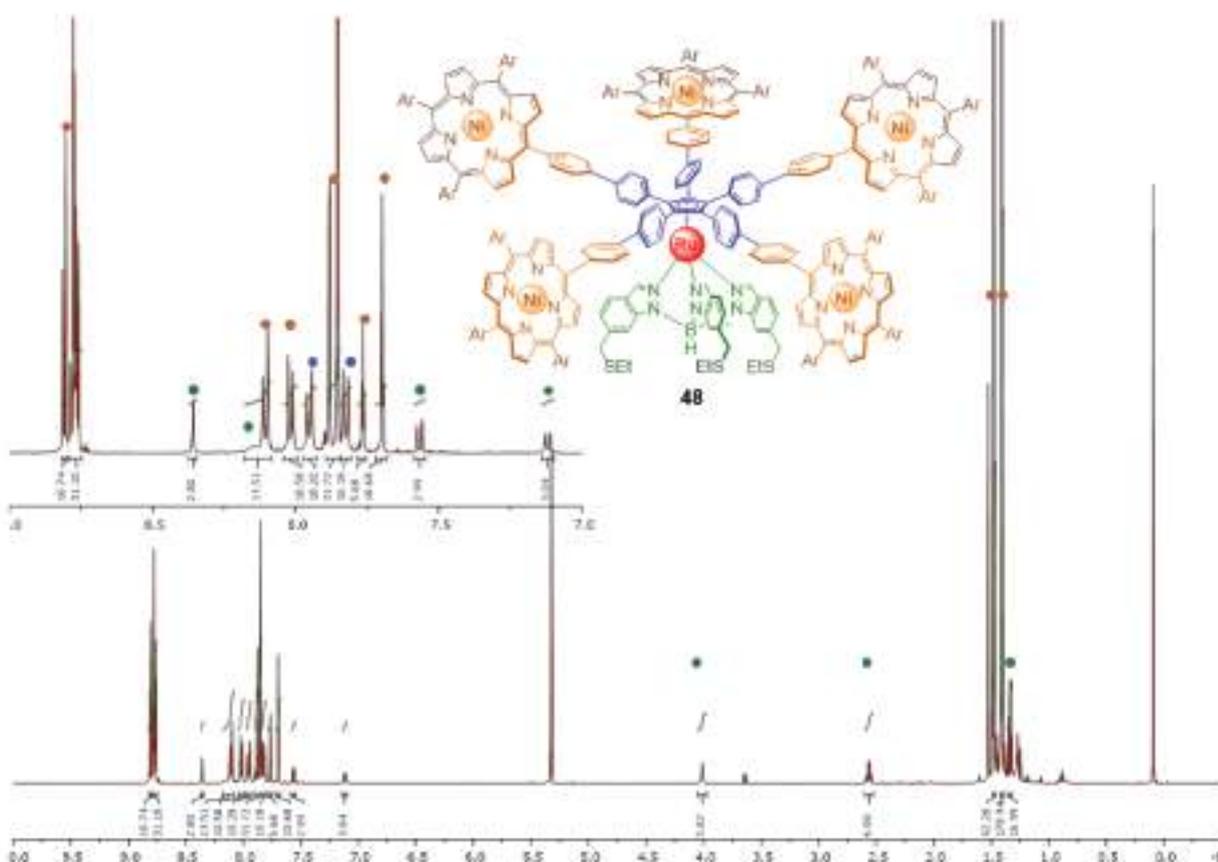


Figure 50 Spectre RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 500 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) de l'engrenage pentaporphyrine **48** ($\text{Ar} = 3,5\text{-di-}i\text{-tert-butylphényl}$).

1.3 Synthèse des engrenages par couplages de Sonogashira-Hagihara

Un couplage de Sonogashira-Hagihara sur le complexe $[\text{Ru}(\Pi^5\text{-Cp}(\text{PhI})_5)\text{Tp}^{\text{4Bo-6CH}_2\text{SEt}}]$ **18** est envisagé selon les conditions développées précédemment. Le complexe **18** est mis en présence de 10 équivalents d'éthynylporphyrine **44** avec du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (10%-mol par

position iodée) et du CuI (6%-mol par position iodée) comme catalyseurs dans la triéthylamine. L'engrenage **49** est alors obtenu avec un rendement de 62% (soit une conversion de 91% par position iodée) (Schéma 43).

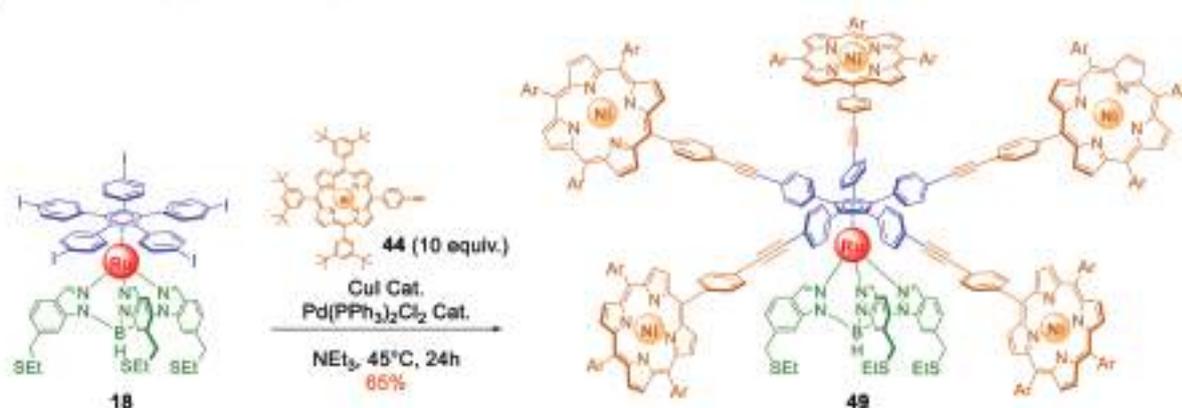


Schéma 43 Synthèse de l'engrenage pentaporphyrinique **49** via un quintuple couplage de Sonogashira-Hagihara (Ar = 3,5-di-*tert*-butylphényl).

L'engrenage **49** a été complètement caractérisé par spectrométrie de masse, RMN ¹H et ¹³C. Des spectres RMN analogues à l'engrenage **48** ont été obtenus (Figure 51).

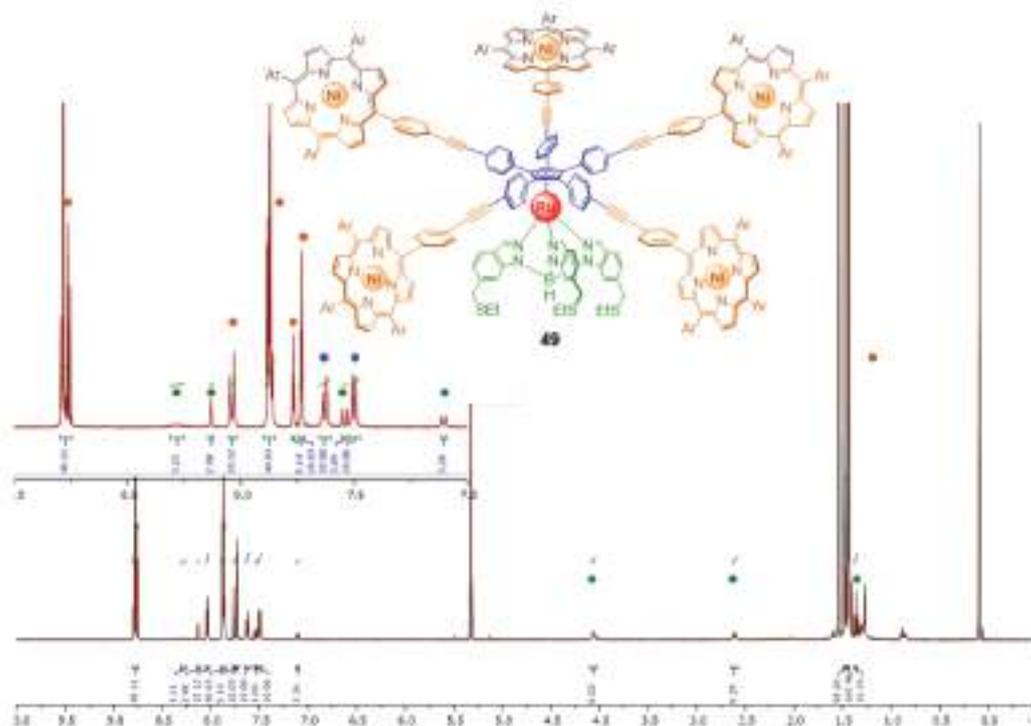


Figure 51 Spectre RMN ¹H (CH₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C) de l'engrenage penta éthynylporphyrine **49** (Ar = 3,5-di-*tert*-butylphényl).

Deux nouveaux engrenages moléculaires à pales porphyriniques ont été préparés par couplage de Sonogashira-Hagihara et par couplage de Suzuki-Miyaura. Ces deux types de couplages montrent qu'il est possible de substituer les positions halogénées des complexes précurseurs pentabromé **2** et pentaïodé **18** avec des groupements encombrants comme des

porphyrines. On note cependant que le couplage de Suzuki-Miyaura est plus difficile avec une conversion des positions bromées de 82%, contre 91% dans le cas des positions iodées. Toutefois, ces résultats nous permettent de passer à l'étape suivante c'est à dire la synthèse d'engrenages dissymétriques, ceux-ci permettant de prouver de manière certaine la transmission unidirectionnelle d'un mouvement de rotation d'une molécule à la suivante dans un train d'engrenage.

2 Vers la synthèse d'engrenages porphyriniques dissymétriques

La synthèse de composés dissymétriques demande de passer par une fonctionnalisation partielle du ligand penta(*p*-bromophényl)cyclopentadiényle. Lors de nos recherches précédentes, nous avons constaté que toutes les tentatives de couplages conduisent systématiquement à un mélange de composés penta-, tétra-, tri-, di- et monosubstitués. De ce mélange, seul le composé symétrique pentasubstitué est purifiable car sa haute symétrie fait de lui le composé le moins polaire et il peut être élué en tête de colonne chromatographique. Par contre, accéder au composé tétra-substitué n'a jamais été possible par cette voie. Nous avons donc opté pour une synthèse contrôlée des ligands cyclopentadiényle dissymétriques. Cette synthèse exploite la stratégie développée pour la synthèse du moteur dissymétrique.^[34] Afin d'obtenir des engrenages dissymétriques nous envisageons d'utiliser un BODIPY comme marqueur stérique, les quatre autres positions seront substituées par des porphyrines.

2.1 Rappel de la voie de synthèse du moteur moléculaire^[34]

Nous avons donc décidé de suivre une stratégie de dissymétrisation précoce du ligand cyclopentadiène, dérivée de celle qui a été développée pour la synthèse du moteur dissymétrique. Cette stratégie utilise la dissymétrie déjà présente dans la cyclopentadiénone précurseur du ligand cyclopentadiényle. La tétra-(4-bromophényl)cyclopentadiénone est synthétisée à partir de la 1,3-bis-(*p*-bromophényl)propan-2-one avec le 4,4'-dibromobenzile en milieu basique avec un rendement de 68% par une double réaction de Knoevenagel. L'addition nucléophile du bromure de *p*-tolylmagnésium conduit alors au cyclopentadiénol fonctionnalisé avec un rendement de 88%. Le groupement alcool porté par le cœur Cp est ensuite substitué par un brome en présence de HBr dans l'acide acétique (**Schéma 44**).

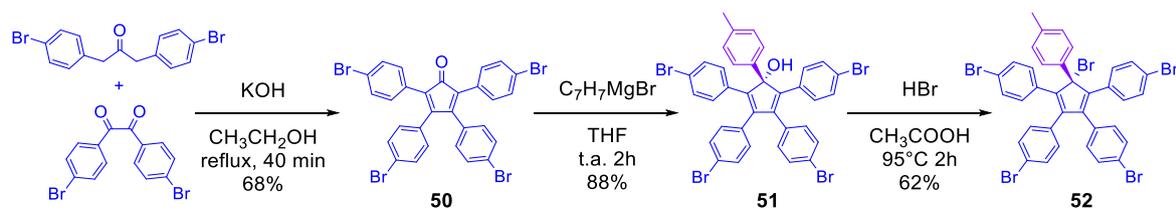


Schéma 44 Rappel de la voie de synthèse du ligand dissymétrique **52**.^[34]

Le complexe de ruthénium dissymétrique correspondant est obtenu via une addition oxydante du bromure de cyclopentadiényle dissymétrique **52** sur le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec un rendement de 43% (**Schéma 45**). Le ligand tripode est coordonné par chauffage micro-ondes dans un mélange d'acétonitrile et de DMF (1:2). Ce complexe est finalement fonctionnalisé par un quadruple couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide ferrocèneboronique pour donner le moteur dissymétrique **1**.

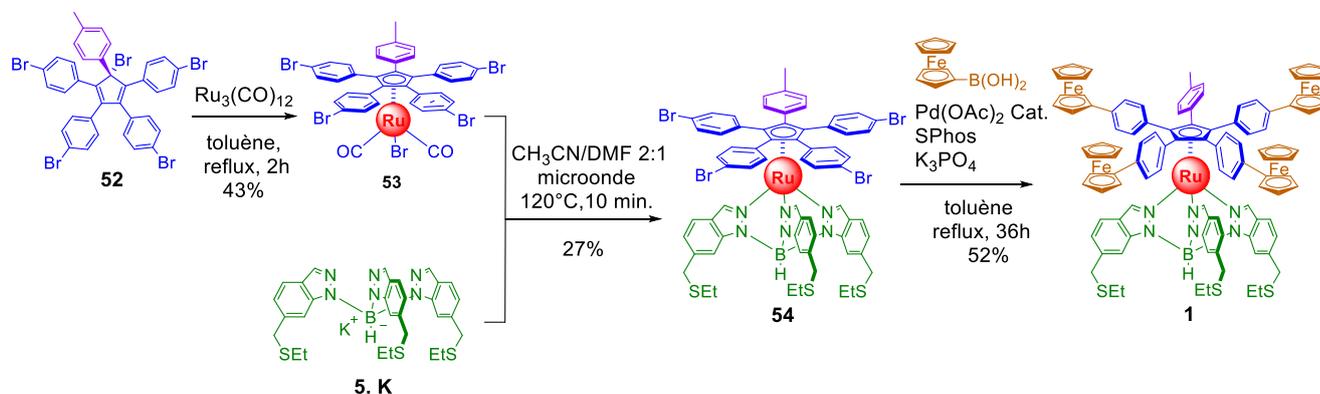


Schéma 45 Synthèse du moteur moléculaire **1** à partir du précurseur **52**.^[34]

Cette stratégie ayant permis d'obtenir le complexe de ruthénium(II) dissymétrique **1** a été choisie pour la synthèse d'engrenages dissymétriques.

2.2 Synthèse dirigée de cyclopentadiènes dissymétriques exploitant l'intermédiaire tétra(*p*-bromophényl)cyclopentadiénone

Avec pour objectif de préparer un ligand cyclopentadiényle monofonctionnalisé par un BODIPY, nous avons envisagé de générer le réactif de Grignard du dérivé bromoBODIPY **31**. Malheureusement, nous n'avons trouvé aucun exemple dans la littérature concernant la formation d'un organomagnésien de BODIPY. Les positions halogénées semblent peu réactives vis-à-vis du magnésium.

Dans les réactions d'échange halogène-métal, les deux facteurs principaux régissant la réaction sont la nucléophilie et la basicité du groupement alkyle du magnésium.^[92] Le mécanisme généralement accepté passe par l'attaque nucléophile du bromure d'alkylmagnésien sur l'atome d'halogène de l'halogénure d'aryle conduisant à l'arylmagnésien correspondant. Cet échange est possible si le pK_a de l'arylmagnésien est inférieur à celui de l'alkylmagnésien

de départ. C'est cette différence de basicité qui rend l'espèce générée plus stable favorisant la formation du produit désiré.

Nous avons donc envisagé d'utiliser un organolithien (**Schéma 46**) car il présente un pKa d'environ 50 et la liaison C-Li a un caractère ionique plus important que la liaison C-Mg, ce qui fait de ces composés de meilleurs nucléophiles. De plus, de récents résultats obtenus dans le groupe pour l'addition nucléophile de composés hétéroaryle sur la cyclopentadiénone, via la génération d'organolithiens nous laisse penser que cette stratégie est viable. Néanmoins il est possible que le *n*-butyllithium, dû à son caractère nucléophile plus important, attaque le BODIPY **31** sur d'autres positions que l'halogénure d'aryle. L'utilisation de *tert*-butyllithium, moins nucléophile du fait de son encombrement que le *n*-butyllithium pourrait également être envisagée.

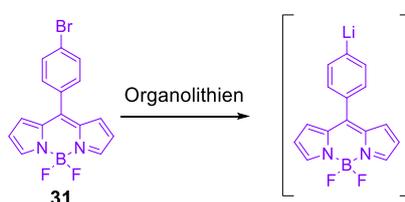
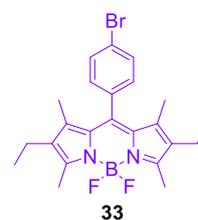


Schéma 46 Génération envisagée d'un organolithien à partir du BODIPY **31**

Toutefois, afin de minimiser d'éventuelles attaques nucléophiles sur le BODIPY nous avons envisagé de tester cette réaction de lithiation sur le BODIPY substitué **33**. Après un examen approfondi de la littérature, nous nous sommes rendus compte que les réactions du méthyllithium ou du phényllithium conduisent à la substitution des fluors présents sur le bore.^[93]

Les alcynures de magnésium^[94] et de lithium^[95] peuvent également substituer efficacement les positions fluorées. Si l'on veut utiliser cette méthode de dissymétrisation directe, il faudrait préalablement substituer les fluors des BODIPYs par un groupement alkyle, aryle ou cyano.^[96]



Au lieu de cela, nous avons décidé de changer de stratégie en introduisant un acétal via l'addition nucléophile du réactif de Grignard correspondant. L'acétal peut ensuite être converti en aldéhyde qui peut être utilisé dans une réaction en un seul pot pour former le BODIPY désiré. Un essai sur une petite quantité a été réalisé avec comme partenaire le 2-(4-bromophényl)-1,3-dioxolane commercial en présence de copeaux de magnésium pour former l'organomagnésien correspondant. Le cyclopentadiénol dissymétrique **55** est alors obtenu via l'attaque nucléophile de l'organomagnésien sur la tétra(4-bromophényl)cyclopentadiénone **50** (**Schéma 47**).

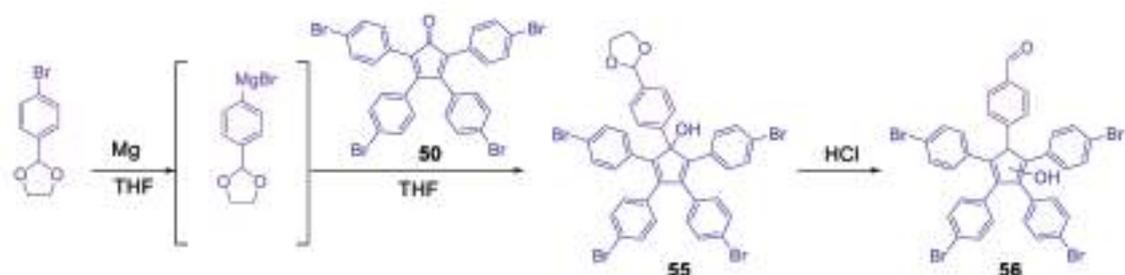


Schéma 47 Formation du cyclopentadiénol dissymétrique 56.

Malheureusement, après purification nous avons obtenu un mélange du produit 55 et d'un produit pouvant correspondre au produit de couplage de Würtz. Comme le montre la RMN ^1H , le produit d'addition est majoritaire (Figure 52). Dans la partie aromatique, on note la présence de trois jeux de signaux correspondant aux systèmes AA'BB' des phényles intégrant pour vingt protons. On note également que les signaux autour de 4 ppm intègrent pour six protons ce qui correspond aux quatre protons de la partie dioxane du cyclopentadiénol dissymétrique 55 et aux deux protons de la partie dioxolane du produit minoritaire. Ce ratio de 2:1 est aussi retrouvé pour les signaux à 5,69 ppm correspondant au produit 55 et 5,76 ppm correspondant au produit minoritaire. Ces derniers correspondent au proton en position 2 du fragment dioxolane.

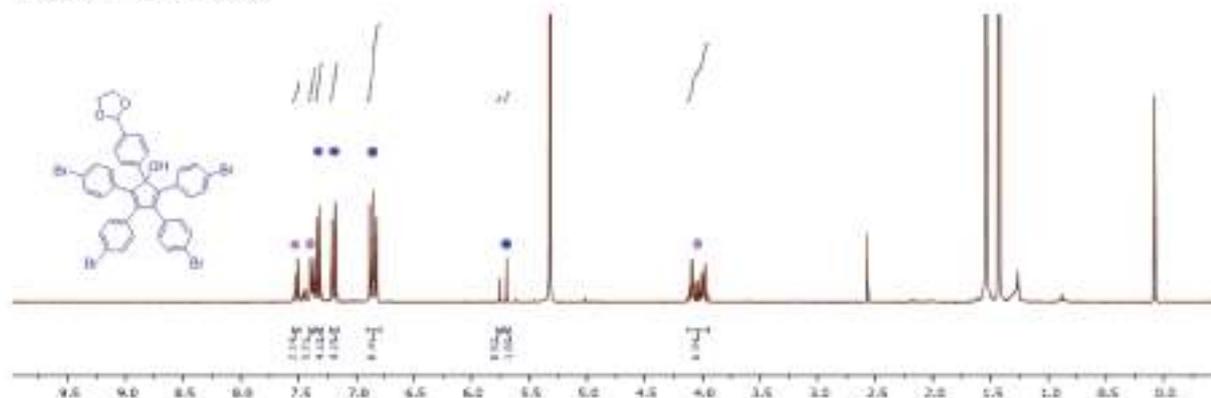


Figure 52 RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 300 MHz, 25 °C) du cyclopentadiénol dissymétrique 55

Ces deux produits ayant des polarités très proches, nous avons décidé de déprotéger ce mélange (Figure 53). Par traitement acide, nous obtenons un mélange de quatre produits. Une analyse par RMN ^1H du brut réactionnel montre la présence de quatre signaux vers 10 ppm correspondant aux protons aldéhydiques. Trois signaux correspondent aux 3 régioisomères attendus pour le produit 56, le quatrième signal correspondant à la molécule minoritaire. L'absence de signaux vers 4 et 5,69 ppm montre que la conversion des produits de départ est totale.

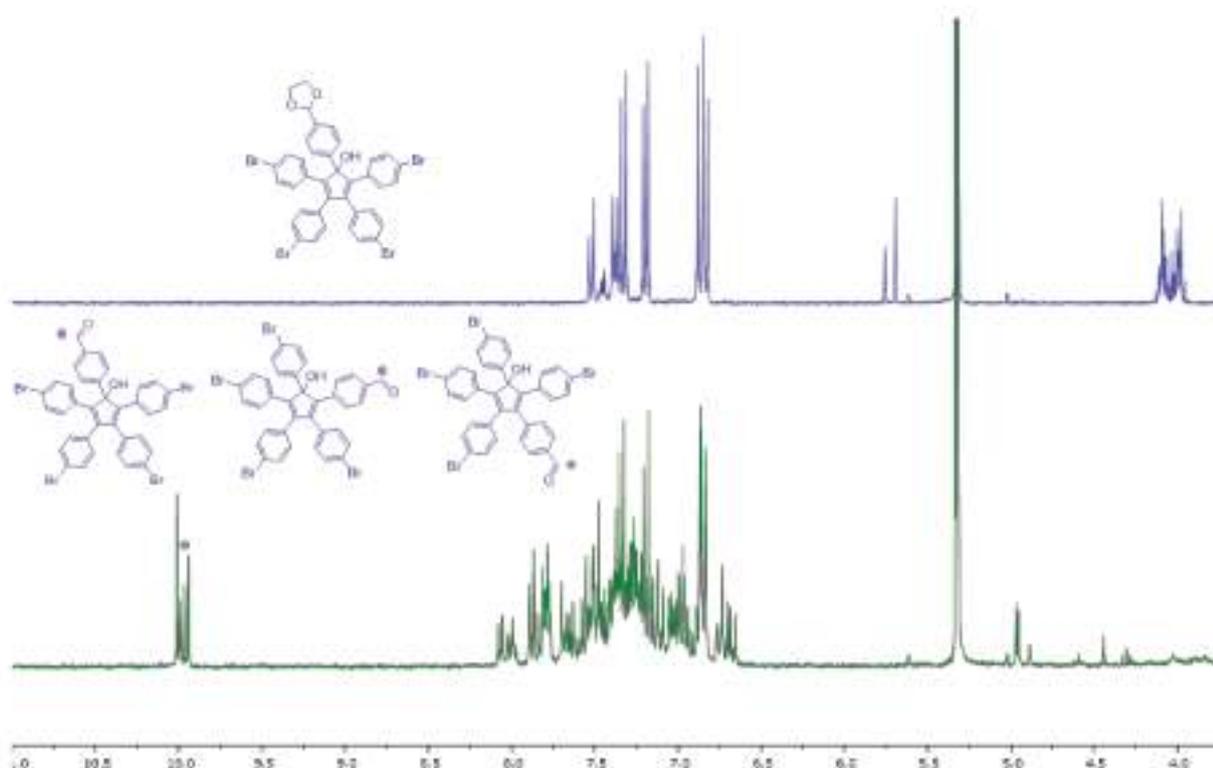


Figure 53 Comparaison des spectres RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 500 MHz, 25 °C) du cyclopentadiénol dissymétrique **55** avant (haut) et après déprotection (bas).

Le fait d'obtenir trois régioisomères montre que l'alcool en position centrale est très labile en milieu acide. Une protection de la fonction alcool sera donc nécessaire lors de la formation du groupement BODIPY. Ceci constitue une première tentative pour l'obtention d'un engrenage dissymétrisé à l'aide d'un fragment BODIPY. D'autres essais devraient être envisagés pour valider cette approche.

Conclusion

Le travail d'exploration et d'optimisation d'une stratégie plus courte nous a permis d'améliorer la synthèse des précurseurs bromés **2** et iodés **18** avec un meilleur rendement et une bonne reproductibilité. Cet accès plus facile a permis d'explorer la réactivité de ces deux précurseurs vis à vis d'une large gamme de conditions de couplages et d'une grande variété de partenaires (**Figure 54**). L'exploitation de la réactivité du complexe **2** a conduit à la formation d'une famille d'engrenages aryliques via un quintuple couplage de Suzuki-Miyaura. La première structure RX d'un engrenage a été obtenue pour l'engrenage pentaaryl **20**. D'autres couplages de Suzuki-Miyaura ont permis l'obtention d'un rotor symétrique pentaferrocènes **19** et d'engrenages symétriques tels que le pentaBODIPYs **40** et pentaporphyrines **48**. Une nouvelle stratégie de couplage par *N*-arylation catalysée au cuivre a conduit à l'obtention de l'engrenage pentacarbazole **24**. Bien que la *N*-arylation nous ait permis d'obtenir le dérivé pentacarbazole **24** à partir du complexe **2**, nous avons montré que l'utilisation du complexe iodé conduit à un meilleur rendement. Toutefois, il semble que la réaction nécessite une optimisation pour réaliser des *N*-arylations avec des partenaires plus complexes comme le triscarbazole. Seul les couplages de Buchwald-Hartwig n'ont pas été concluants. Grâce au précurseur pentaïodé **18**, nous avons également pu obtenir l'engrenage pentaéthynylporphyrine **49** via un couplage de Sonogashira-Hagihara. Cela nous a permis de prouver qu'il était possible d'insérer cinq groupements très encombrés avec des rendements acceptables.

Tous ces engrenages ont été caractérisés et plusieurs ont été envoyés à nos collaborateurs physiciens pour être étudiés par STM. Le succès ou l'échec du dépôt des molécules est un point crucial pour la conception des molécules à venir. Ces molécules peuvent aussi potentiellement avoir un intérêt en catalyse mais également pour la transmission d'information sous forme mécanique, ou encore en électronique organique.

En conclusion nous avons réalisé l'objectif de cette thèse en obtenant des engrenages à pales 2D.

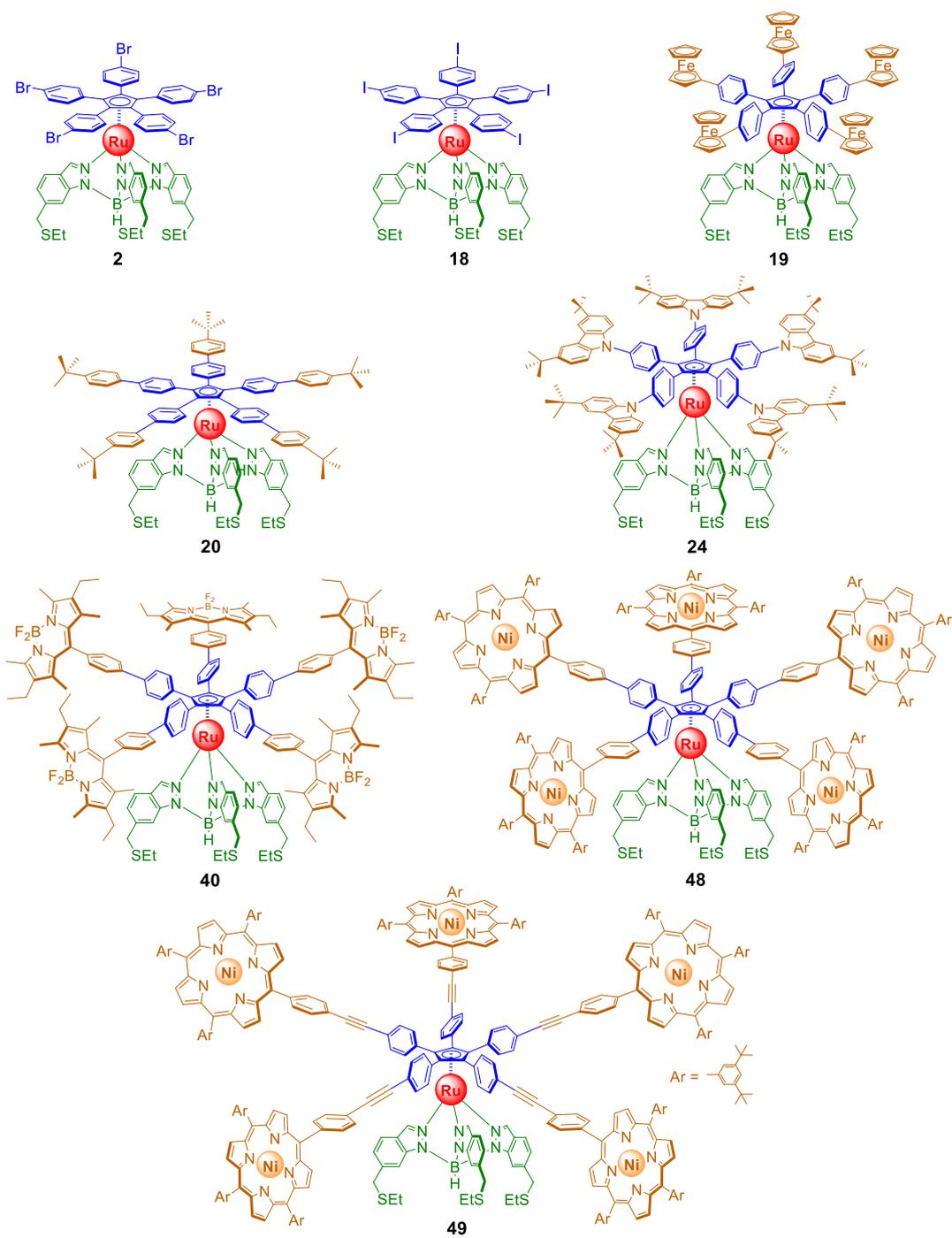


Figure 54 Structure des précurseurs et engrenages obtenus

Perspectives

1 Synthèse de précurseurs dissymétriques

Avant de donner des perspectives plus larges à ce travail, il est possible de proposer des améliorations synthétiques permettant de préparer des engrenages dissymétriques contenant des pales différentes. Afin de contourner le problème de l'introduction directe de substituants via un organomagnésien ou un organolithien sur le ligand pentaarylcyclopentadiényl **50** ou les problèmes liés à un couplage statistique, une stratégie hybride a été développée par Yohan Gisbert. Il s'agit de dissymétriser la tétra(4-bromophényl)cyclopentadiénone **50** en introduisant une position plus réactive, en l'occurrence un centre iodé.^[33] Cette stratégie consiste à obtenir un complexe comportant à la fois une position iodée plus réactive vis-à-vis des couplages palladocatalysés et quatre positions bromées, la différence de réactivité pouvant permettre une synthèse dirigée en gardant les avantages des couplages croisés en terme de versatilité et d'efficacité. La synthèse du précurseur dissymétrique (**Schéma 48**) a été mise au point par Yohan Gisbert, doctorant dans l'équipe pour le projet de treuil moléculaire. Elle pourra aussi être utilisé pour synthétiser efficacement des engrenages dissymétriques.



Schéma 48 Complexe de ruthénium(II) dissymétrique synthétisé par Yohan Gisbert.^[33]

À partir de ce précurseur dissymétrique, plusieurs stratégies sont possibles selon le type de couplage envisagé. La première étape consistera en un couplage sélectif sur la position iodée via un couplage de type Suzuki-Miyaura,^[97] Stille,^{[98][99]} Negishi,^[100] Kumada,^[101] Hiyama^[102] ou Sonogashira-Hagihara. Dans le cas du couplage de Sonogashira-Hagihara, le couplage chimiosélectif sur la position iodée ne devrait pas poser de problème car il a été montré dans l'équipe que le couplage du précurseur pentabromé **2** requiert une température beaucoup plus haute que pour le précurseur iodé **18**.^[91] Dans le cas d'une réaction de Suzuki-Miyaura, la sélectivité entre les positions bromées et iodées est substrat-dépendant et change aussi en fonction du système catalytique. En effet Bissember *et al.* ont rapporté une différence de

réactivité parfois contre-intuitive, entre les positions bromées et iodées à plus faible température.^[103] Dans le cas des couplages de Negishi et Kumada, très peu de couplages sélectifs entre C-Br et C-I ont été rapportés. Une réelle alternative au couplage de Suzuki-Miyaura est le couplage de Stille qui a une bonne sélectivité des positions iodées vis à vis des positions bromées. En effet, Knecht *et al.* ont montré qu'une réaction à température ambiante pouvait être efficace pour le couplage sur les positions iodées. Une augmentation de la température à 40 °C est nécessaire à la conversion de la position bromée.

Une autre stratégie consistera à introduire, à la place de la fonction iodée, une espèce borée moins réactive comme l'ester boronique de l'acide méthyliminodiacétique, ou un groupement silylé, ceci permettant de jouer sur la différence de réactivité entre les espèces boroniques dans le cas de couplages de Suzuki-Miyaura successifs ou entre une espèce borée et silylée dans le cas d'un couplage de Hiyama^[104] suivi d'un couplage de Suzuki-Miyaura.

Après avoir montré qu'il était possible de réaliser des engrenages symétriques à pales 2D, la différence de réactivité entre les positions bromées et iodées devrait permettre d'aboutir prochainement à l'obtention d'engrenages dissymétriques.

2 Synthèse d'un ligand tripode hélicoïdal

Jusqu'à présent, nos efforts de synthèse se sont concentrés sur la partie rotor. Dans l'avenir, on pourrait imaginer travailler sur la partie stator tripodal. La molécule **2** a conduit à la première transmission d'un mouvement de rotation d'une molécule à sa voisine mais il n'a pas été possible d'aller au-delà de deux molécules, le résultat n'étant pas reproductible et cette transmission étant très sensible à la distance intermoléculaire.

Au vue de l'hélicité du complexe **2** sur surface l'introduction de pieds ayant une chiralité, par exemple des hélicènes, pourrait favoriser l'une ou l'autre des conformations P et M (**Figure 55**). L'introduction de ces hélicènes sur un moteur ou un engrenage pourrait répondre à la question de l'unidirectionnalité, la rotation étant opposée pour chacun des énantiomères. Pour les trains d'engrenages, il conviendra de déposer un mélange racémique et d'alterner les isomères puisque la rotation dans le sens horaire devrait induire un sens de rotation opposé à la molécule voisine.

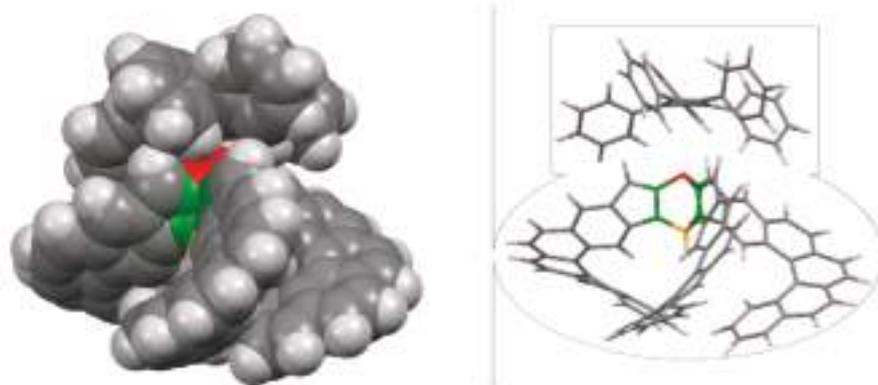


Figure 55 Complexe chiral proposé avec des pieds substitués avec des P-hélicènes.

D'autres modifications du tripode pourraient conduire à son utilisation comme engrenage. On peut imaginer par exemple de remplacer les bromes portés par le complexe **2** par de fonctions thioéthers afin de se servir du ligand Cp comme d'un stator avec un meilleur ancrage.

3 Vers une boîte de vitesse moléculaire

La modification du tripode pourrait mener à l'obtention de complexes dinucléaires de ruthénium dissymétriques ci-dessous (**Figure 56**) dont l'un des Cp (en vert) servirait de stator. Ce design conduirait à un pignon ayant deux roues dentées de diamètres différents dont les mouvements de rotation seraient indépendants l'un de l'autre.

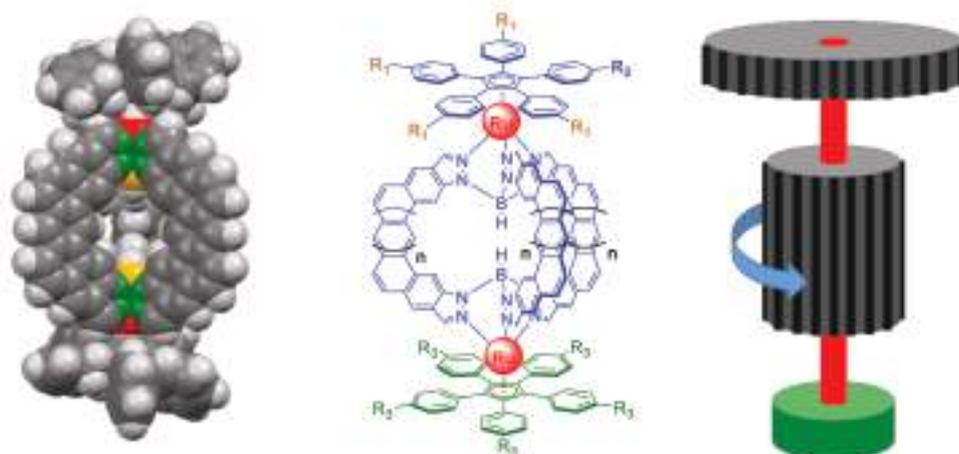


Figure 56 Design proposé pour un pignon portant deux roues dentées de diamètres différents

L'introduction d'une molécule jouant le rôle de photocommutateur pourra permettre de coupler ou de découpler ces engrenages. Ceci pourrait conduire à un contrôle de la rotation du second engrenage sur le premier et donc de transmettre un mouvement mécanique à un axe secondaire. Ceci pourrait être la première étape vers la conception d'une boîte de vitesse moléculaire.

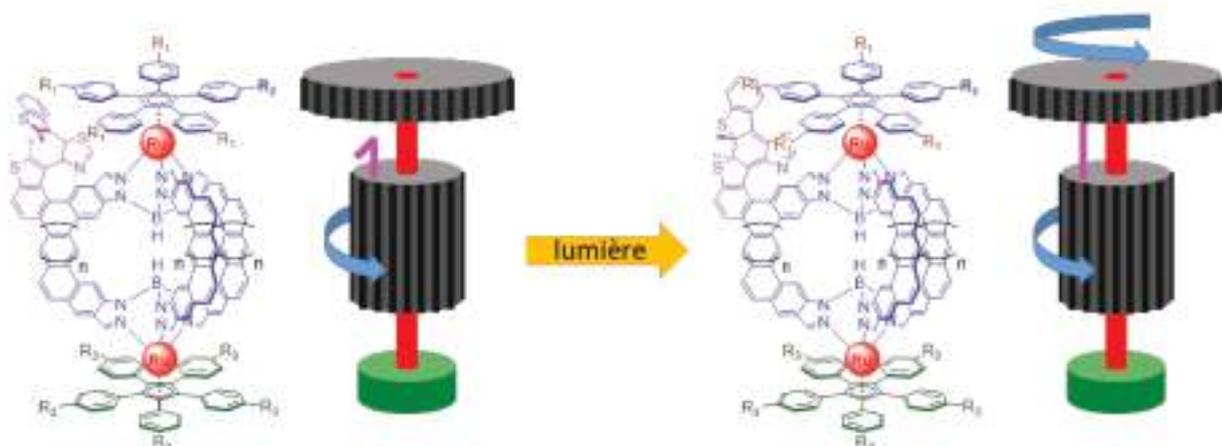


Figure 57 Design proposé pour un double engrenage avec un photo-commutateur servant à coupler ou découpler les deux engrenages

Le photo-commutateur présenté **Figure 57** a été mis au point dans le laboratoire du Prof. Kawai.^[105] Son choix devrait être confirmé par des calculs de modélisation moléculaire afin de vérifier si ces photo-commutateurs peuvent effectivement permettre d'enclencher efficacement les roues dentées voisines et ainsi synchroniser leurs rotations.

Bibliographie

-
- [1] D. S. J. Price, *Scientific American*, **1959**, *200*, 62-74.
- [2] T. Freeth, *Palgrave Commun.*, **2019**, *5*, 1-12.
- [3] T. Freeth, *PLOS One*, **2014**, *9*, 1-15.
- [4] M. Burrows, G. Sutton, *Science*, **2013**, *341*, 1254-1256.
- [5] J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2308-2319.
- [6] C. Mavroidis, A. Dubey, M. L. Yarmush, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **2004**, *6*, 363-395.
- [7] S. Durot, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10557-10570.
- [8] M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3284-3287; J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jiménez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 477-487; M. C. Jiménez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **2003**, 1613-1616.
- [9] J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11080-11093.
- [10] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, *369*, 133-137 ; J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11094-11125.
- [11] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9745-9759.
- [12] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5131-5133.
- [13] N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Haradaand, B. L. Feringa, *Nature*, **1999**, *401*, 152-155.
- [14] D. Roke, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2018**, *115*, 9423-9431.
- [15] S. Kassem, T. van Leeuwen, A. S. Lubbe, M. R. Wilson, B. L. Feringa, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 2592-2621 ; B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11060-11078.
- [16] R. Eelkema, M. M. Pollard, N. Katsonis, J. Vicario, D. J. Broer, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14397-14407.
- [17] J. Deng, C. Troadec, F. Ample, C. Joachim, *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 275307.
- [18] J. Yang, J. Deng, C. Troadec, T. Ondarçuhu, C. Joachim, *Nanotechnology*, **2014**, *25*, 465305.
- [19] W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1980**, *77*, 6961-6964.
- [20] Y. Kawada, H. J. Iwamura, *Org. Chem.*, **1980**, *45*, 2547-2548.
- [21] H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 14296,1-6.
- [22] K. Sanada, H. Ube, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2945-2948.
- [23] H. Ube, R. Yamada, J.-I. Ishida, H. Sato, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16470-16473.
- [24] A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 7805-7508.
- [25] A. A. Gakh, R. A. Sachleben, J. C. Bryan, *Chemtech*, **1997**, *27*, 26-33 ; J. C. Bryan, R. A. Sachleben, A. A. Gakh, G. J. Bunick, *J. Chem. Cryst.*, **1999**, *29*, 513-521.
- [26] D. K. Frantz, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 1528-1535.

-
- [27] F. Huang, G. Wang, L. Ma, Y. Wang, X. Chen, Y. Che, H. Jiang, *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 12106-12111.
- [28] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science*, **1998**, 279, 1907-1909; B. C. Stipe, M. Stipe, A. Rezaei, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 1263-1266; Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. M. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 2330-2334; Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4854-4864.
- [29] F. Chiaravalloti, L. Gross, K.-H. Rieder, S. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, F. Moresco, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 30-33.
- [30] C. Manzano, W. H. Soe, H. S. Wong, F. Ample, A. Gourdon, N. Chandrasekhar, C. Joachim, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 576-579.
- [31] G. Vives, H.-P. Jacquot de Rouville, A. Carella, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1551-1561.
- [32] U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, S. W. Hla, *Nature Nanotechnol.* **2013**, 8, 46-51.
- [33] Résultats non publiés obtenus par Yohan Gisbert.
- [34] G. Vives, G. Rapenne, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 11462-11468.
- [35] A. Carella, J.-P. Launay, R. Poteau, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8147-8156.
- [36] N. G. Connelly, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 283-288.
- [37] Roman Stefak, thèse Université Paul Sabatier, **2013**, page 82-83.
- [38] Agnès Sirven, thèse Université Paul Sabatier, **2013**, page 60.
- [39] C. Kammerer, G. Rapenne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2214-2226.
- [40] A. Carella, G. Vives, T. Cox, J. Jaud, G. Rapenne, J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 980-987.
- [41] R. Huisgen, K. Bast, *Org. Synth.*, **1962**, 42, 69; *Org. Synth.* **1973**, Coll. Vol. 5, 650.
- [42] C. Rüchardt, J. Sauer, R. Sustmann, *Helv. Chim. Acta*, **2005**, 88, 1154-1184.
- [43] A. M. Sirven, R. Stefak, G. Rapenne, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, 21, 5-8.
- [44] T. Miyazaki, S. Kasai, Y. Ogiwara, N. Sakai, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 1043-1049.
- [45] N. Sakai, K. Fujii, T. Konakahara, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6873-6875.
- [46] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, **1999**, 552-554.
- [47] H.-P. Jacquot de Rouville, D. Villenave, G. Rapenne, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1885-1891.
- [48] S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 943-980.
- [49] C. Santini, M. Pellei, G. Gioia Lobbia, G. Papini, *Mini-Rev. Org. Chem.*, **2010**, 7, 84-124.
- [50] C. Janiak, L. Braun, F. Girgsdies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3133-3136.
- [51] C. Janiak, *Main Group Met. Chem.*, **1998**, 21, 33-49.
- [52] M. Kitamura, Y. Takenaka, T. Okuno, R. Holl, B. Wünsch, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 1188-1192.
- [53] K. Tsuda, K. Miyata, T. Okuno, M. Yoshimura, S. Tanaka, M. Kitamura, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 2990-2993.
- [54] G. Erbland, Y. Gisbert, G. Rapenne, C. Kammerer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 4731-4739.
- [55] D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. De Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1410-1423.
- [56] K. Kobayashi, N. Kobayashi, M. Ikuta, B. Therrien, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 749-752.
- [57] W.-T. Gong, G.-L. Ning, X.-C. Li, L. Wang, Y. Lin, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 5768-5770.
- [58] A. A. Bumber, G. A. Dushenko, I. A. Profatilova, A. A. Arutyunants, I. E. Mikhailov, *Russ. J. Electrochem.*, **2000**, 36, 553-556.
- [59] A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14844-14845.

-
- [60] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7727-7729.
- [61] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 3437-3440.
- [62] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 9633-9695.
- [63] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, A. Lledos, F. Maseras, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4459-4466.
- [64] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 412-443.
- [65] C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 2492-2503; B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2116-2119; A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, *81*, 1573-1574.
- [66] G. Vives, A. Gonzalez, J. Jaud, J.-P. Launay, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 5622-5631.
- [67] C. Adamo, C. Amatore, I. Ciofini, A. Jutand, H. Lakmini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6829-6836.
- [68] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1983**, *12*, 927-928.
- [69] D. L. Boger, J. S. Panek, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 3175-3178.
- [70] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7901-7902.
- [71] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1348-1350; J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 805-818.
- [72] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3609-3612.
- [73] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 12564-12649.
- [74] E. R. Strieter, B. Bhayana, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 78-88; E. Sperotto, G. P. M. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10338-10351; G. O. Jones, P. Liu, K. N. Houk, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6205-6213.
- [75] P. P. Bag, D. Wang, Z. Chen, R. Cao, *Chem. Commun.*, **2006**, *52*, 3669-3672.
- [76] Y. Lei, W. Xiaojun, G. Ting, Y. Wei, P. Junbiao, C. Yong, (Univ South China Tech.), CN107365294 (A) **2017**.
- [77] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891-493.
- [78] A. C. Benniston, G. Copley, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2705-2713.
- [79] M. Wang, M. G. H. Vicente, D. Mason, P. Bobadova-Parvanova, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 5502-5510.
- [80] Z. Yin, A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, C.-H. Tao, B. Li, C.-T. Poon, L. Wu, V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11340-11350.
- [81] A. A. Vladimir, A. Schlegel, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4635-4638.
- [82] A. Meares, A. Satraitis, N. Santhanam, Z. Yu, M. Ptaszek, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 3858-3869; M. Benstead, G. A. Rosser, A. Beeby, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, *10*, 992-999; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 1373-1380.
- [83] S. L. Raut, J. D. Kimball, R. Fudala, I. Bora, R. Chib, H. Jaafari, M. K. Castillo, N. W. Smith, I. Gryczynski, S. V. Dzyuba, Z. Gryczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 4535-4540; N. W. Smith, A. Alonso, C. M. Brown, S. V. Dzyuba, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2010**, *391*, 1455-1458.
- [84] E. Avellanal-Zaballa, G. Durán-Sampedro, A. Prieto-Castañeda, A. R. Agarrabeitia, I. García-Moreno, I. López-Arbeloa, J. Bañuelos, M. J. Ortiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 13210-13218.

-
- [85] E. Xochitiotzi-Flores, A. A. Islas-Mejía, H. García-Ortega, M. Romero-Ávila, J. M. Mendez-Stivalet, M. del P. Carreón-Castro, R. Santillan, M. Maldonado-Domínguez, R. Arcos-Ramos, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *805*, 148-157.
- [86] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 253-257.
- [87] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *93*, 259-263.
- [88] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *16*, 4467-4470.
- [89] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5084-5121.
- [90] M. Gazvoda, M. Virant, B. Pinter, J. Košmrlj, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 1-9.
- [91] Résultats non publiés obtenus par le Dr Seifallah Abid.
- [92] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, UK, **2000**.
- [93] L. H. Davies, B. Stewart, R. W. Harrington, W. Clegg, L. J. Higham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4921-4924
- [94] A. Sutter, M. Elhabiri, G. Ulrich, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 11119-11130.
- [95] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziesel, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 313-322.
- [96] Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Naruta, *Scientific Reports*, **2016**, *6*, 24533, 1-12.
- [97] T. Osako, Y. Uozumi, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 5866-5869
- [98] D. B. Pacardo, M. R. Knecht, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 745-753.
- [99] X. Tan, Z. J. Zhou, J. X. Zhang, X. H. Duan, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 5153-5157.
- [100] C. A. Merlic, W. M. Roberts, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 7379-7382; B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 2623-2624.
- [101] R. Martin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3844-3845.
- [102] K. Lin, R. J. Wiles, C. B. Kelly, G. H. M. Davies, G. A. Molander, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 5129-5133
- [103] C. C. Ho, A. Olding, J. A. Smith, A. C. Bissember, *Organomet.*, **2018**, *37*, 1745-1750.
- [104] J. Xie, K. Sekine, S. Witzel, P. Krämer, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 16648-16653.
- [105] R. Kanazawa, M. Taguchi, T. Nakashima, T. Kawai, *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 7397-7402.

Partie expérimentale

1. Généralités

Reagents and solvents: All commercially available chemicals were of reagent grade and were used without further purification. Isoamyl nitrite, anhydrous 1,2-dichloroethane, anhydrous THF, anhydrous acetonitrile, anhydrous toluene, anhydrous dioxane, anhydrous *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, methanol, chloroform, triethylamine, ethanethiol, *N*-bromosuccinimide, *p*-toluenesulfonylchloride, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, 4-bromobenzaldehyde, chloranil, 3,5-bis(*tert*-butyl)benzaldehyde, 3,5-dimethylphenylboronic acid, 3,5-bis(*tert*-butylphenyl)boronic acid, bis(triphenylphosphine) palladium(II)dichloride, ethynyltrimethylsilane, potassium phosphate, nickel (II) acetylacetonate, sodium *tert*-butoxide, sodium iodide and (\pm)-*trans*-*N,N'*-dimethyl cyclohexane-1,2-diamine were purchased from Aldrich. 3-Amino-4-methylbenzoic acid, 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde, boron trifluoride diethyl etherate, sodium bicarbonate, pyrrole, 4-*tert*-butylphenylboronic acid, potassium carbonate, potassium hydroxide, potassium borohydride, thallium(I) sulfate (BE CAREFUL: highly toxic), copper iodide and 1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocenepalladium(II) dichloride (dichloromethane adduct) Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ were purchased from Acros. Trichloroindigane, triiodoindigane, copper iodide and ferroceneboronic acid were purchased from Alfa Aesar. 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole, *N,N*-diisopropylethylamine, 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and palladium (II) acetate were purchased from Abcr. Potassium acetate was purchased from Lancaster, acetic anhydride from Fluka and carbazole, 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole, trifluoroacetic acid, 2-dicyclohexylphosphino-2'-6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) and (\pm)-*trans*-1,2-diamino cyclohexane from TCI.

Synthesis and purification: All reactions were carried out using standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. Flash column chromatography was carried out on 230–400 mesh silica gel (Aldrich) unless otherwise stated. Microwave reactions were carried out using CEM Discover LabMate.

Characterization: Thin layer chromatography (TLC) was performed on pre-coated aluminum-backed silica gel 60 UV₂₅₄ plates (Macherey–Nagel) with visualization effected using ultraviolet irradiation ($\lambda = 254, 366$ nm).

NMR, IR and mass spectra were recorded by the appropriate services of the Toulouse Institute of Chemistry (ICT – FR2599).

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Bruker Avance III HD 500 MHz (cryoprobe Prodigy 5mm BBO, 1H ATMA), Avance 500 MHz (cryoprobe 5mm ^1H , ^{13}C , ^{31}P), Avance III HD 400 MHz (probe 5mm TBO ATMA) and Avance 300 MHz (probe 5mm BBO BB-1H Z-GRD) spectrometers. ^{11}B and ^{19}F NMR spectra were recorded on an Avance 300 MHz (probe 5mm BBO BB-1H Z-GRD) spectrometer. Residual solvent signals were used as internal reference for ^1H and ^{13}C NMR, and ^{11}B and ^{19}F NMR spectra were referenced according to the solvent. Chemical shifts (δ) are reported in ppm. Coupling constants (J) are given in Hz and the following abbreviations have been used to describe the signals: singlet (s); broad singlet (br. s); doublet (d); triplet (t); quadruplet (q); quintuplet (quint); multiplet (m). Full assignments of ^1H and ^{13}C NMR spectra were made with the assistance of COSY, HMBC, and HSQC spectra when necessary.

IR spectra were recorded with a Nicolet 6700 FTIR–ATR. Only selected characteristic peaks are recorded.

High-resolution mass spectra (HRMS) were performed with a Waters GCT Premier spectrometer for desorption chemical ionization (DCI/ CH_4), with a Waters Xevo G2 QToF spectrometer for electrospray ionization (ESI), and with a Waters MALDI micro MX spectrometer for matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) (matrix: *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile DTCB; $\lambda = 337$ nm).

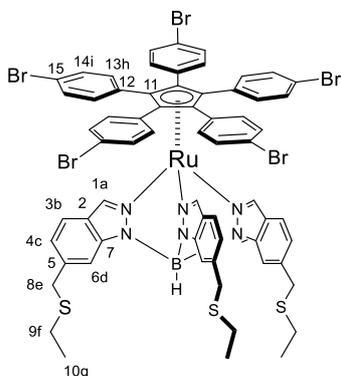
Melting points were measured with a Krüss M5000 melting-point apparatus or with a Kofler hot bench and are uncorrected.

UV/Vis spectra were recorded with a Shimadzu UV-26000 spectrometer (sh = shoulder, ε [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$] is reported in parentheses).

Cyclic voltammograms were obtained with an Autolab system (PGSTAT100) in CH_2Cl_2 (0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 = \text{TBAPF}_6$, as the supporting electrolyte) at 25 °C. A three-electrode cell was used comprised of a 1 mm platinum disk working electrode, a platinum wire auxiliary electrode, and an aqueous SCE reference electrode.

2. Synthèse des molécules

(2) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(*p*-bromophenyl)cyclopentadienyl hydrotris[6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl]borate ruthenium (II)



$C_{65}H_{54}BBr_5N_6RuS_3$, 1526.76 g.mol⁻¹

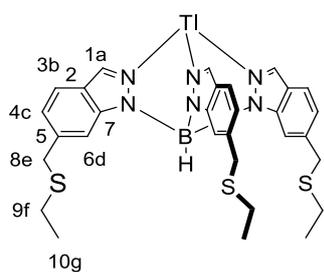
In a dry tube designed for microwave irradiation under argon, compound **5.TI** (160 mg, 0.20 mmol, 2.0 equiv.) and bromo η^5 -1,2,3,4,5-penta-(4-bromophenyl) cyclopentadienyl dicarbonyl ruthenium (II) **4** (110 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) were introduced followed by degassed anhydrous acetonitrile (4 mL). The tube was sealed and the reaction mixture was heated under microwave irradiation at 100 °C for 3 × 10 min. A pressure of 5 bar was achieved due to the CO evolution and this pressure was released between heating cycles.

The completion of the reaction was monitored by TLC. The resulting mixture was diluted with CH₂Cl₂ and filtered through a pad of silica gel. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane gradient from 0:100 up to 30:70) to afford compound **2** (128 mg, 0.08 mmol, 82 %) as an orange solid.

$R_f = 0.3$ (CH₂Cl₂/cyclohexane 30:70) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 7.88$ (br s., 3H, H_d), 7.80 (d, ⁴*J* = 0.5 Hz, 3H, H_a), 7.35 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 0.5 Hz, 3H, H_c), 7.21 (m, 20H, H_h and H_i), 7.04 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 3H, H_b), 3.90 (s, 6H, H_e), 2.46 (q, ³*J* = 7.4 Hz, 6H, H_f), 1.27 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 143.6$ (C₂), 140.2 (C₁), 137.8 (C₅), 135.1 (C₁₃), 132.1 (C₁₂), 130.7 (C₁₄), 122.3 (C₄), 122.0 (C₁₅), 121.9 (C₇), 120.0 (C₃), 110.9 (C₆), 87.1 (C₁₁), 37.4 (C₈), 25.3 (C₉), 14.3 (C₁₀) ppm. **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 298 (26800), 312 nm (25600 mol⁻¹dm³cm⁻¹). **HRMS** (ESI+): calcd. for C₆₅H₅₄BBr₅N₆RuS₃ [M]⁺:1528.8674, found 1528.8652. The data match those reported in the literature.¹

¹ A. M. Sirven, R. Stefak, G. Rapenne, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, *21*, 5-8.

(5.Tl) Thallium hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate



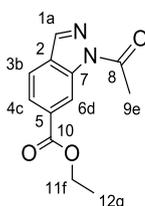
$C_{30}H_{34}BN_6S_3Tl$, 790.01 g.mol⁻¹

6-[(Ethylsulfanyl)methyl]-1*H*-indazole **10** (530 mg, 2.76 mmol, 3.0 equiv.), KBH_4 (61 mg, 1.11 mmol, 1.2 equiv.) and Tl_2SO_4 (285 mg, 0.565 mmol, 0.6 equiv.) were successively placed in a dry Young-type Schlenk tube. The mixture was stirred at 140 °C for 1 h under an argon stream in an open system, and the Schlenk tube was then sealed and heated for 2 h at 180 °C. The mixture was cooled to room temperature.

The Schlenk tube was connected to an argon line, and the internal pressure, which had been raised by the evolution of hydrogen gas, was carefully released. Subsequent heating of the closed system during 3 h at 180 °C followed by cooling to room temperature yielded a white solid. Chloroform (10 mL) was added and the resulting suspension was transferred to a conical centrifuge tube. After centrifugation at 3000 rpm for 30 min, the supernatant (8 mL) was separated and 8 mL of chloroform were added. The operation was repeated three times. The combined supernatants were evaporated to dryness. The residue was solubilized in a minimum amount of CH_2Cl_2 , and MeOH was then added (v/v = 1:1). The thallium salt **5.Tl** crystallized by slow evaporation to give white crystals (392 mg, 0.496 mmol) in 54 % yield.

¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 8.05 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 3H, H_a), 8.01 (m, 3H, H_d), 7.62 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 3H, H_b), 7.11 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 3H, H_c), 3.93 (s, 6H, H_e), 2.46 (q, ³*J* = 7.4 Hz, 6H, H_f), 1.25 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 144.9 (C²), 137.6 (C⁵), 133.5 (C¹), 122.7 (C⁷), 122.5 (C⁴), 121.0 (C³), 112.4 (C⁶), 37.0 (C⁸), 25.7 (C⁹), 14.7 (C¹⁰) ppm. **HRMS** (ESI-): calcd. for $C_{30}H_{34}BN_6S_3 [M-Tl]^-$: 584.2136, found 584.2136.

(7) Ethyl 1-acetyl-1*H*-indazole-6-carboxylate



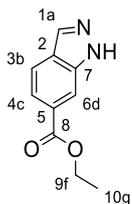
$C_{12}H_{12}N_2O_3$, 232.24 g.mol⁻¹

A dry three-necked round-bottomed flask was successively charged with ethyl 3-amino-4-methylbenzoate **6** (2.0 g, 11.2 mmol, 1.0 equiv.), anhydrous toluene (50 mL), potassium acetate (1.1 g, 12.3 mmol, 1.1 equiv.) and acetic anhydride (3.8 mL, 40.5 mmol, 3.6 equiv.). Isoamyl nitrite (3.0 mL, 22.3 mmol, 2.0 equiv.) was then added dropwise over 15 min. The resulting gelatinous mixture was stirred and heated at reflux for 16 h with a 15 % NaOH trap. The completion of the reaction was monitored by TLC. The solution was

then evaporated to dryness to give an orange-brownish solid. The crude product was dissolved in 50 mL of CH₂Cl₂, filtered through a pad of silica gel and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/pentane gradient from 30:70 up to 70:30) to give compound **7** (2.1 g, 9.2 mmol) as an orange solid in 82 % yield.

R_f = 0.6 (ethyl acetate/cyclohexane, 30:70) **m.p.** 95 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.07 (m, 1H, H_d), 8.15 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, H_a), 8.02 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1H, H_c), 7.75 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, H_b), 4.43 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, H_f), 2.80 (s, 3H, H_e), 1.43 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 171.0 (C⁸), 166.3 (C¹⁰), 139.4 (C¹), 138.8 (C²), 131.5 (C⁵), 129.0 (C⁷), 125.5 (C³), 120.7 (C⁴), 117.2 (C⁶), 61.6 (C¹¹), 23.1 (C⁹), 14.5 (C¹²) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1715 (C=O) cm⁻¹. **HRMS** (DCI/CH₄): calcd. for C₁₂H₁₃N₂O₃ [MH]⁺:233.0926, found 233.0935.

(8) Ethyl 1*H*-indazole-6-carboxylate



C₁₀H₁₀N₂O₂, 190.20 g.mol⁻¹

In a dry Schlenk tube under argon were successively added ethyl 1-acetyl-1*H*-indazole-6-carboxylate **7** (150 mg, 0.65 mmol, 1.0 equiv.), trichloroindigane InCl₃ (157 mg, 0.71 mmol, 1.1 equiv.) and anhydrous 1,2-dichloroethane (2 mL). Ethanethiol (60 μL, 0.78 mmol, 1.2 equiv.) and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) (353 μL, 1.94 mmol, 3.0 equiv.) were then successively added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 16 h. The completion of the reaction was monitored by TLC and the reaction medium was then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), transferred to a separatory funnel and water (3 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was then extracted with CH₂Cl₂ (3 × 5 mL). The combined organic layers were dried with anhydrous MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/cyclohexane 1:1) to afford compound **8** (118 mg, 0.62 mmol) as a white solid in 96 % yield.

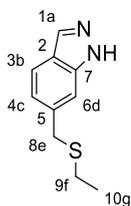
R_f = 0.32 (ethyl acetate/cyclohexane 30:70) **m.p.** 125 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 10.25 (br. s, 1H, NH), 8.28 (d, ⁴*J* = 1.0 Hz, 1H, H_d), 8.15 (d, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, H_a), 7.88 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H, H_c), 7.81 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1H, H_b), 4.44 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, H_f), 1.44 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (63 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 166.8 (C₈), 139.5 (C₇), 135.0 (C₁), 129.0 (C₅), 125.7(C₂), 121.6 (C₄), 120.7 (C₃),

112.1 (C₆), 61.3 (C₉), 14.4 (C₁₀) ppm. **IR** (ATR): $\tilde{\nu} = 3317$ (N–H), 1688 (C=O) cm⁻¹. The data match those reported in the literature.¹

General procedure for the optimisation of the one-pot In(III)-mediated “N-deprotection/reductive sulfidation” sequence

In a dry Schlenk tube under argon were successively added ethyl 1-acetyl-1*H*-indazole-6-carboxylate **7** (150 mg, 0.65 mmol, 1.0 equiv.), triiodoindigane InI₃ and anhydrous 1,2-dichloroethane (2 mL). Ethanethiol and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) were then added and the reaction mixture was heated at 60 °C during 20 h. The reaction medium was allowed to cool down and was evaporated to dryness. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), transferred to a separatory funnel and water (3 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was then extracted with CH₂Cl₂ (3 × 5 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄, filtered and concentrated. The crude product was analysed by ¹H NMR. If required, column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/cyclohexane mixtures as eluent) was performed to isolate the desired product **10** and potentially by-products such as compounds **8**, **13** and **14**.

(10) 6-[(Ethylsulfanyl)methyl]-1*H*-indazole



C₁₀H₁₂N₂S, 192.28 g.mol⁻¹

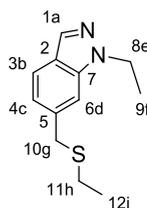
Optimised procedure: In a dry Schlenk tube under argon were successively added ethyl 1-acetyl-1*H*-indazole-6-carboxylate **7** (150 mg, 0.65 mmol, 1.0 equiv.), triiodoindigane InI₃ (352 mg, 0.71 mmol, 1.1 equiv.) and anhydrous 1,2-dichloroethane (2 mL). Ethanethiol (0.2 mL, 2.6 mmol, 4.0 equiv.) and 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) (0.7 mL, 3.9 mmol, 6.0 equiv.) were then added and the reaction mixture was heated at 60 °C during 16 h. The completion of the reaction was monitored by TLC and the reaction medium was evaporated to dryness. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), transferred to a separatory funnel and water (3 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was then extracted with CH₂Cl₂ (3 × 5 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄, filtered and concentrated. The product was purified by column chromatography (SiO₂, ethyl acetate/cyclohexane 20:80) to yield compound **10** (107 mg, 0.56 mmol, 86 %) as a white solid.

R_f = 0.3 (ethyl acetate/cyclohexane 30:70) **m.p.** 66–67 °C. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 10.09$ (br. s, 1H, NH), 8.05 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, H_a), 7.71 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.9

¹ A. M. Sirven, R. Stefak, G. Rapenne, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, *21*, 5-8.

Hz, 1H, H_b), 7.44 (m, 1H, H_d), 7.18 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, H_c), 3.87 (s, 2H, H_e), 2.46 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, H_f), 1.25 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, H_g) ppm. ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 140.4 (C²), 138.0 (C¹), 134.4 (C⁵), 122.7 (C⁷), 122.4 (C⁴), 120.8 (C³), 109.6 (C⁶), 36.3 (C⁸), 25.4 (C⁹), 14.3 (C¹⁰) ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3183 (N–H) cm⁻¹. HRMS (DCI/CH₄): calcd. for C₁₀H₁₃N₂S [MH]⁺:193.0799, found 193.0799. The data match those reported in the literature.¹

(13) 1-Ethyl-6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazole

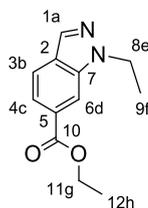


C₁₂H₁₆N₂S, 220.33 g.mol⁻¹

By-product **13** was isolated after column chromatography as a white solid.

R_f = 0.28 (ethyl acetate/cyclohexane 30:70) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.95 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, H_a), 7.67 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, H_b), 7.34 (br. s, 1H, H_d), 7.14 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, H_c), 4.43 (q, ³J = 7.3 Hz, 2H, H_e), 3.88 (s, 2H, H_g), 2.48 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, H_h), 1.52 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, H_f), 1.26 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, H_i) ppm. HRMS (DCI/CH₄): calcd. for C₁₂H₁₇N₂S [MH]⁺:221.1112, found 221.1104.

(14) Ethyl-1-ethylindazole-6-carboxylate



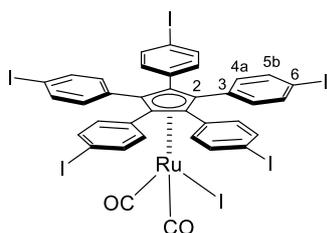
C₁₂H₁₄N₂O₂, 218.25 g.mol⁻¹

By-product **14** was isolated after column chromatography as a white solid.

R_f = 0.36 (ethyl acetate/cyclohexane 30:70) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.20 (m, 1H, H_d), 8.05 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, H_a), 7.82 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, H_c), 7.77 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, H_b), 4.52 (q, ³J = 7.3 Hz, 2H, H_e), 4.45 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, H_g), 1.56 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, H_f), 1.45 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, H_h) ppm. ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 167.1 (C₁₀), 138.6 (C₇), 132.9 (C₁), 128.3 (C₅), 126.7 (C₂), 121.4 (C₃ and C₄), 111.5 (C₆), 61.4 (C₁₁), 44.1 (C₈), 15.2 (C₉), 14.6 (C₁₂) ppm. HRMS (DCI/CH₄): calcd. for C₁₂H₁₅N₂O₂ [MH]⁺:219.1139, found 219.1134.

¹ A. M. Sirven, R. Stefak, G. Rapenne, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, *21*, 5-8.

(15) Iodo η^5 -1,2,3,4,5-penta-(*p*-iodophenyl)cyclopentadienyl dicarbonyl ruthenium (II)

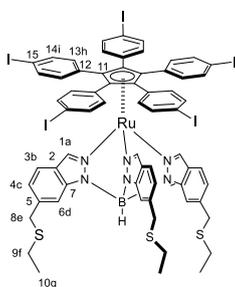


$C_{37}H_{20}I_6O_2Ru$, 1359.06 g.mol⁻¹

In a dry Schlenk tube were successively added a magnetic stir bar, NaI (700 mg, 4.67 mmol, 10 equiv.), bromo η^5 -1,2,3,4,5-penta-(4-bromophenyl)cyclopentadienyl dicarbonyl ruthenium (II) **4** (500 mg, 0.46 mmol, 1.0 equiv.) and CuI (44 mg, 0.23 mmol, 0.5 equiv.). It was briefly evacuated and backfilled with argon. Degassed dry dioxane (3 mL) and (\pm)-*trans*-*N,N'*-dimethyl-1,2-cyclohexanediamine (75 μ L, 0.48 mmol, 1.02 equiv.) were then added under argon. The reaction mixture was heated at 110 °C for 36 h in the dark. It was then allowed to cool down to room temperature, filtered through a celite pad (using CH₂Cl₂) and the solvent was removed under vacuum. The crude mixture was quickly purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) to collect all the fractions containing iodinated compounds. After evaporation of the solvents, the mixture of iodinated compounds was reengaged under the same conditions as above. After 36 h at 110 °C, the reaction mixture was filtered through a celite pad (using CH₂Cl₂) and the solvent was removed under vacuum. The crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 10:90) to yield the iodinated compound **15** as a yellow/orange solid (521.8 mg, 0.38 mmol, 83%).

$R_f = 0.44$ (CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 7.50$ (d, ³*J* = 8.7 Hz, 10H, H_b), 6.77 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 10H, H_a) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 196.1$ (C¹), 137.8 (C⁵), 134.5 (C⁴), 128.9 (C³), 105.9 (C²), 95.6 (C⁶) ppm. **MS** (DCI/CH₄): *m/z*: 1303.05 [M+H-2CO]⁺ The data match those reported in the literature.²

(18) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(*p*-iodophenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-(ethylsulfanyl)methyl}indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



$C_{65}H_{54}BI_5N_6RuS_3$, 1761.77 g.mol⁻¹

Conditions A (via ligand exchange on complex **17**)

In a dry tube designed for microwave irradiation and under argon, compound **5.TI** (160 mg, 0.20 mmol, 2.0 equiv.), iodo η^5 -1,2,3,4,5-penta-(4-iodophenyl)cyclopentadienyl dicarbonyl ruthenium (II) **17** (140 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) were introduced followed by degassed anhydrous acetonitrile (4 mL). The tube was sealed and the reaction

² A. Carella, J.-P. Launay, R. Poteau, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8147-815.

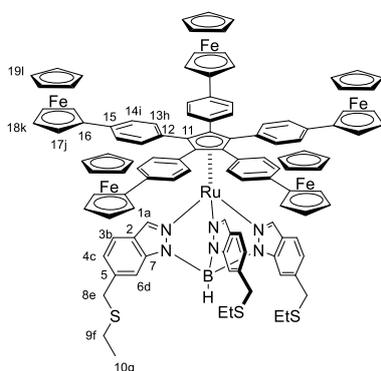
mixture was heated under microwave irradiation at 100 °C for 3 × 10 min. A pressure of 5 bar was achieved due to the CO evolution and this pressure was released between heating cycles. The completion of the reaction was monitored by TLC. The resulting mixture was diluted with CH₂Cl₂ and filtered through a pad of silica gel. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 50:50) to afford compound **18** (94.7 mg, 0.05 mmol, 52 %) as an orange solid.

Conditions B (via Br/I exchange on complex **2**)

In a dry Schlenk tube were successively added a magnetic stir bar, NaI (99.8 mg, 0.66 mmol, 10 equiv.), complex **2** (100 mg, 65 μmol, 1.0 equiv.) and CuI (6.2 mg, 33 μmol, 0.5 equiv.). It was briefly evacuated and backfilled with argon. Degassed dry dioxane (390 μL) and (±)-*trans*-*N,N'*-dimethyl-1,2-cyclohexanediamine (10 μL, 66 μmol, 1.0 equiv.) were then added under argon. The reaction mixture was heated at 110 °C for 36 h in the dark. The reaction mixture was then filtered through a celite pad (using CH₂Cl₂) and the solvent was removed under vacuum. The crude mixture was quickly purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) to collect all the fractions containing iodinated compounds. After evaporation of the solvents, the mixture of iodinated compounds was reengaged under the same conditions as above. After 36 h at 110 °C, the reaction mixture was filtered on a celite pad (using CH₂Cl₂) and the solvent was removed under vacuum. The crude mixture was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane gradient from 10:90 up to 50:50) to yield the iodinated compound **18** as an orange solid (51.3 mg, 29 μmol, 44 %).

R_f = 0.74 (CH₂Cl₂/cyclohexane 50:50) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.87 (br. s, 3H, H_d), 7.78 (d, ⁴*J* = 0.6 Hz, 3H, H_a), 7.39 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 10H, H_i), 7.35 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 3H, H_c), 7.08 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 10H, H_h), 7.04 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 3H, H_b), 3.90 (s, 6H, H_e), 2.46 (q, ³*J* = 7.4 Hz, 6H, H_f), 1.27 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 144.0 (C₂), 140.7 (C₁), 138.2 (C₅), 137.0 (C₁₃), 135.7 (C₁₄), 133.2 (C₁₂), 122.7 (C₄), 122.4 (C₇), 120.4 (C₃), 111.3 (C₆), 94.1 (C₁₅), 87.5 (C₁₁), 36.9 (C₈), 25.7 (C₉), 14.7 (C₁₀) ppm. **HRMS** (ESI⁺): calcd. for C₆₅H₅₄BI₅N₆RuS₃ [M]⁺: 1761.7955, found 1761.7992.

(19) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(ferrocenylphenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



$C_{115}H_{99}BF_5N_6RuS_3$, 2052.36

Conditions A (classical heating)

In a dry Schlenk tube under argon, penta-arylbromide **2** (26 mg, 17 μ mol, 1.0 equiv.), palladium(II) acetate (3.9 mg, 17 μ mol, 1.0 equiv.), K_3PO_4 (72 mg, 340 μ mol, 20 equiv.), ferroceneboronic acid (156 mg, 680 μ mol, 40 equiv.) and 2-dicyclohexylphosphino-2'-6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (14 mg, 34 μ mol, 2.0 equiv.) were successively introduced and degassed anhydrous toluene (1.5 mL) was added. The resulting suspension was stirred at 100 °C for 48 h and the

completion of the reaction was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a neutral alumina pad (using CH_2Cl_2) and the solvents evaporated in vacuo. The residue was purified by column chromatography (neutral alumina, CH_2Cl_2 /cyclohexane 30:70) followed (if required) by a precipitation in a heptane/MeOH mixture (1:1). Complex **19** was obtained as an orange-red solid (6 mg, 2.9 μ mol, 17 %).

Conditions B (microwave irradiation)

In a dry tube designed for microwave irradiation and under argon, pentaarylbromide **2** (50 mg, 33 μ mol, 1.0 equiv.), 1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane $PdCl_2(dppf) \cdot CH_2Cl_2$ (27 mg, 33 μ mol, 1.0 equiv.), sodium *tert*-butoxide (71 mg, 740 μ mol, 22.5 equiv.), ferroceneboronic acid (57 mg, 246 μ mol, 7.5 equiv.) were successively introduced and degassed anhydrous toluene (3.6 mL) was added. The tube was sealed and the reaction mixture was heated under microwave irradiation at 135 °C for 1 h (a pressure of 5 bar was achieved). The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a neutral alumina pad (using CH_2Cl_2) and the solvents evaporated in vacuo. The residue was purified by column chromatography (neutral alumina, CH_2Cl_2 /cyclohexane 30:70) followed (if required) by a precipitation in a heptane/MeOH mixture (1:1). Complex **19** was obtained as an orange-red solid (30 mg, 15 μ mol, 45 %).

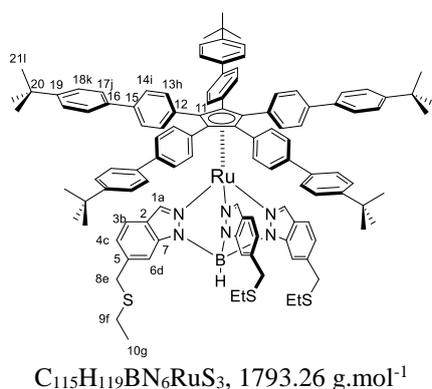
$R_f = 0.2$ (CH_2Cl_2 /cyclohexane 30:70). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 8.11$ (br. s, ~3H, H_a), 7.92 (br. s, 3H, H_d), 7.36 (m, 13H, H_b and H_h), 7.20 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 10H, H_i), 6.99 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 3H, H_c), 4.55 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 10H, H_j), 4.24 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 10H, H_k), 3.94 (s, 25H, H_l), 3.90 (s, 6H, H_e), 2.48 (q, $^3J = 7.3$ Hz,

6H, H_f), 1.28 (t, ³J = 7.3 Hz, 9H, H_g) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 144.1 (C²), 140.4 (C¹), 138.6 (C¹⁵), 137.6 (C⁵), 133.9 (C¹³), 132.4 (C¹²), 125.1 (C¹⁴), 122.6 (C⁷), 122.4 (C⁴), 120.4 (C³), 111.4 (C⁶), 87.8 (C¹¹), 84.7 (C¹⁶), 70.2 (C¹⁹), 69.6 (C¹⁷), 66.7 (C¹⁸), 36.9 (C⁸), 25.7 (C⁹), 14.8 (C¹⁰) ppm. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 292 (30300), 340 nm (16000 mol⁻¹dm³cm⁻¹). HRMS (ESI⁺): calcd. for C₁₁₅H₉₉BF₅N₆RuS₃ [M]⁺:2053.3108, found 2053.3103.

General procedure for the synthesis of gears **20**, **21** and **22** via Suzuki-Miyaura cross-couplings

In a dry Schlenk tube under argon, penta-arylbromide **2** (25 mg, 16 μmol, 1.0 equiv.), palladium(II) acetate (1.1 mg, 4.9 μmol, 0.3 equiv.), K₃PO₄ (35 mg, 170 μmol, 10.6 equiv.), the appropriate arylboronic acid (330 μmol, 20 equiv.) and 2-dicyclohexylphosphino-2'-6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (4 mg, 10 μmol, 0.6 equiv.) were successively introduced and degassed anhydrous toluene (2 mL) was added. The resulting suspension was stirred at 100 °C for 24 h and a second amount of palladium(II) acetate (1.1 mg, 4.9 μmol, 0.3 equiv.), K₃PO₄ (35 mg, 170 μmol, 10.6 equiv.), the appropriate arylboronic acid (330 μmol, 20 equiv.) and SPhos (4 mg, 10 μmol, 0.6 equiv.) were introduced. The reaction mixture was further stirred at 100 °C for 24 h and the completion of the reaction was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a celite pad (using CH₂Cl₂) and the solvents evaporated in vacuo. Purification by column chromatography yielded the corresponding product **20**, **21** or **22**.

(**20**) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(*p*-*tert*-butylphenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



4-*tert*-Butylphenylboronic acid (2 x 60 mg) was used as coupling partner. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ 70:30) followed by a precipitation in a CH₂Cl₂/CH₃OH mixture (1:1). Complex **20** (24 mg, 13 μmol, 82 %) was obtained as a yellow-orange solid.

R_f = 0.5 (cyclohexane/CH₂Cl₂ 50:50) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.03 (d, ³J = 0.8 Hz, 3H, H_a), 7.92 (br. s, 3H, H_d), 7.56 (d, ³J = 8.7 Hz, 10H, H_b), 7.47 (d, ³J = 8.8 Hz, 10H, H_j), 7.39 (d, ³J = 8.8 Hz, 10H, H_k), 7.34 (d, ³J = 8.7 Hz, 10H, H_i), 7.31 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 3H, H_b), 7.00 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 3H, H_c), 3.91 (s, 6H, H_e), 2.48 (q, ³J = 7.4 Hz, 6H, H_f),

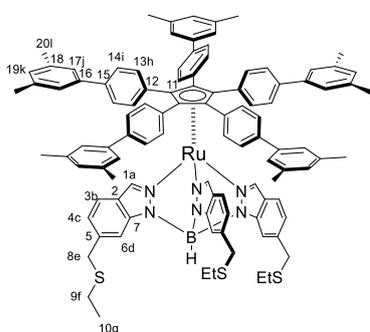
1.30 (s, 45H, H_i), 1.28 (t, ³J = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 150.9 (C¹⁹), 144.0 (C²), 140.9 (C¹), 139.8 (C¹⁵), 137.7 (C⁵), 137.6 (C¹⁶), 134.6 (C¹³), 133.3 (C¹²), 126.7 (C¹⁷), 126.1 (C¹⁸), 125.9 (C¹⁴), 122.6 (C⁷), 122.4 (C⁴), 120.4 (C³), 111.4 (C⁶), 88.3 (C¹¹), 36.9 (C⁸), 34.8 (C²⁰), 31.4 (C²¹), 25.7 (C⁹), 14.8 (C¹⁰) ppm. HRMS (MALDI): calcd. for C₁₁₅H₁₂₀BN₆RuS₃ [MH]⁺:1793.7913, found 1793.7889.

Crystal data: Crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained from the slow diffusion of methanol in a toluene solution of complex **20**.

Formula:	C ₁₁₅ H ₁₁₉ BN ₆ RuS ₃ ·2C ₇ H ₈	λMoKα (Å):	0.71073
Molecular weight:	1977.48	ρ _{calc} :	1.118 mg.m ⁻³
Crystal system:	Triclinic	Theta limits (deg)	2.933 to 26.373
Space group:	P-1	Number data	
a (Å):	17.6038(8)	with I > σ(I)	23944
b (Å):	18.0649(7)	R(F):	0.0694
c (Å):	19.7291(9)	Rw(F):	0.1912
V (Å ³):	5876,1(9)	GoF:	1.051
Z:	2	Temperature (K)	193(2)

CCDC Currently in progress.

(21) η⁵-1,2,3,4,5-Penta-(3,5-dimethylphenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



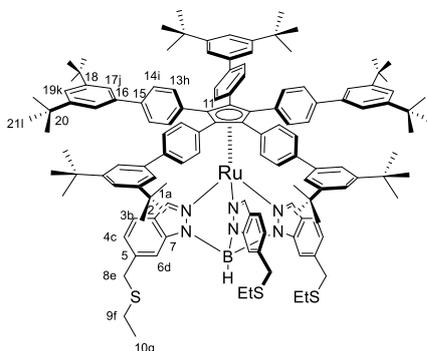
C₁₀₅H₉₉BN₆RuS₃, 1653.03 g.mol⁻¹

3,5-Dimethylphenylboronic acid (2 x 49 mg) was used as coupling partner. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ 0-50%) to yield complex **21** (14 mg, 9 μmol, 52 %) as a yellow-orange solid.

R_f = 0.5 (cyclohexane/CH₂Cl₂ 1:1) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.03 (br. s, ~3H, H_a), 7.92 (br. s, 3H, H_d), 7.56 (d, ³J = 8.5 Hz, 10H, H_h), 7.33 (d, ³J = 8.5 Hz,

10H, H_i), 7.32 (d, ³J = 8.4 Hz, 3H, H_b), 7.16 (s, 10H, H_j), 7.01 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 3H, H_c), 6.94 (s, 5H, H_k), 3.91 (s, 6H, H_e), 2.48 (q, ³J = 7.4 Hz, 6H, H_f), 2.30 (s, 30H, H_l), 1.28 (t, ³J = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 144.1 (C²), 141.0 (C¹), 140.4 (C¹⁶), 140.3 (C¹⁵), 138.7 (C¹⁸), 137.7 (C⁵), 134.6 (C¹³), 133.3 (C¹²), 129.3 (C¹⁹), 126.0 (C¹⁴), 125.0 (C¹⁷), 122.6 (C⁷), 122.4 (C⁴), 120.4 (C³), 111.4 (C⁶), 88.3 (C¹¹), 36.9 (C⁸), 25.7 (C⁹), 21.5 (C²⁰), 14.8 (C¹⁰) ppm. HRMS (MALDI): calcd. for C₁₀₅H₉₉BN₆RuS₃ [M]⁺:1653.6278, found 1653.6239.

(22) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



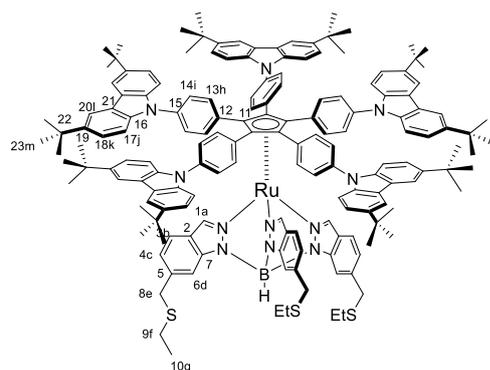
$C_{135}H_{159}BN_6RuS_3$, 2073.82 $g \cdot mol^{-1}$

3,5-Di-*tert*-butylphenylboronic acid (2 x 77 mg) was used as coupling partner. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 70:30) to yield complex **22** (22 mg, 11 μmol , 65 %) as a yellow-orange solid.

$R_f = 0.54$ (cyclohexane/ CH_2Cl_2 1:1) 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ C$): $\delta = 8.06$ (br. s, $\sim 3H$, H_a), 7.93 (br. s, 3H, H_d), 7.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 10H, H_h), 7.39 (m, 25H, H_i , H_j and H_k), 7.35 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H, H_b),

7.01 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 3H, H_c), 3.91 (s, 6H, H_e), 2.48 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, H_f), 1.32 (s, 90H, H_l), 1.29 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 9H, H_g) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ C$): $\delta = 151.7$ (C^{18}), 144.1 (C^2), 141.3 (C^{15}), 140.9 (C^1), 140.0 (C^{16}), 137.7 (C^5), 134.7 (C^{13}), 132.3 (C^{12}), 126.4 (C^{14}), 122.6 (C^7), 122.4 (C^4), 121.9 (C^{19}), 121.7 (C^{17}), 120.5 (C^3), 111.4 (C^6), 88.4 (C^{11}), 37.0 (C^8), 35.3 (C^{20}), 31.7 (C^{21}), 25.7 (C^9), 14.8 (C^{10}) ppm. HRMS (MALDI): calcd. for $C_{135}H_{160}BN_6RuS_3$ $[MH]^+$:2074.1047, found 2074.1011.

(24) η^5 -1,2,3,4,5-Penta- $\{p$ -(3,6-di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)phenyl}cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



$C_{165}H_{174}BN_{11}RuS_3$, 2519.34 $g \cdot mol^{-1}$

Conditions A (starting from penta-arylbromide **2**)

In a dry Schlenk tube under argon, penta-arylbromide **2** (25 mg, 16 μmol , 1.0 equiv.), 3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (46 mg, 160 μmol , 10 equiv.), CuI (3 mg, 16 μmol , 1.0 equiv.), K_3PO_4 (36.5 mg, 160 μmol , 10 equiv.) and (\pm)-*trans*-1,2-cyclohexanediamine (4 μL , 33 μmol , 2.0 equiv.) were successively introduced and degassed anhydrous dioxane (2 mL) was added. The

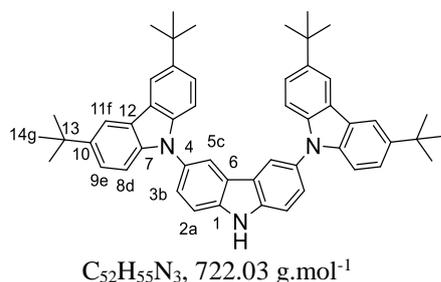
resulting suspension was stirred at 110 $^\circ C$ for 48 h in the dark and the completion of the reaction was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a celite pad (using CH_2Cl_2) and the solvents evaporated in vacuo. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 20:80) to afford compound **24** as an orange-red solid (8 mg, 3.2 μmol , 19 %).

Conditions B (starting from penta-aryliodide **18**)

In a dry Schlenk tube under argon, penta-aryliodide **18** (29 mg, 16 μmol , 1.0 equiv.), 3,6-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (46 mg, 160 μmol , 10 equiv.), CuI (3 mg, 16 μmol , 1.0 equiv.), K_3PO_4 (36.5 mg, 160 μmol , 10 equiv.) and (\pm)-*trans*-1,2-cyclohexanediamine (4 μL , 33 μmol , 2 equiv.) were successively introduced and degassed anhydrous dioxane (2 mL) was added. The resulting suspension was stirred at 110 $^\circ\text{C}$ for 48 h in the dark and the completion of the reaction was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a celite pad (using CH_2Cl_2) and the solvents evaporated in vacuo. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 20:80) to afford compound **24** as an orange-red solid (11.7 mg, 4.6 μmol , 28 %).

$R_f = 0.53$ (cyclohexane/ CH_2Cl_2 , 70:30) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 8.28$ (br. s, 3H, H_a), 8.12 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 10H, H_i), 7.96 (br. s, 3H, H_d), 7.84 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 10H, H_h), 7.48 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 3H, H_b), 7.44 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 10H, H_i), 7.37 (m, 20H, H_j and H_k), 7.09 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 3H, H_c), 3.92 (s, 6H, H_e), 2.47 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, H_f), 1.41 (s, 90H, H_m), 1.27 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 9H, H_g) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$): $\delta = 144.2$ (C^2), 143.5 (C^{19}), 140.5 (C^1), 139.3 (C^{16}), 138.1 (C^5), 137.8 (C^{15}), 135.3 (C^{13}), 133.2 (C^{12}), 125.8 (C^{14}), 124.1 (C^{18}), 123.8 (C^{21}), 122.7 (C^7), 122.7 (C^4), 120.5 (C^3), 116.7 (C^{20}), 111.5 (C^6), 109.6 (C^{17}), 87.8 (C^{11}), 36.9 (C^8), 35.0 (C^{22}), 32.1 (C^{23}), 25.7 (C^9), 14.8 (C^{10}) ppm. HRMS (MALDI): calcd. for $\text{C}_{165}\text{H}_{174}\text{BN}_{11}\text{RuS}_3$ $[\text{M}]^+$: 2519.2314, found 2519.2317.

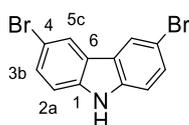
(26) 3,6-Bis[3',6'-di-(*tert*-butyl)carbazolo-9'-yl]-9*H*-carbazole



3,6-Bis[3',6'-di-(*tert*-butyl)carbazolo-9'-yl]-9-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-carbazole **29** (200 mg, 0.23 mmol, 1.0 equiv.) and KOH (26 mg, 0.46 mmol, 2.0 equiv.) were added to a mixture of dimethylsulfoxide (1.2 mL), tetrahydrofuran (2.4 mL) and water (0.4 mL). The resulting suspension was stirred at reflux under argon atmosphere for 25 min. After cooling to room temperature, 4 mL of a 10% HCl aqueous solution were added, followed by water (2 mL) and methanol (1 mL). The precipitate was collected by filtration and washed several times with water. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/diethylether 9:1) to give compound **26** (74.5 mg, 0.103 mmol, 45%) as a white solid.

$R_f = 0.5$ (cyclohexane/CH₂Cl₂ 50:50) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 8.50$ (br. s, 1H, NH), 8.21 (m, 6H, H_c and H_f), 7.69 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁵ $J = 0.8$ Hz, 2H, H_a), 7.61 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁴ $J = 2.0$ Hz, 2H, H_b), 7.48 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁴ $J = 2.0$ Hz, 4H, H_e), 7.34 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁵ $J = 0.7$ Hz, 4H, H_d), 1.48 (s, 36H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 143.0$ (C¹⁰), 140.6 (C⁷), 139.6 (C¹), 130.7 (C⁴), 126.2 (C³), 124.4 (C⁶), 124.0 (C⁹), 123.4 (C¹²), 119.7 (C⁵), 116.6 (C¹¹), 112.5 (C²), 109.6 (C⁸), 35.1 (C¹³), 32.1 (C¹⁴) ppm. **MS** (DCI/NH₃): m/z : 722.2 [M+H]⁺ The data match those reported in the literature.³

(27) 3,6-Dibromo-9H-carbazole

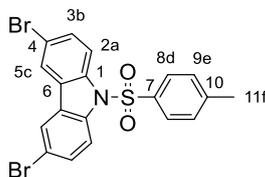


C₁₂H₇Br₂N, 325.00 g.mol⁻¹

In a dry Schlenk tube under argon, a solution of *N*-bromosuccinimide (4.4 g, 24.7 mmol, 2.1 equiv.) in dry DMF (14 mL) was slowly added at 0 °C to a solution of carbazole (2 g, 11.6 mmol, 1.0 equiv.) in dry DMF (14 mL). The reaction mixture was stirred at 0 °C for 2 h and was then poured into ice water (200mL). The product was collected by filtration to give 3,6-dibromo-9H-carbazole **27** (3.73 g, 11.5 mmol, 99%) as a white powder.

$R_f = 0.08$ (toluene/hexane 20:80) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 8.30$ (br. s, 1H, NH), 8.15 (dt, ⁴ $J = 2.0$ Hz, ⁵ $J = 0.6$ Hz, 2H, H_c), 7.54 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁴ $J = 2.0$ Hz, 2H, H_b), 7.38 (dd, ³ $J = 8.6$ Hz, ⁵ $J = 0.6$ Hz, 2H, H_a) ppm. The data match those reported in the literature.⁴

(28) 3,6-Dibromo-9-[(4-methylphenyl)sulfonyl]carbazole



C₁₉H₁₃Br₂NO₂S, 419.19 g.mol⁻¹

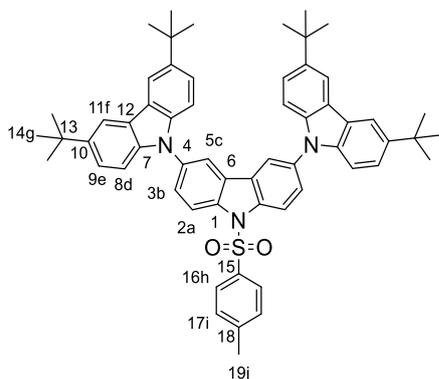
A solution of *p*-toluenesulfonylchloride (1.7 g, 8.91 mmol, 3.0 equiv.) in acetone (6 mL) was slowly added to a solution of 3,6-dibromo-9H-carbazole **27** (1 g, 2.98 mmol, 1.0 equiv.) and KOH (0.590 g, 8.91 mmol, 3.0 equiv.) in acetone (10 mL) under argon. The reaction mixture was refluxed for 15 min. After cooling to room temperature, acetone was removed under vacuum. CH₂Cl₂ (25 mL) was added and the organic phase was washed with ice water (3x25 mL), dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (SiO₂, toluene/hexane 20:80) yielded product **28** (1.05 g, 2.2 mmol, 74%) as a white solid.

³ P. Moonsin, N. Prachumrak, R. Rattanawan, T. Keawin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoasuk V. Promarak, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3382–3384.

⁴ P. P. Bag, D. Wang, Z. Chen, R. Cao, *Chem. Commun.*, **2006**, 52, 3669–3672.

$R_f = 0.2$ (toluene/hexane 20:80) $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 8.20$ (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 2H, H_a), 7.99 (dd, $^4J = 2.0$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 2H, H_c), 7.65 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_d), 7.62 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, H_b), 7.14 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_e), 2.30 (s, 3H, H_f) ppm. The data match those reported in the literature.⁵

(29) 3,6-Bis[3',6'-di-(*tert*-butyl)carbazol-9'-yl]-9-[(4-methylphenyl)sulfonyl]carbazole



$\text{C}_{59}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, 527.60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a dry Schlenk, a mixture of 3,6-dibromo-9-[(4-methylphenyl)sulfonyl]carbazole **28** (500 mg, 1.04 mmol, 1.0 equiv.), 3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole (1.75 g, 6.26 mmol, 6.0 equiv.), K_3PO_4 (2.31 g, 10.89 mmol, 10.5 equiv.) and CuI (44 mg, 0.23 mmol, 0.2 equiv.) in dry toluene (15 mL) was degassed for 5 min. (\pm)-*Trans*-1,2-diaminocyclohexane (50 μl , 0.42 mmol, 0.4 equiv.) was then added and the reaction mixture was heated at 110 °C for 48 h (the completion

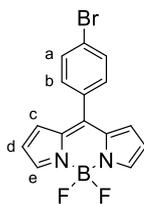
of the reaction was monitored by TLC). The solvent was removed under vacuum. CH_2Cl_2 (25 mL) was added and the resulting organic phase was washed with water (25 mL). The aqueous phase was then extracted with dichloromethane (2 x 25 mL) and the combined organic phases were washed with brine (25 mL), dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated to dryness. Purification by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/diethylether 95:5) followed by a precipitation with a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture afforded compound **29** as a white solid (527 mg, 0.60 mmol, 58%).

$R_f = 0.66$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 30:70); $R_f = 0.3$ (cyclohexane/ diethyl ether 95:5) $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 8.59$ (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 2H, H_a), 8.21 (dd, $^4J = 2.0$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 4H, H_f), 8.11 (dd, $^4J = 2.2$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 2H, H_c), 7.93 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H_h), 7.77 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, H_b), 7.47 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 4H, H_e), 7.36 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 4H, H_d), 7.32 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, H_i), 2.39 (s, 3H, H_j), 1.45 (s, 36H, H_g) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 146.3$ (C^{18}), 143.5 (C^{10}), 139.9 (C^7), 137.8 (C^1), 135.2 (C^{15}), 134.9 (C^4), 130.7 (C^{17}), 127.6 (C^6), 127.1 (C^3), 127.1 (C^{16}), 124.1 (C^9), 123.7 (C^{12}), 118.9 (C^5), 116.7 (C^2), 116.7 (C^{11}), 109.4 (C^8), 35.0 (C^{13}), 32.1 (C^{14}), 21.8 (C^{19}) ppm. The data match those reported in the literature.⁶

⁵ S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nature Materials*, **2015**, *14*, 330–336.

⁶ P. Moonsin, N. Prachumrak, R. Rattanawan, T. Keawin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoadsuk V. Promarak, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3382–3384.

(31) 8-(*p*-Bromophenyl)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene



$C_{15}H_{10}BBrF_2N_2$, 346.97 g.mol⁻¹

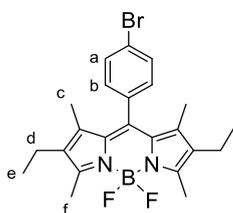
In a round-bottom flask, to a degassed solution of 4-bromobenzaldehyde (4.6 g, 25.8 mmol, 1.0 equiv.) in freshly distilled pyrrole (8.8 mL, 125 mmol, 5.0 equiv.) was added trifluoroacetic acid (190 μ L, 2.4 mmol, 0.1 equiv.) under argon atmosphere in the dark at room temperature for 30 min. The reaction was then quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (40 mL) and CH₂Cl₂ (100 mL) was added. After separation, the aqueous phase was further extracted with CH₂Cl₂ (2x100 mL). The combined organic phases were washed with water (100 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated. The excess of pyrrole was removed by distillation. The crude product was then purified by column chromatography (hexanes/ethyl acetate/Et₃N 90:10:0.5) to afford 5-(4-bromophenyl)dipyrromethane **30** (3.75 g, 12.5 mmol, 48%) as a slightly yellow powder.

5-(4-Bromophenyl)dipyrromethane **30** (301 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv.) and DDQ (227 mg, 1.0 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous CH₂Cl₂ (22 mL) in a round-bottom flask under argon. BF₃·OEt₂ (5.2 mL, 42.1 mmol, 42 equiv.) was then added to this solution, and followed after 10 min by Et₃N (4.8 mL, 34.1 mmol, 34 equiv.). The reaction mixture was heated at reflux for 30 min. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ (13 mL) and washed with water (25 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, hexane/ethyl acetate 90:10) to afford compound **31** (167 mg, 0.48 mmol, 48%) as a green solid.

$R_f = 0.48$ (hexane/ethyl acetate 80:20) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 7.97$ (br. s, 2H, H_e), 7.70 (d, ³ $J = 8.4$ Hz, 2H, H_a), 7.46 (d, ³ $J = 8.4$ Hz, 2H, H_b), 6.92 (d, ³ $J = 4.1$ Hz, 2H, H_c), 6.57 (d, ³ $J = 4.1$ Hz, 2H, H_d) ppm. The data match those reported in the literature.⁷

⁷ E. Xochitiotzi-Flores, A. A. Islas-Mejía, H. García-Ortega, M. Romero-Ávila, J. M. Mendez-Stivalet, M.-D.-P. Carreón-Castro, R. Santillan, M. Maldonado-Domínguez, R. Arcos-Ramos, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 805, 148-157.

(33) 2,6-Diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-(*p*-bromophenyl)-4-bora-3a,4a-diazas-indacene

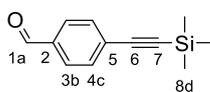


$C_{23}H_{26}BBrF_2$, 459.19 $g \cdot mol^{-1}$

In a dry round-bottom flask under argon, 3-ethyl-2,4-dimethyl-1*H*-pyrrole (150 μ L, 1.1 mmol, 2.0 equiv.) and 4-bromobenzaldehyde (102.8 mg, 555 μ mol, 1.0 equiv.) were introduced in CH_2Cl_2 (45 mL), followed by a drop of trifluoroacetic acid. The reaction was stirred at room temperature until TLC showed complete consumption of the aldehyde. DDQ (126 mg, 555 μ mol, 1.0 equiv.) was then added in small portions, and the reaction was stirred at room temperature overnight. *N,N*-Diisopropylethylamine (1 mL, 6.4 mmol, 11.5 equiv.) and $BF_3 \cdot Et_2O$ (1.1 mL, 9.1 mmol, 16.4 equiv.) were successively added, and the reaction was stirred at room temperature for 6 h. The reaction mixture was finally washed with water (3×10 mL) and brine (3×10 mL). The organic phase was dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed to yield a black/dark-purple residue with a green tint. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , toluene) to afford compound **33** (149.3 mg, 325 μ mol, 58%) as a dark red/purple solid.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 $^\circ C$): δ = 7.64 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_a), 7.19 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_b), 2.53 (s, 6H, H_f), 2.31 (q, 3J = 7.6 Hz, 4H, H_d), 1.32 (s, 6H, H_c), 0.99 (t, 3J = 7.6 Hz, 6H, H_e) ppm. The data match those reported in the literature.⁸

(35) 4-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyde



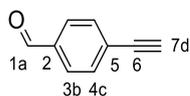
$C_{12}H_{14}SiO$, 202.33 $g \cdot mol^{-1}$

In a dry Schlenk tube under argon, 4-bromobenzaldehyde (3.5 g, 19 mmol, 1.0 equiv.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (80 mg, 0.11 mmol, 0.6 mol%) and CuI (11 mg, 0.06 mmol, 0.3 mol%) were successively introduced, followed by NEt_3 (10 mL), THF (10 mL) and ethynyltrimethylsilane (3.24 mL, 22.8 mmol, 1.2 equiv.). The system was then degassed and heated overnight at 45 $^\circ C$. After evaporation, the residue was adsorbed onto silica and purified by column chromatography (SiO_2 , heptane/ CH_2Cl_2 2:1) to afford the desired product **35** (3.7 g, 18.3 mmol, 97%) as a white powder.

⁸ A. C. Benniston, G. Copley, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2705-2713.

$R_f = 0.4$ (heptane/ CH_2Cl_2 2:1). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 10.00$ (s, 1H, H_a), 7.81 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_c), 7.60 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_b), 0.26 (s, 9H, H_d) ppm. The data match those reported in the literature.⁹

(36) 4-Ethynylbenzaldehyde



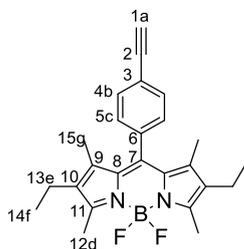
$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}$, 130.15 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyde **29** (1 g, 4.94 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in MeOH (7 mL) and K_2CO_3 (67 mg, 0.48 mmol, 0.1 equiv.) was added. The resulting mixture was stirred for 2 h at room temperature. The solvent was then removed, water (10 mL)

was added and the product was extracted with chloroform (3x20 mL). The organic layers were washed with water, brine and dried over MgSO_4 . After filtration and evaporation, 4-ethynylbenzaldehyde **36** (449 mg, 3.45 mmol, 70%) was obtained as a pale yellow solid.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 10.01$ (s, 1H, H_a), 7.84 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, H_c), 7.66 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, H_b), 3.36 (s, 1H, H_d) ppm. The data match those reported in the literature.¹⁰

(37) 2,6-Diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-(4-ethynylphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene



$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_2$, 478.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In a dry round-bottom flask under argon, 3-ethyl-2,4-dimethyl-1*H*-pyrrole (840 μL , 6.2 mmol, 2.0 equiv.) and 4-ethynylbenzaldehyde (400 mg, 3.07 mmol, 1.0 equiv.) were introduced in CH_2Cl_2 (100 mL), followed by trifluoroacetic acid (22 μL , 0.3 mmol, 0.1 equiv.). The reaction was stirred at room temperature until TLC showed complete consumption of the aldehyde. DDQ (676 mg, 2.98 mmol, 1.0

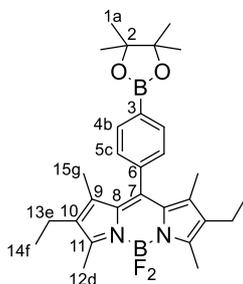
equiv.) was then added in small portions, and the reaction was stirred at room temperature for 30 min. Triethylamine (9 mL, 64.8 mmol, 21 equiv.) was introduced and $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ was then added dropwise until green reflects appeared in the solution (added volume: 6.5 mL i.e. 51.7 mmol, 16.8 equiv.). The reaction mixture was finally washed with water (3 \times 500 mL) and brine (500 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed to yield a dark oil. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 /cyclohexane 1:1) to afford compound **37** (478.5 mg, 1.2 mmol, 39%) as a dark red solid.

⁹ S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8551–8553.

¹⁰ M. Korzec, S. Kotowicz, K. Łaba, M. Łapkowski, J. G. Małecki, K. Smolarek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 1756–1760.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.63 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, H_b), 7.28 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, H_c), 3.19 (s, 1H, H_a), 2.54 (s, 6H, H_d), 2.31 (q, ³*J* = 7.6 Hz, 4H, H_e), 1.31 (s, 6H, H_g), 0.99 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 6H, H_f) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 154.2 (C¹¹), 139.1 (C⁷), 138.3 (C⁹), 136.5 (C⁶), 133.1 (C¹⁰), 132.9 (C⁴), 130.6 (C⁸), 128.6 (C⁵), 122.8 (C³), 83.1 (C²), 78.6 (C¹), 17.2 (C¹³), 14.7 (C¹⁴), 12.6 (t, *J* (¹³C-¹⁹F) = 2.3 Hz, C¹²), 12.0 (C¹⁵) ppm. **¹⁹F NMR** (282 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -145.7 (q, *J* (¹¹B-¹⁹F) = 33.1 Hz) ppm. **¹¹B NMR** (96 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 30.7, 0.8 (t, *J* (¹¹B-¹⁹F) = 33.1 Hz) ppm. The data match those reported in the literature.¹¹

(38) 2,6-Diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene



C₂₉H₃₈B₂F₂N₂O₂, 506.25 g.mol⁻¹

To a solution of 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (1 g, 4.31 mmol, 1.0 equiv.) and 3-ethyl-2,4-dimethyl-1*H*-pyrrole (1.2 mL, 8.89 mmol, 2.0 equiv.) in CH₂Cl₂ (360 mL) under argon, trifluoroacetic acid (30 μ L, 0.404 mmol, 0.1 equiv.) was added. After 3 h at room temperature in the dark, DDQ (0.98 g, 4.31 mmol, 1.0 equiv.) was added. The solution immediately turned dark purple and was stirred for an additional 30 min at room temperature. Triethylamine (13 mL, 93.5 mmol, 21 equiv.)

was introduced and BF₃·OEt₂ was then added dropwise until green reflects appeared in the solution (added volume: 9 mL, *i.e.* 71.7 mmol, 16.6 equiv.). The resulting mixture was washed with water (3 x 500 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and evaporated to afford a dark oil. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) to afford compound **38** (1.13 g, 2.23 mmol, 52 %) as a reddish solid.

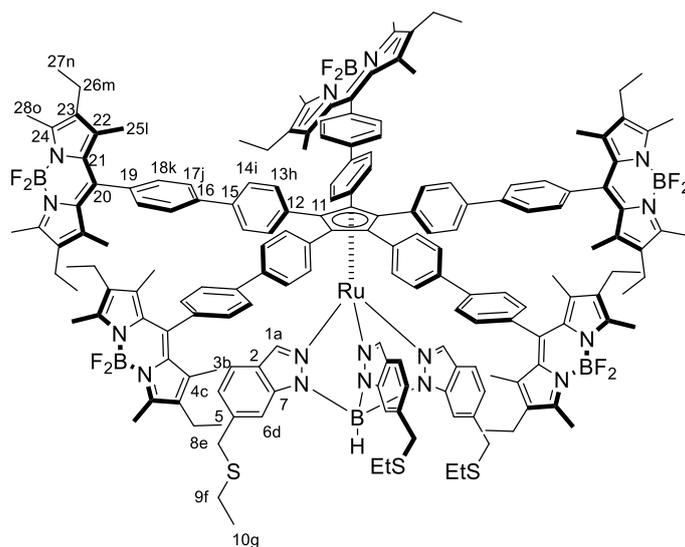
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.88 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, H_b), 7.31 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, H_c), 2.49 (s, 6H, H_d), 2.32 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 4H, H_e), 1.38 (s, 12H, H_a), 1.27 (s, 6H, H_g), 0.99 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 6H, H_f) ppm. The data match those reported in the literature.¹² **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 154.0 (C¹¹), 140.7 (C⁷), 139.0 (C⁹), 138.9 (C⁶), 135.6 (C⁴), 133.3 (C¹⁰), 130.9 (C³ and C⁸), 128.1 (C⁵), 84.5 (C²), 25.2 (C¹), 17.4 (C¹³), 14.8 (C¹⁴), 12.7 (t, *J* (¹³C-¹⁹F) = 2.3 Hz, C¹²), 12.0 (C¹⁵) ppm. **¹⁹F NMR** (282 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -145.7 (q, *J* (¹¹B-¹⁹F) = 33.3 Hz) ppm. **¹¹B NMR** (96 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ =

¹¹ N. W. Smith, A. Alonso, C. M. Brown, S. V. Dzyuba, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2010**, 391, 1455-1458.

¹² M. Koepf, A. Trabolsi, M. Elhabiri, J. A. Wytko, D. Paul, A. M. Albrecht-Gary, J. Weiss, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1279-1282.

30.7, 0.8 (t, J (^{11}B - ^{19}F) = 33.3 Hz) ppm. **HRMS** (ESI+): calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{MH}]^+$:507.3166, found 507.3168.

(40) η^5 -1,2,3,4,5-Penta- $\{p$ -[2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a,4a-diaza- s -indacen-8-yl]-4,4'-biphenyl}cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)

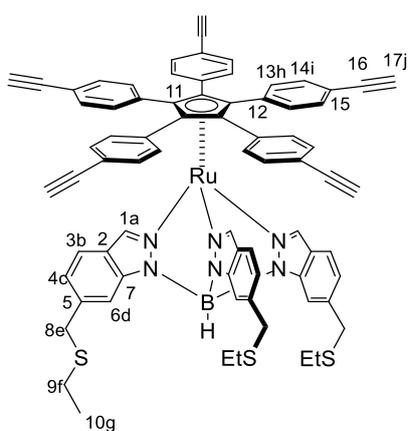


In a dry Schlenk tube under argon, penta-arylbromide **2** (50 mg, 33 μmol , 1.0 equiv.), palladium(II) acetate (2.5 mg, 11 μmol , 0.3 equiv.), K_3PO_4 (70 mg, 330 μmol , 10 equiv.), the arylboronic acid pinacol ester **38** (166 mg, 328 μmol , 10 equiv.) and 2-dicyclohexylphosphino-2'-6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (8 mg, 19.5 μmol , 0.6 equiv.) were successively introduced in a degassed mixture of toluene/ethanol/water 2:2:1 (10 mL). The resulting suspension was stirred at 100 $^\circ\text{C}$ for 48 h and the completion of the reaction was monitored by TLC. The reaction mixture was cooled to room temperature, filtered through a celite pad (using ethyl acetate) and the solvents evaporated in vacuo. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 0-5%) followed by precipitation in a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture (1:1) to afford **40** (35.7 mg, 11.8 μmol , 36%) as a red solid.

R_f = 0.58 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 95:5) ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 8.09 (s, 3H, H_a), 7.97 (br. s, 3H, H_d), 7.76-7.67 (m, 20H, H_h and H_j), 7.52 (d, 3J = 8.6 Hz, 10H, H_i), 7.39 (d, 3J = 8.4 Hz, 3H, H_b), 7.32 (d, 3J = 8.7 Hz, 10H, H_k), 7.06 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, 3H, H_c), 3.94 (s, 6H, H_e), 2.50 (q, 3J = 7.4 Hz, 6H, H_f), 2.47 (s, 30H, H_o), 2.29 (q, 3J = 7.5 Hz, 20H, H_m), 1.31 (s, 30H, H_l), 1.30 (t, 3J = 7.4 Hz, 9H, H_g), 0.96 (t, 3J = 7.5 Hz, 30H, H_n) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 154.1 (C^{24}), 144.2 (C^2), 141.1, (C^1), 140.8

(C¹⁶), 140.4 (C²⁰), 139.2 (C¹⁵), 138.9 (C²²), 138.0 (C⁵), 135.3 (C¹⁹), 134.9 (C¹³), 133.9 (C¹²), 133.3 (C²³), 131.0 (C²¹), 129.3 (C¹⁸), 127.6 (C¹⁷), 126.1 (C¹⁴), 122.6 (C⁴ and C⁷), 120.4 (C³), 111.5 (C⁶), 88.5 (C¹¹), 37.0 (C⁸), 25.8 (C⁹), 17.4 (C²⁶), 14.8 (C¹⁰ and C²⁷), 12.7 (t, J (¹³C-¹⁹F) = 2.3 Hz, C²⁸), 12.1 (C²⁵) ppm. **¹⁹F NMR** (282 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -145.7 (q, J (¹¹B-¹⁹F) = 33.3 Hz) ppm. **¹¹B NMR** (96 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.7 (t, J (¹¹B-¹⁹F) = 33.3 Hz) ppm. **UV/Vis** (C₆H₁₂): λ_{max} (ϵ) = 280 (9900), 528 nm (15000 mol⁻¹dm³cm⁻¹). **HRMS** (MALDI): calcd. for C₁₈₀H₁₈₄B₆F₁₀N₁₆RuS₃ [M]⁺:3024.3599, found 3024.3523.

(42) η^5 -1,2,3,4,5-Penta-(4-(ethynyl)phenyl)cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



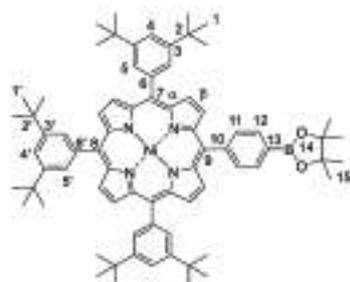
C₇₅H₅₉BN₆RuS₃, 1252.31 g.mol⁻¹

In a dry Schlenk tube under argon, penta-aryliodide **18** (20 mg, 11.4 μ mol, 1.0 equiv.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mg, 5.68 μ mol, 0.5 equiv.) and CuI (0.6 mg, 3.4 μ mol, 0.3 equiv.) were successively introduced and dry NEt₃ (2 mL) was added followed by ethynyltrimethylsilane (16.2 μ L, 0.114 mmol, 10 equiv.). The resulting mixture was degassed for 15 min and then heated for 24 h at 45 °C. After evaporation, the residue was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ 8:1) to afford molecular gear **41** (7 mg, 4.3 μ mol, 38%) as a yellow solid.

Compound **41** (5 mg, 3.1 μ mol, 1.0 equiv.) was then directly dissolved in a MeOH/CH₂Cl₂ (3:1) solution (8 mL) and K₂CO₃ (15 mg, 46.5 μ mol, 15 equiv.) was added. After stirring for 12 h at room temperature, the solution was quenched with H₂O and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were then washed with brine, dried on Na₂SO₄ and filtered. After evaporation, the residue was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ 4:1) in vacuum affording the molecular gear precursor **42** (3.9 mg, 3.1 μ mol, 99%) as a yellow solid.

R_f = 0.56 (CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) **¹H NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.88 (br. s, 3H, H_d), 7.83 (d, ⁴ J = 0.7 Hz, 3H, H_a), 7.34 (dd, ³ J = 8.4 Hz, ⁴ J = 0.5 Hz, 3H, H_c), 7.31 (d, ³ J = 8.5 Hz, 10H, H_i), 7.16 (d, ³ J = 8.5 Hz, 10H, H_h), 7.03 (dd, ³ J = 8.4 Hz, ⁴ J = 1.4 Hz, 3H, H_b), 3.90 (s, 6H, H_e), 3.10 (s, 6H, H_j) 2.47 (q, ³ J = 7.4 Hz, 6H, H_f), 1.27 (t, ³ J = 7.4 Hz, 9H, H_g) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (125 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 144.0 (C₂), 140.7 (C₁), 138.1 (C₅), 134.6 (C₁₂), 133.8 (C₁₃), 131.5 (C₁₄), 122.7 (C₄), 122.5 (C₇), 121.6 (C₁₅), 120.4 (C₃), 111.3 (C₆), 87.9 (C₁₁), 83.5 (C₁₆), 78.3 (C₁₇), 36.9 (C₈), 25.7 (C₉), 14.7 (C₁₀) ppm. **HRMS** (MALDI): calcd. for C₇₅H₅₉BN₆RuS₃ [M]⁺:1252.3126, found 1252.3221.

(43) Nickel (II) 5,10,15-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-20-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]porphyrin

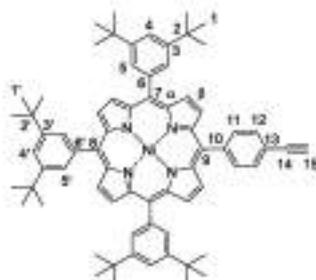


$C_{74}H_{87}BN_4NiO_2$, 1134.04 $g \cdot mol^{-1}$

In a dry Schlenk tube under argon, a solution of free-base porphyrin **45** (226 mg, 0.21 mmol, 1.0 equiv.) and nickel (II) acetylacetonate $Ni(acac)_2$ (216 mg, 0.84 mmol, 4.0 equiv.) in dry toluene (20 mL) was heated at 110 °C overnight. The mixture was cooled to room temperature and volatiles were evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 2:1) to yield nickel porphyrin **43** (152 mg, 0.13 mmol, 64%) as a red solid.

$R_f = 0.6$ (cyclohexane/ CH_2Cl_2 2:1) 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 8.80$ (m, 4H, H_β), 8.77 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, H_β), 8.72 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, H_β), 8.11 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H_{11}), 8.04 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H_{12}), 7.88-7.85 (m, 6H, $H_5 + H_{5'}$), 7.72-7.69 (m, 3H, $H_4 + H_{4'}$), 1.47 (s, 66H, $H_1 + H_{1'}$ + H_{15}) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 149.0$ ($C_3 + C_{3'}$), 144.2 (C_{10}), 142.9 (C_α), 142.4 (C_α), 140.1 ($C_6 + C_{6'}$), 133.4 (C_{11} or C_{12}), 133.3 (C_{11} or C_{12}), 132.6 (C_β), 132.5 (C_β), 132.4 (C_β), 131.9 (C_β), 128.9 (C_5), 128.8 ($C_{5'}$), 121.2 ($C_4 + C_{4'}$), 120.3 ($C_7 + C_8$), 118.6 (C_9), 84.2 (C_{14}), 35.1 ($C_2 + C_{2'}$), 31.8 ($C_1 + C_{1'}$), 25.2 (C_{15}) ppm. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 417 (324 000), 528 nm (23 000 $mol^{-1}dm^3cm^{-1}$). HRMS (ESI+): calcd. for $C_{74}H_{88}BN_4NiO_2$ $[MH]^+$: 1133.6366, found 1133.6395.

(44) Nickel (II) 5-(4-ethynylphenyl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin



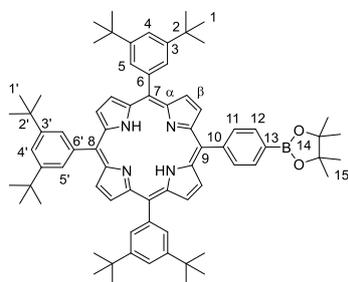
$C_{70}H_{76}N_4Ni$, 1030.54 $g \cdot mol^{-1}$

In a dry Schlenk tube under argon, a solution of free-base porphyrin **47** (104 mg, 0.107 mmol, 1.0 equiv.) and nickel (II) acetylacetonate $Ni(acac)_2$ (110 mg, 0.426 mmol, 4.0 equiv.) in dry toluene (20 mL) was heated at 110 °C overnight. Then the mixture was cooled to room temperature and volatiles were evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 7:3) to yield nickel porphyrin **41** (104 mg, 0.102 mmol, 95%) as a red solid.

$R_f = 0.8$ (cyclohexane/ CH_2Cl_2 2:1) 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 8.81$ (m, 4H, H_β), 8.80 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 8.71 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 2H, H_β), 8.00 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H,

H₁₁), 7.89-7.86 (m, 6H, H₅ + H_{5'}), 7.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, H₁₂), 7.74-7.71 (m, 3H, H₄ + H_{4'}), 3.27 (s, 1H, H₁₅), 1.48 (s, 54H, H₁ + H_{1'}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 149.1 (C₃ + C_{3'}), 143.0 (C_α), 142.9 (C_α), 142.2 (C_α), 142.0 (C₁₀), 140.1 (C₆ + C_{6'}), 133.8 (C₁₁), 132.7 (C_β), 132.6 (C_β), 132.5 (C_β), 131.6 (C_β), 130.8 (C₁₂), 128.9 (C₅), 128.8 (C_{5'}), 121.6 (C₁₃), 121.3 (C₄ + C_{4'}), 120.5 (C₈), 120.4 (C₇), 117.6 (C₉), 83.8 (C₁₄), 78.2 (C₁₅), 35.1 (C₂ + C_{2'}), 31.8 (C₁ + C_{1'}) ppm. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 417 (248 000), 528 nm (18 000 mol⁻¹dm³cm⁻¹). HRMS (ESI⁺): calcd. for C₇₀H₇₇N₄Ni [MH]⁺: 1031.5502, found 1031.5498. The data match those reported in the literature.¹³

(45) 5,10,15-Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-20-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]porphyrin



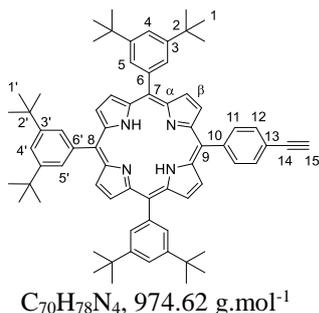
C₇₄H₈₉BN₄O₂, 1077.36 g.mol⁻¹

To a solution of freshly distilled pyrrole (1.0 mL, 14.31 mmol, 4.0 equiv.) in anhydrous CHCl₃ (1.5 L), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (2.34 g, 10.73 mmol, 3.0 equiv.), 4-(tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyde (0.83 g, 3.58 mmol, 1.0 equiv.) and BF₃·OEt₂ (0.54 mL, 4.30 mmol, 1.2 equiv.) were added under argon. After stirring the reaction mixture for 1 h at room temperature, chloranil (3.82 g, 15.55 mmol, 4.35 equiv.) was added and the mixture was refluxed for 30 min. After cooling to room temperature, the crude product was washed with water and evaporated to dryness. Then, the residue was purified by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ gradient from 4:1 to 1:1) to yield porphyrin **45** (500 mg, 0.46 mmol, 13%) as a purple solid.

R_f = 0.3 (cyclohexane/CH₂Cl₂ 2:1) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.92-8.80 (m, 8H, H_β), 8.25 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H₁₁), 8.19 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H₁₂), 8.08 (m, 6H, H₅ + H_{5'}), 7.81-7.76 (m, 3H, H₄ + H_{4'}), 1.51 (s, 66H, H₁ + H_{1'} + H₁₅), -2.71 (br. s, 2H, H_{NH}) ppm. ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 148.8, 145.6, 141.5, 141.4, 140.8, 134.2, 133.1, 130.0, 129.8, 121.6, 121.5, 121.1, 119.6, 84.2, 35.2, 31.9, 25.2 ppm. MS (DCI/CH₄): m/z: 1077.7 [M+H]⁺

(47) 5-(4-Ethynylphenyl)-10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin

¹³ M. M. Martin, M. Dill, J. Langer, N. Jux, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 1489–1499.

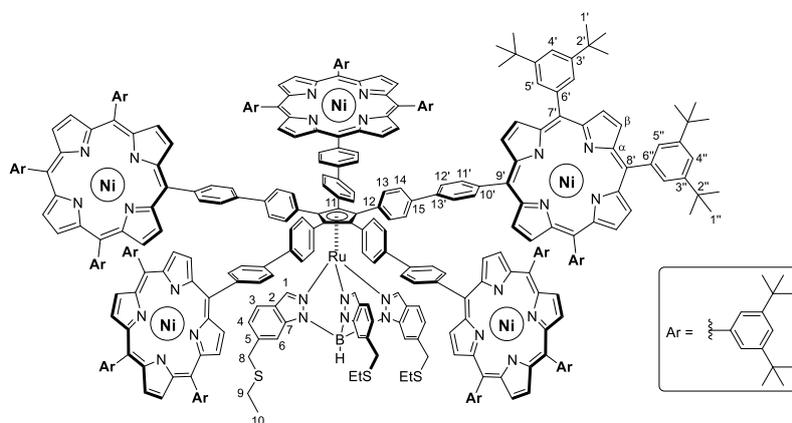


To a solution of freshly distilled pyrrole (0.8 mL, 12.1 mmol, 4.0 equiv.) in anhydrous $CHCl_3$ (1.2 L), 3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (2.0 g, 9.17 mmol, 3.0 equiv.), 4-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyde (0.617 g, 3.04 mmol, 1.0 equiv.) and $BF_3 \cdot OEt_2$ (1.19 mL, 9.47 mmol, 3.1 equiv.) were added under argon. After stirring the reaction mixture for 1 h at room temperature, DDQ (2.07 g, 9.11 mmol, 3.0 equiv.) was added and the mixture again stirred for 1 h at room temperature. In order to neutralize the Lewis acid, Et_3N (0.5 mL) was added and the solution was stirred for 10 min. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 5:1). The second band was collected to afford compound **46** in 8% yield (264 mg, 0.25 mmol). Compound **46** (264 mg, 0.25 mmol, 1.0 equiv.) was then directly dissolved in a MeOH/ CH_2Cl_2 (3:1) solution (10 mL) and K_2CO_3 (104 mg, 0.76 mmol, 3.0 equiv.) was added. After stirring for 12 h at room temperature, the solution was quenched with H_2O and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were then washed with brine, dried on Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed in vacuum affording the free-base porphyrin **47** (241 mg, 0.24 mmol, 98%) as a purple solid.

$R_f = 0.7$ (heptane/ CH_2Cl_2 2:1) **¹H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 8.98$ (m, 6H, H_β), 8.89 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, H_β), 8.28 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H_{11}), 8.18-8.13 (m, 6H, $H_5 + H_5'$), 7.95 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H_{12}), 7.88-7.84 (m, 3H, $H_4 + H_4'$), 3.34 (s, 1H, H_{15}), 1.59 (s, 54H, $H_1 + H_1'$), -2.63 (s, 2H, H_{NH}) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 148.9$, 143.3, 141.4, 134.6, 130.6, 130.0, 129.9, 121.9, 121.7, 121.6, 121.2, 83.9, 78.3, 35.2, 31.9 ppm. The data match those reported in the literature.¹⁴

¹⁴ S. Arora, R. Nagpal, P. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 8878–8885.

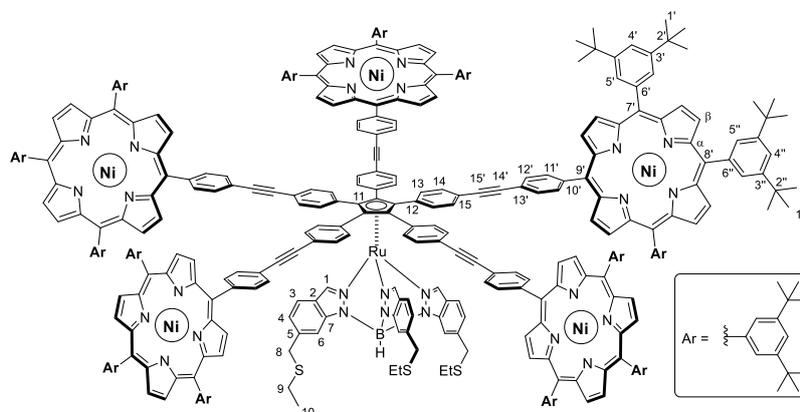
(48) Π^5 -1,2,3,4,5-Penta- $\{p$ -[nickel(II) 5,10,15-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin-20-yl]-4,4'-biphenyl}cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



In a dry Schlenk tube under argon, penta-arylbromide **2** (10 mg, 6.6 μ mol, 1.0 equiv.), nickel porphyrin **43** (56 mg, 49.1 μ mol, 7.5 equiv.), Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (2.7 mg, 3.3 μ mol, 0.5 equiv.) and Cs₂CO₃ (26 mg, 78.6 μ mol, 12 equiv.) were successively introduced in 2 mL of a preliminary degassed solution of DMF and water (99:1). The resulting mixture was heated for 48 h at 100 °C. The reaction mixture was then allowed to cool to room temperature and the solvents were evaporated in vacuo. The residue was adsorbed onto silica and further purified by column chromatography (SiO₂, heptane/CH₂Cl₂ 4:1) to afford molecular gear **48** (13.8 mg, 2.2 μ mol, 34%) as a red solid.

$R_f = 0.5$ (heptane/CH₂Cl₂ 1:1) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 8.83$ -8.74 (m, 40H, H _{β}), 8.36 (s, 3H, H₁), 8.15 (s, 3H, H₆), 8.11 (d, ³J = 8.3 Hz, 10H, H_{11'}), 8.02 (d, ³J = 8.3 Hz, 10H, H_{12'}), 7.95 (d, ³J = 8.5 Hz, 10H, H₁₃), 7.88 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 10H, H_{5''}), 7.85 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 20H, H_{5'}), 7.83 (d, ³J = 8.5 Hz, 10H, H₁₄), 7.77 (t, ⁴J = 1.9 Hz, 5H, H_{4''}), 7.70 (t, ⁴J = 1.9 Hz, 10H, H_{4'}), 7.57 (d, ³J = 8.5 Hz, 3H, H₃), 7.12 (d, ³J = 8.5 Hz, 3H, H₄), 4.01 (s, 6H, H₈), 2.56 (q, ³J = 7.4 Hz, 6H, H₉), 1.48 (s, 90H, H_{1''}), 1.41 (s, 180H, H₁), 1.34 (t, ³J = 7.4 Hz, 9H, H₁₀) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 149.5$ (C_{3''}), 149.4 (C_{3'}), 144.3 (C₂), 143.3 (C _{α}), 143.0 (C _{α}), 141.1 (C₁), 140.7 (C_{10'}), 140.4 (C_{6''}), 140.3 (C_{6'}), 140.1 (C_{13'}), 140.0 (C₁₅), 137.6 (C₅), 135.1 (C₁₃), 134.7 (C_{11'}), 134.1 (C₁₂), 132.7 (C _{β}), 132.6 (C _{β}), 132.5 (C _{β}), 132.1 (C _{β}), 129.1 (C_{5'}), 129.1 (C_{5''}), 126.6 (C₁₄), 125.8 (C_{12'}), 122.9 (C₇), 122.7 (C₃), 121.8 (C_{4''}), 121.7 (C_{4'}), 120.7 (C_{7'} and C_{8'}), 120.6 (C₄), 118.8 (C₉), 111.7 (C₆), 88.6 (C₁₁), 37.3 (C₈), 35.2 (C_{2''}), 35.2 (C_{2'}), 31.7 (C_{1'} and C_{1''}), 26.1 (C₉), 14.8 (C₁₀) ppm. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 418 (1 596 000), 528 nm (117 000 mol⁻¹dm³cm⁻¹). HRMS (MALDI): calcd. for C₄₀₅H₄₃₀BN₂₆Ni₅RuS₃ [MH]⁺: 6155.9507, found 6155.9279.

(49) η^5 -1,2,3,4,5-Penta- $\{p$ -[nickel (II) 10,15,20-tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin-5-yl]phenylethynylphenyl}cyclopentadienyl hydrotris{6-[(ethylsulfanyl)methyl]indazol-1-yl}borate ruthenium (II)



In a dry Schlenk tube under argon, penta-aryliodide **18** (10 mg, 5.7 μmol , 1.0 equiv.), nickel porphyrin **44** (44 mg, 42.6 μmol , 7.5 equiv.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2 mg, 2.85 μmol , 0.5 equiv.) and CuI (0.3 mg, 1.7 μmol , 0.3 equiv.) were successively introduced and dry NEt_3 (2 mL) was added. The resulting mixture was degassed for 15 min and then heated for 24 h at 45 $^{\circ}C$. After evaporation, the residue was adsorbed onto silica and further purified by column chromatography (SiO_2 , cyclohexane/ CH_2Cl_2 4:1) to afford molecular gear **49** (22 mg, 3.5 μmol , 62%) as a red solid.

$R_f = 0.5$ (cyclohexane/ CH_2Cl_2 2:1). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^{\circ}C$): $\delta = 8.80$ -8.75 (m, 40H, H_{β}), 8.29 (br. s, 3H, H_6), 8.13 (s, 3H, H_1), 8.04 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 10H, $H_{11'}$), 7.90-7.85 (m, 40H, $H_{12'+} + H_{5''} + H_{5''}$), 7.77 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 5H, $H_{4''}$), 7.73 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 10H, $H_{4'}$), 7.63 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 10H, H_{13}), 7.54 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 3H, H_3), 7.50 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 10H, H_{14}), 7.10 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 3H, H_4), 4.07 (s, 6H, H_8), 2.61 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, H_9), 1.48 (s, 90H, $H_{1''}$), 1.44 (s, 180H, $H_{1'}$), 1.36 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 9H, H_{10}) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^{\circ}C$): $\delta = 149.5$ ($C_{3'}$ and $C_{3''}$), 144.3 (C_2), 143.4 (C_{α}), 143.3 (C_{α}), 142.8 (C_{α}), 141.7 ($C_{10'}$), 140.9 (C_1), 140.3 ($C_{6''}$), 140.3 ($C_{6'}$), 137.4 (C_5), 134.6 (C_{12}), 134.2 (C_{13} and $C_{11'}$), 132.8 (C_{β}), 132.6 (C_{β}), 131.9 (C_{β}), 131.3 (C_{14}), 130.5 ($C_{12'}$), 129.1 ($C_{5'}$), 129.1 ($C_{5''}$), 123.0 ($C_{13'}$), 122.9 (C_7 and C_4), 122.8 (C_{15}), 121.8 ($C_{4'}$ and $C_{4''}$), 120.9 ($C_{8'}$), 120.8 ($C_{7'}$), 120.5 (C_3), 118.3 (C_9), 112.1 (C_6), 90.7 ($C_{15'}$), 90.5 ($C_{14'}$), 88.3 (C_{11}), 37.5 (C_8), 35.3 ($C_{2'}$ and $C_{2''}$), 31.8 ($C_{1'}$ and $C_{1''}$), 26.6 (C_9), 14.7 (C_{10}) ppm. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 418 (1 390 000), 529 nm (103 000 $mol^{-1}dm^3cm^{-1}$). HRMS (MALDI): calcd. for $C_{415}H_{430}BN_{26}Ni_5RuS_3$ $[MH]^+$: 6275.9507, found 6275.9233.

3. Caractérisation des complexes par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des engrenages pentaferrocènes **19**, pentaBODIPY **40**, pentaporphyrine **48** et pentaéthynylporphyrine **49** ont été mesurés.

Pour le spectre d'absorption du rotor **19** (**Figure 56**) nous observons un maximum d'absorption à 292 nm ($30\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut correspondre, selon la littérature, aux contributions des cycles phényles de la molécule.^{15 16} L'épaulement présent vers 349 nm ($15\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) peut correspondre aux contributions des cyclopentadiènes et un second épaulement aux environs de 445 nm ($2\,100\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) est décrit pour être caractéristique des transitions d-d présentes dans le ferrocène.¹⁶ De plus, le coefficient d'extinction molaire correspond à environ 5 fois celui décrit dans la littérature pour le phénylferrocène dans l'éthanol (450 nm, $380\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)¹⁵ ce qui était prévisible puisqu'il y a cinq ferrocényl par molécule.

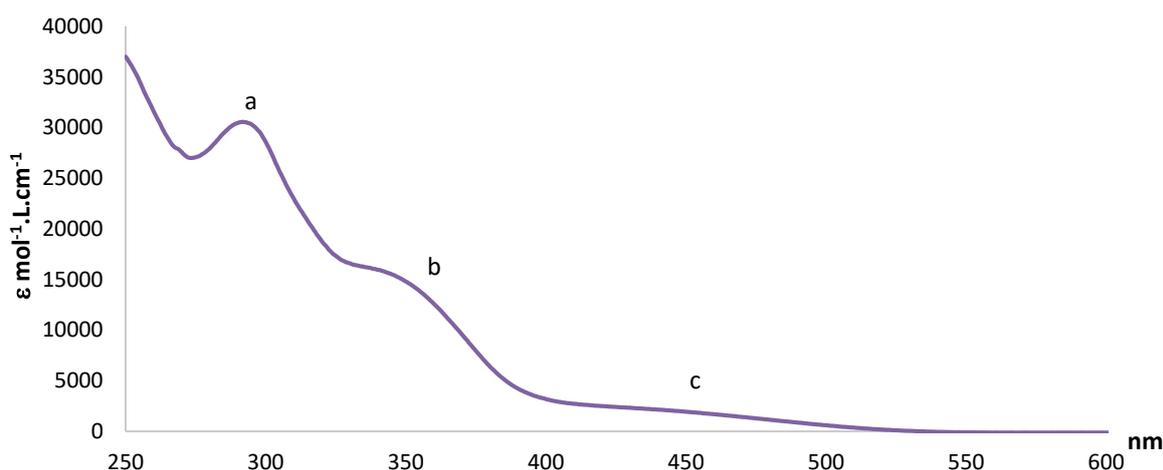


Figure 58 Spectres d'absorption de l'engrenage pentaferrocène **19** dans le CH₂Cl₂.

Néanmoins une comparaison avec le complexe **2** (**Figure 57**) montre une bande vers 400 nm ($3480\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui peut correspondre à des transitions impliquant le ruthénium.¹⁷ Il est donc difficile de savoir si les bandes vers 445 nm du spectre d'absorption du pentaferrocène **19** sont liées à un effet bathochrome dans cette transition impliquant le ruthénium, du fait du remplacement des bromures par des ferrocènes ou si elles sont la signature des transitions d'orbitales d-d des ferrocènes. On observe peu de changements entre

¹⁵ R. T. Lundquist, M. Cais, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 1167-1172.

¹⁶ M. C. P. Wang, Y. Li, N. Merbouh, H.-Z. Yu, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 7720-7725.

¹⁷ S. S. Tan, S. Yanagisawa, K. Inagaki, M. B. Kassim, Y. Morikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 7973-7988.

les pics a et a' respectivement à 292 nm ($30\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à 298 nm ($27\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$).

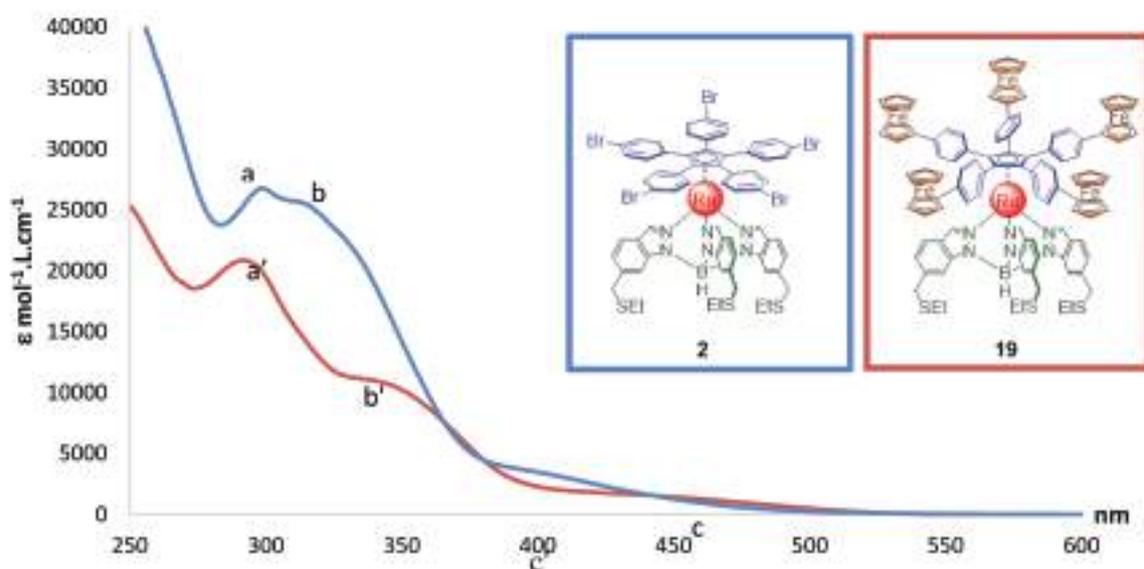


Figure 59 Comparaison du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_3]\text{Tp}^{4\text{Bo-6CH}_2\text{SEt}_3}$ **2** (bleu) (CH_2Cl_2 , 1.10^{-4}M) et de l'engrenage **19** (rouge) dans le CH_2Cl_2 .

Pour le spectre d'absorption de l'engrenage **40** (**Figure 58**), on observe un maximum d'absorption dans le cyclohexane à 529 nm qui correspond à l'absorption du BODIPY décrite dans la littérature.¹⁸

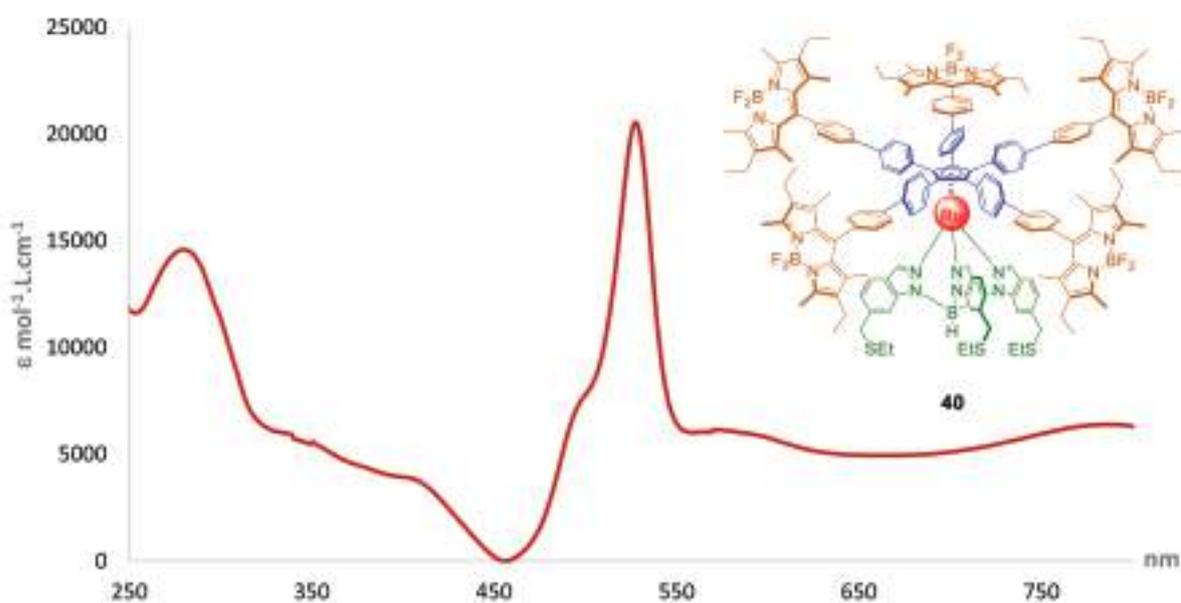
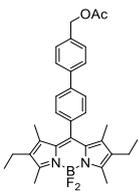
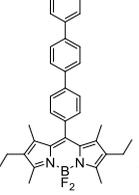
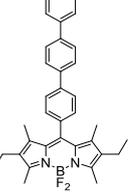
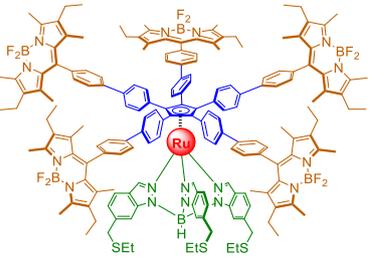


Figure 60 Spectres d'absorption de l'engrenage BODIPY **40** dans le cyclohexane.

¹⁸ J. Banuelos, F. Lopez-Arbeloa, T. Arbeloa, S. Salleres, F. Amat-Guerri, M. Liras, I. Lopez-Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10816–10822.

En effet, Lopez-Arbeloa *et al.* ont décrit plusieurs BODIPY substitués par un groupement aryle (**P2ArAc**), deux aryles (**P3ArAc**) ou deux motif BODIPY avec un espaceur *p*-phénylène (**P3ArP**) (**Tableau 9**). Ces trois composés présentent un λ_{abs} dans le cyclohexane compris entre 525.8 et 526.2 correspondant au groupements BODIPY. Lopez-Arbeloa *et al.* ont également décrit que le coefficient d’extinction molaire pour les molécules **P2ArAc** et **P3ArAc** ne comportant qu’un seul motif BODIPY est de 70 000 mol⁻¹.L.cm⁻¹ et qu’il est quasiment doublé pour la molécule comportant deux motif BODIPY **P3ArP**. Cela montre que l’absorption des deux BODIPY de **P3ArP** est additive et donc qu’il n’y a aucune délocalisation de l’énergie d’excitation entre les deux BODIPY.¹⁸ De manière intéressante notre engrenage penta-BODIPY montre un coefficient d’extinction molaire environs de 20 500 mol⁻¹.L.cm⁻¹, mais comme **40** compte 5 fragments diphenyles BODIPY, on aurait pu s’attendre à un coefficient d’extinction molaire 50 fois plus important (soit 350 000 mol⁻¹.L.cm⁻¹). Le coefficient d’extinction molaire est donc 17 fois moins important qu’attendu s’il n’y avait aucune délocalisation de l’énergie d’excitation entre les différents BODIPYs. Si l’on tient compte des conclusions de Lopez-Arbeloa *et al.*, cette diminution drastique pourrait s’expliquer par une délocalisation de l’énergie d’excitation entre les BODIPYs.

Tableau 9 Comparaison de l’absorption des groupements BODIPY de l’engrenage **40** avec les données rapportées dans la littérature.¹⁸

BODIPY	λ_{abs} (nm)	ϵ_{max} (Mol ⁻¹ .L cm ⁻¹)	
P2ArAc	526.2	70 000	
P3ArAc	525.8	70 000	
P3ArP	526.0	130 000	
40	528.0	20 500	

Une autre explication est la possibilité d’un transfert de charge. En effet l’étude de Ziessel *et al.* sur des complexes de ruthénium avec des ligands bipyridines ou terpyridines fonctionnalisés par des BODIPYs montrent l’existence d’une absorption entre 430 et 510 nm qu’ils attribuent à un transfert de charge du ligand cyclopentadiène vers le centre métallique (LMCT).¹⁹ Ce transfert de charge est à l’origine d’un phénomène de phosphorescence sur ces molécules. L’épaule présent vers 497 nm (7 700 mol⁻¹.L.cm⁻¹) sur le spectre d’absorption de l’engrenage **40** pourrait correspondre à cette transition LMCT. Pour

¹⁹ M. Galletta, F. Puntoriero, S. Campagna, C. Chiorboli, M. Quesada, S. Goeb, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4348–4358.

confirmer cette hypothèse, il faudrait une analyse photophysique plus poussée couplée à une étude en voltamétrie cyclique. L'absorption à 280 nm ($14\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) doit correspondre aux transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$ dans les cycles phényles de l'engrenage.

Pour les deux engrenages à pales porphyriniques **48** et **49**, les spectres UV-Vis. sont quasiment identiques (**Figure 59**). Seule la zone entre 250 et 320 nm présente quelques différences qui proviennent des systèmes π différents avec ou sans espaceurs alcynes. A 418 nm correspond la bande d'absorption caractéristique (Bande de Soret) des porphyrines de nickel. Les coefficients d'extinction molaire sont très proches ($1\,596\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **48** et $1\,390\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **49**) et sont environ 5 fois plus grands que les coefficients d'extinction molaire des porphyrines avant couplage $324\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la porphyrine de nickel **43**, soit un facteur 4,9 et $248\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'éthynyl porphyrine de nickel **44**, soit un facteur 5,6. Les mêmes constatations ont été faites pour le pic d'absorption à 528 nm (band Q). La contribution des porphyrines est donc cumulative, comme dans le cas des ferrocènes, ce qui montre qu'il n'y a aucune délocalisation de l'énergie d'excitation entre les cinq porphyrines.

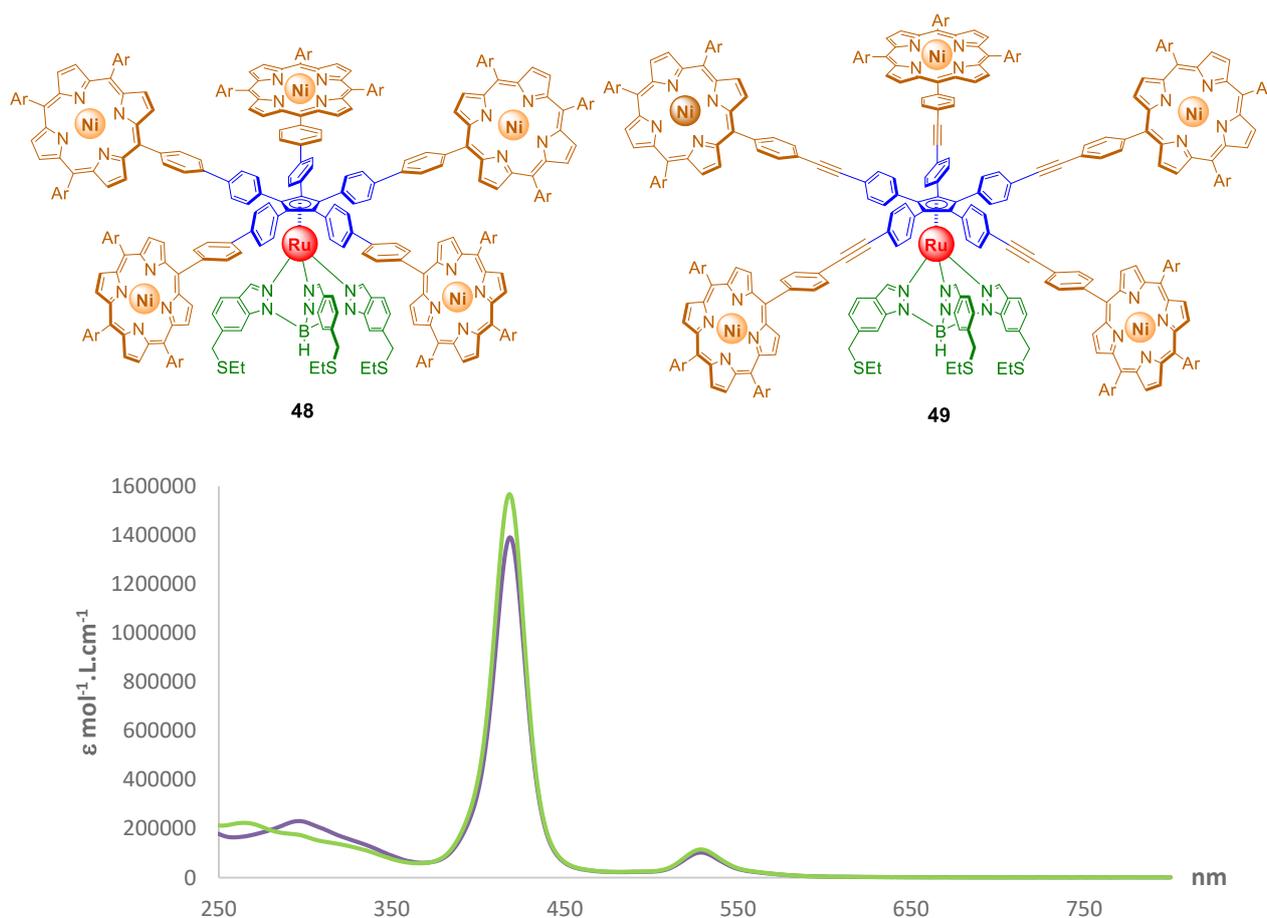


Figure 61 Spectres d'absorption dans le CH_2Cl_2 des engrenages pentaporphyriques **48** $8\cdot 10^{-7}\text{M}$ (jaune) et **49** $7,5\cdot 10^{-7}\text{M}$ (vert). Ar = 3,5-di-*tert*-butylphényl.

4. Caractérisation des complexes par voltammétrie cyclique

Une étude par voltammétrie cyclique a été réalisée dans le dichlorométhane pour les engrenages **19** (Figure 60, bleu) et **49** (rouge). Les voltammogrammes réalisés entre -1,5 et 1,5V présentent deux vagues d'oxydation réversible correspondant aux oxydations successives du fer suivi du ruthénium pour l'engrenage **19** et du ruthénium suivi de la porphyrine de nickel (oxydation à deux électrons) pour l'engrenage **49**. Aucune réduction n'étant observée pour ces engrenages dans cette gamme de tension la fenêtre est réduite entre -0,5 et 1,5 V.

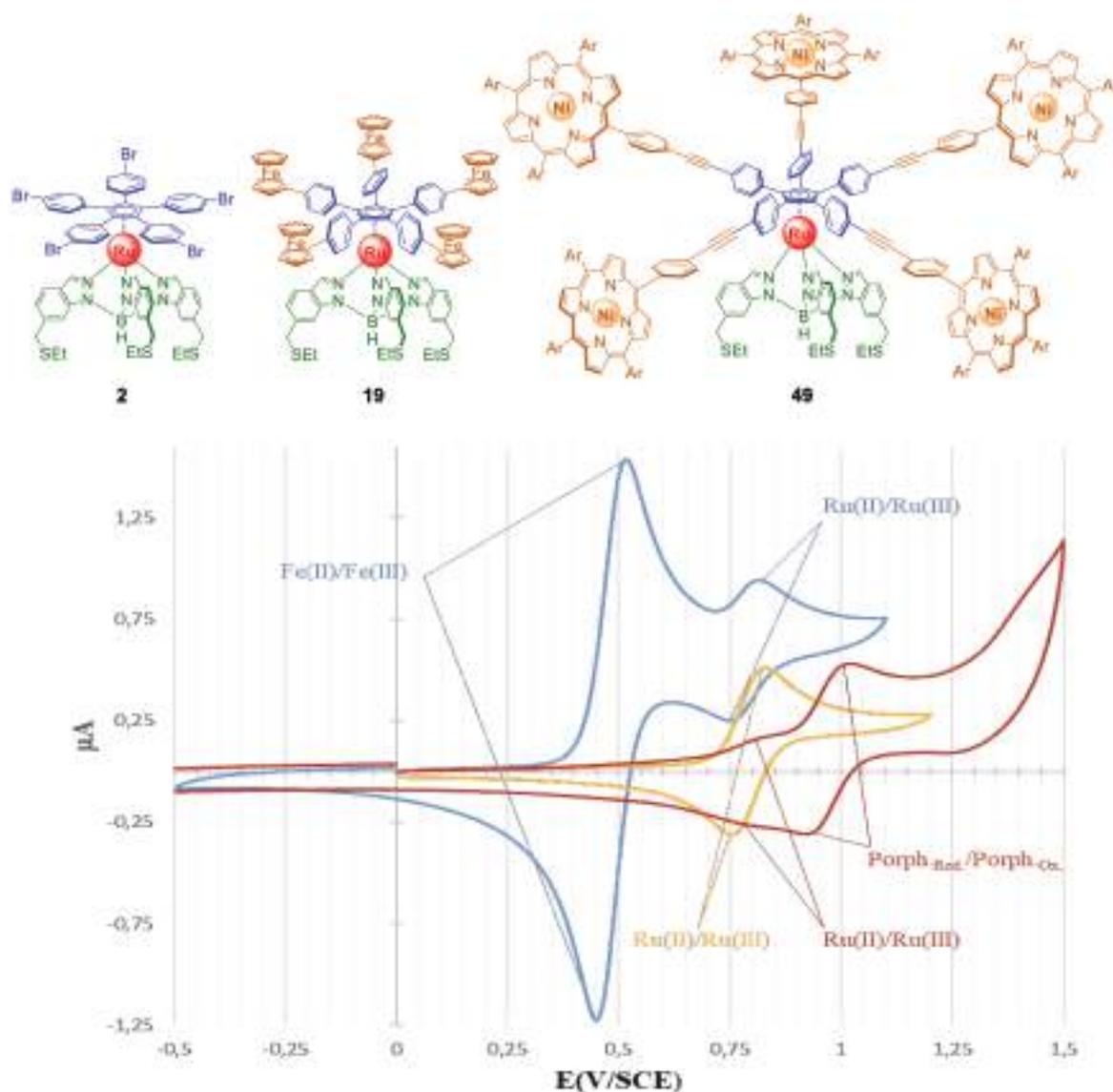


Figure 62 Voltammétrie cyclique des engrenages **19** (bleu) et **49** (rouge) et du complexe de ruthénium précurseur $\text{Ru}(\text{I})^5\text{-Cp}(\text{PhBr})_3\text{Tp}^{18\text{-crown-6}}\text{SEt}$ **2** (jaune). Mesures effectuées dans le CH_2Cl_2 avec 0,1M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($\text{Ar} = 3,5\text{-di-tert-butylphényl}$) (vitesse de balayage : 0,1V. s^{-1} , t.a.).

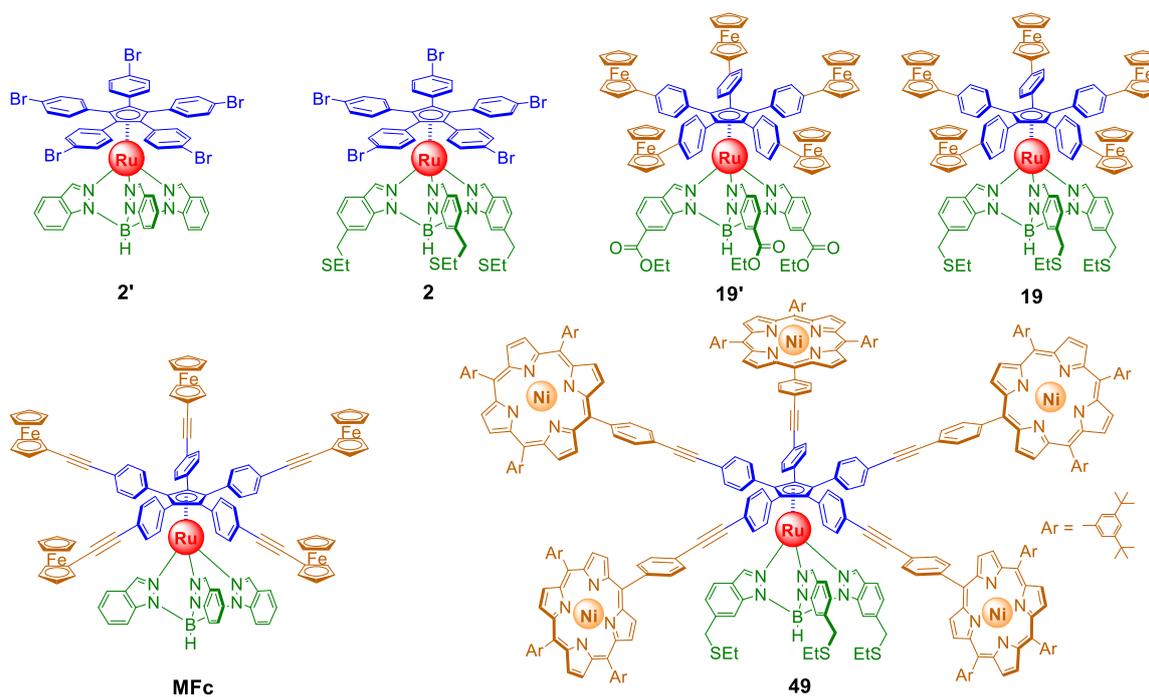
Dans le cas de l'engrenage pentaferrocène **19** (bleu), le rapport de 5:1 entre les deux vagues d'oxydations correspond bien au rapport fer - ruthénium dans la molécule. La première vague correspond donc à l'oxydation simultanée des ferrocènes avec un potentiel d'oxydation de 0,49 V/ECS. Ce potentiel est en accord avec celui déjà observé avec la molécule analogue **19'** ayant non pas un tripode fonctionnalisé par des groupements thioéther mais des groupements éthylester (0,47 V/ECS). L'effet de la fonctionnalisation est davantage visible sur le potentiel rédox du ruthénium puisqu'il est plus proche. Dans le cas de l'engrenage **19**, le potentiel d'oxydation du ruthénium est de 0,78 V/ECS, ce qui est beaucoup plus bas que celui observé dans le cas de **19'** (0,89 V/ECS). Les substituants présents sur les fragments indazoles du ligand tripode a donc un impact important sur le potentiel rédox du ruthénium. Notons que les groupements thioéther, puisque séparés des indazoles par un groupement CH₂, n'ont pas d'influence sur le potentiel rédox. Celui-ci est quasiment identique dans le complexe **2** à ligand thioéther (0,79 V/ECS) que dans le complexe non fonctionnalisé **2'** (0,78 V/ECS).

Dans le cas de l'engrenage pentaéthynylporphyrine **49**, le rapport entre les deux vagues d'oxydation est de 1:10. De manière similaire aux molécules **2**, **2'** et **19**, la première vague à 0,78 V/SCE correspond au couple rédox du ruthénium et la seconde à 0,97 V/SCE, à l'oxydation à deux électrons de la porphyrine de nickel.²⁰

D'une manière générale les analyses UV-Visible et en voltamétrie cyclique sont en accord avec les observations déjà faites dans le groupe et sont conformes à la littérature. Seule l'engrenage comprenant cinq pales BODIPY périphériques présente en UV-Visible un effet non cumulatif des contributions des groupements BODIPYs. Une analyse photophysique plus poussée et une étude en voltamétrie cyclique devrait être réalisée afin de déterminer l'origine de ce phénomène. Ce résultat est surprenant au vue des spectres UV-Visibles des engrenages porphyriniques qui eux montrent un effet cumulatif des groupements porphyrines.

²⁰ D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 817-824.

Tableau 10 Potentiels redox de divers les complexes de ruthénium mesurés dans le groupe par voltampérométrie cyclique.



	2	2' ²¹	19	19' ²²	MFc ²²³	49 ²³
$E_{1/2}(\text{ox})\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	-	-	0.49	0.47	0.52	-
$E_{1/2}(\text{ox})\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$	0.79	0.78	0.78	0.89	0.82	0.78
$E_{1/2}(\text{ox})\text{Porph.}$	-	-	-	-	-	0.97

²¹ Alexandre Carrella, thèse Université Paul Sabatier, **2004**, pages 85 et 102.

²² Guillaume Vives, thèse Université Paul Sabatier, **2007**, pages 63, 85 et 129.

²³ Résultats non publiés obtenus par le Dr Seifallah Abid.

Synthèse d'engrenages moléculaires

Dans le domaine des machines moléculaires, récompensé en 2016 par un prix Nobel, des progrès considérables ont été réalisés. De multiples exemples de machines moléculaires capables de fournir un mouvement contrôlable via une source d'énergie chimique, lumineuse ou électrique ont été rapportés. Dans notre groupe, un moteur ayant un mouvement unidirectionnel et réversible a été synthétisé. Ce moteur est un complexe de ruthénium(II) dont la rotation de la partie mobile, le rotor, est contrôlée par la pointe d'un microscope à effet tunnel. Ce moteur pose de nouvelles questions : sommes nous capables de transférer ce mouvement vers d'autres molécules ? S'il a lieu, quelle est la limite du transfert de mouvement ? Quels sont les prérequis pour un transfert de mouvement ?

Cette thèse s'inscrit à la suite de la démonstration du contrôle de la rotation du moteur moléculaire. Afin de trouver des réponses à ces nouvelles questions, toute une série d'engrenages moléculaires a été synthétisée, intégrant le design du moteur moléculaire déjà étudié dans l'équipe, et comportant des pales 1D ou 2D.

Cette thèse décrit dans un premier temps l'optimisation et la synthèse des différents précurseurs pentabromé et pentaïodé ainsi que les résultats de l'observation du précurseur pentabromé en microscopie à effet tunnel. Les chapitres suivants sont consacrés à l'optimisation des conditions de couplage (Suzuki-Miyaura, Sonogashira-Hagihara, ...), aux couplages menant aux engrenages symétriques 1D fonctionnalisés avec des groupements aryles et aux couplages menant aux engrenages 2D fonctionnalisés avec des groupements carbazoles, BODIPY ou encore porphyrines. La structure élucidée par diffraction des rayons X d'un engrenage symétrique 1D est également discutée.

Le dernier chapitre présente enfin la synthèse d'engrenages dissymétriques pour prouver la rotation en microscopie à effet tunnel.

Mots-clés : engrenage moléculaire, ruthénium(II), scorpionate, carbazole, BODIPY, porphyrine.

Synthesis of molecular gears

Considerable progress has been made in the field of molecular machines in which the Nobel Prize was awarded in 2016. Multiple examples of molecular machines capable of providing controllable movement via chemical, light or electrical sources have been reported. In our group, a motor with a unidirectional and reversible motion has previously been synthesized. This molecular motor is a ruthenium(II) complex in which the rotation of the mobile part, the rotor, is controlled by the scanning tunneling microscope tip. This motor raises new questions: are we able to transfer this movement to other molecules? If it takes place, what is the limit of the transfer of movement? What are the prerequisites for the transfer of motion?

This thesis is following the demonstration of the control of the rotation of a molecular motor. To find answers to these new questions a whole series of molecular gears, integrating the design of the molecular engine already studied in the team, and introducing 1D or 2D paddles have been synthesised.

This thesis firstly describes the optimization and the synthesis of the different pentabrominated and pentaiodinated precursors as well as the results of the observation of the pentabrominated precursor by scanning tunneling microscopy. The later chapters are devoted to the optimization of the coupling conditions (Suzuki-Miyaura, Sonogashira-Hagihara, ...), to the couplings leading to 1D functionalized symmetric gears with aryl groups and to other couplings leading to the functionalized 2D gears with carbazole groups, BODIPY or porphyrins. The X-ray crystal structure of a 1D symmetrical gear is also discussed.

The last chapter presents the synthesis of dissymmetrical gears in order to demonstrate the rotary motion by scanning tunneling microscopy.

Key words: molecular gear, ruthenium(II), scorpionate, carbazole, BODIPY, porphyrin.