



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *10 juillet 2013* par :

ROMAIN GARBAGE

**Synthèse de nanoroues et de nanovéhicules : exploration des fragments
tritycène, subphthalocyanine et bisindénochrysène**

JURY

ÉLÉNA ISHOW	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
BRIGITTE BIBAL	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Rapporteur
RÉMY CHAUVIN	Professeur, Université de Toulouse	Examineur
MARC SALLÉ	Professeur, Université d'Angers	Examineur
CHRISTIAN JOACHIM	Directeur de Recherche, CNRS	Examineur
GWÉNAËL RAPENNE	Professeur, Université de Toulouse	Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de Recherche :

CEMES-CNRS (UPR 8011)

Directeur de Thèse :

Prof. Gwénaél Rapenne

Rapporteurs :

Prof. Éléna Ishow et Dr. Brigitte Bibal

Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier Jean Pierre Launay, directeur du CEMES au moment de mon arrivée, et Alain Claverie, directeur du CEMES au moment de mon départ, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Ensuite, je tiens à remercier Gwénaél Rapenne qui m'a toujours laissé la liberté dont j'avais besoin.

Je remercie les membres du jury, Éléna Ishow, Brigitte Bibal, Marc Sallé et Rémi Chauvin, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier Roman Stefak, pour plein de raisons. Pour avoir fait tourner le labo 109 pendant ma thèse, pour ses conseils à la paillasse, pour les bières, les trajets en voiture, je m'arrête là, la liste est longue et je ne voudrais pas faillir à ma réputation de concision. Merci pour tout et bon courage pour la rédaction et pour la suite ! J'ai une pensée particulière pour les stagiaires qui ont apporté leur contribution au sujet, Gabriel Boutin et Yun Qiao.

Je remercie aussi tous les membres passés et présents du Groupe NanoSciences en commençant par André Gourdon l'animateur du groupe, Jacques Bonvoisin avec qui j'ai partagé de très bons moments sous l'eau et sur l'eau, Christine Viala toujours présente, Claire "Pennetier" Kammerer pour les bons moments passés lors de ma rédaction, notamment les échanges culturels, Véronique Langlais du COSGNS, Sébastien Gauthier, Thierry Ondarçuhu, Xavier Bouju et Christian Joachim qui m'ont énormément aidé pour la partie théorique, et tous les autres. Une pensée pour les chimistes qui sont partis du laboratoire avant moi, Greg le parisien et Adeline "Dark Vador" ou la terroriste du canard, ceux qui partiront après moi, Cristina l'italienne qui m'a appris quelques mots d'italien, Chiara l'autre italienne qui m'en a appris d'autres... Tung, avec qui j'ai eu l'occasion de pratiquer du kung fu chinois, Agnès pour les débats sur des thèmes divers et variés.

Les doctorants et post-doctorants, les espagnols Jorge, Miguel, Sandra, Sergio, grâce auxquels j'ai pas complètement oublié comment parler cette langue, Armin et Zohreh qui m'ont appris de nombreuses expressions en Persan (chacun dans son propre style), Sviatlana qui m'a appris des rudiments de russe, Maricarmen et Fabien pour leur aide en théorie, Ludvig, Robin (oui, je t'ai mis dans les doctorants...), Marc, Mathilde, Pierre Abeillhou (t'as vu j'ai réussi à lire le titre), j'en oublie...

Je dédie ce manuscrit aux gens qui m'aiment, m'ont aimé et m'aimeront (ils se reconnaîtront).

Table des matières

Introduction	1
1 Machines moléculaires	2
1.1 La roue à cliquet	3
1.2 Le couple conique	5
1.3 L'engrenage	6
1.4 L'ascenseur moléculaire	7
1.5 Transport macroscopique par des machines moléculaires	8
2 Molécule unique sur surface	10
2.1 Le microscope à effet tunnel	11
2.2 Manipulation d'atomes : écriture atomique	12
2.3 Manipulation de molécules : un pignon moléculaire sur une crémaillère	13
2.4 Manipulation de molécules : le sexiphényle	15
3 Roues et nanovéhicules	17
3.1 Roue triptycène et brouette moléculaire	17
3.2 Nanovéhicules de James Tour	18
3.3 Les roues développées par James Tour	21
3.4 Le nanovéhicule de Ben Feringa	22
1 Nanovéhicules à roues triptycènes	25
1.1 Travaux antérieurs effectués dans l'équipe	25
1.1.1 Synthèse des châssis	25
1.1.2 Synthèse des nanovéhicules	27
1.2 Étude sur SiB	27
1.2.1 Présentation de la surface	28
1.2.2 Résultats STM préliminaires	29
1.3 Étude théorique	31
1.3.1 Optimisation de la molécule sur la surface	32

1.3.1.a	Paramètres	32
1.3.1.b	Résultats	33
1.3.2	Calculs d'images	35
1.4	Conclusion et perspectives	37
2	Les subphthalocyanines, une deuxième génération de roues	39
2.1	Conception	39
2.2	Synthèse	40
2.2.1	Roue subphthalocyanine symétrique	40
2.2.2	Roue subphthalocyanine dissymétrisée par une étiquette	41
2.3	Étude sur surface	44
3	Le bisindénochrysène, une roue alternative	47
3.1	Présentation du fragment bisindénochrysène et voie de synthèse envisagée .	47
3.2	Modélisation de la molécule cible avec étiquette	50
3.2.1	Méthodologie générale	51
3.2.2	Optimisation de la géométrie sur la surface	52
3.2.2.a	Dimère 28	52
3.2.2.b	Dimère 29	54
3.2.2.c	Dimère 30	55
3.2.3	Étude spectroscopique	56
3.2.4	Discussion	58
3.3	Modélisation de la rotation de la roue	59
3.3.1	Interaction molécule-surface	59
3.3.2	Barrière de rotation autour de l'essieu	61
3.4	Synthèse	62
3.5	Voies alternatives	65
4	Vers un nanotrain : systèmes auto-assemblés à base de triptycène	67
4.1	Résultats préliminaires	67
4.2	Auto-assemblage de triptycènes	69
4.3	Synthèse	70
4.3.1	Sous-unité triptycène centrale	70
4.3.2	Synthon triptycène pour la reconnaissance homomoléculaire	72
4.3.3	Synthon triptycène pour la reconnaissance à motifs complémentaires	74

4.4	Étude physique sur surfaces semiconductrices	77
4.5	Conclusion	78
	Conclusion et perspectives	81
	Experimental Section	83
1	Computational details	83
2	Synthesis	83
	Bibliographie	97

Introduction

« *There's plenty of room at the bottom* » R. FEYNMAN

La miniaturisation est un enjeu majeur dans de nombreux domaines technologiques, comme par exemple l'électronique, où l'on souhaite obtenir des composants toujours plus petits et des systèmes toujours plus intégrés.

Si l'on considère le cas des microprocesseurs, la loi de Moore prédit une multiplication par un facteur deux de la densité de transistors tous les 2 ans.¹ La figure 1 représente la densité de transistors dans les circuits intégrés en fonction de l'année de production. Actuellement, les transistors sont directement gravés dans le silicium des puces et leur densité dépend entre autres de la finesse de la gravure. Au moment de l'écriture de ces lignes, la finesse de gravure utilisée en production industrielle en grandes séries est de 22 nm.

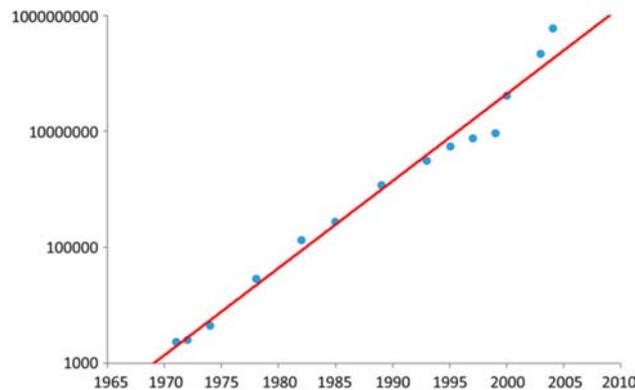


FIGURE 1 – Graphique représentant la densité de transistors dans les circuits intégrés en fonction de l'année de production. Extrait de la référence [2].

Naturellement, l'approche qui vient en premier lieu à l'esprit lorsque l'on souhaite miniaturiser un système est l'approche dite descendante ou « *top-down* ». Le principe est simplement de fabriquer un système identique en réduisant ses dimensions. C'est l'approche la plus couramment utilisée.

On peut aussi effectuer l'approche inverse, dite ascendante ou « *bottom-up* ». Dans cette approche, on utilise des briques élémentaires (souvent des atomes ou des molécules) que l'on assemble afin de former un objet de dimensions plus importantes. C'est par exemple le cas de la synthèse chimique de nanoparticules métalliques à partir de sels métalliques.

La figure 2 représente les deux types d'approche, descendante (*top-down*) et ascendante (*bottom-up*).

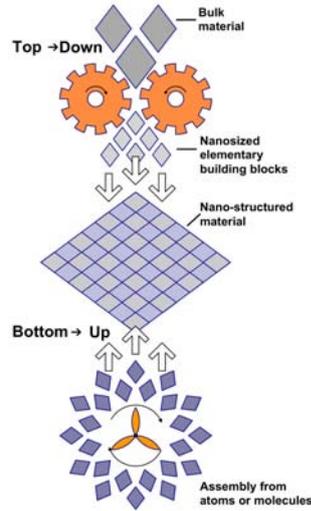


FIGURE 2 – Schéma représentant les approches descendante (*top-down*) et ascendante (*bottom-up*). Extrait de la référence [3].

Cependant, la miniaturisation révèle certains obstacles. Outre les problèmes de perte des propriétés mécaniques des matériaux ou de surchauffe des circuits électroniques, les concepteurs se heurtent à un problème autrement plus complexe : le changement des lois physiques lorsque l'on passe de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire.

Penchons-nous sur le cas de la fabrication d'une pièce mécanique, par exemple un engrenage fabriqué par enlèvement de matière à partir d'un morceau de métal. Mettons de côté les contraintes techniques et supposons que nous soyons capables d'arriver à fabriquer un engrenage constitué de quelques dizaines d'atomes. Notre engrenage aurait alors des dimensions nanométriques. On ne peut alors plus le considérer comme un solide mais comme un agrégat d'atomes car à cette échelle, la matière ne suit plus les lois de la physique classique, mais celles de la physique quantique. Le comportement des systèmes soumis à ces lois est très différent et il est impossible de le prédire de manière intuitive. Il faut donc imaginer de nouveaux systèmes pour recréer les différentes pièces et systèmes mécaniques tels que nous les connaissons à notre échelle.

Les travaux de recherche et les connaissances acquises à ce sujet forment le domaine des nanosciences, en plein essor depuis quelques décennies. Voyons donc quelques exemples de nanosystèmes mécaniques qui ont été développés dans la littérature.

1 Machines moléculaires

Une molécule technomimétique est une molécule qui transpose la fonction d'un objet macroscopique à l'échelle moléculaire.⁴ Ce concept a été développé au sein du Groupe

NanoSciences, où il a été mis en pratique pour développer une brouette moléculaire (voir page 18). De nombreux autres systèmes moléculaires ont été mis au point d'après ce concept, bien avant même qu'il soit exprimé.

Les systèmes présentés dans cette partie sont tous issus de la synthèse organique ou organométallique, qui suit le principe de l'approche ascendante. Il existe aussi des systèmes nanométriques développés selon une approche descendante, généralement grâce à des techniques physiques comme la lithographie. Dans ce cadre, la fabrication d'un pignon solide en silice d'un diamètre de 30 nm,⁵ mis au point par Christian Joachim et ses collaborateurs, est particulièrement illustratif.

1.1 La roue à cliquet

Une roue à cliquet est un mécanisme composé d'une roue crantée, d'un cliquet et d'un ressort (représenté schématiquement figure 3(i)). Le principe de fonctionnement est le suivant : le cliquet, plaqué à la roue par le ressort (ou la gravité dans certains cas), permet la rotation de la roue dans un sens donné et la bloque dans le sens inverse grâce au profil asymétrique des crans de la roue.

T. Ross Kelly et son équipe ont tenté de transposer un tel dispositif à l'échelle moléculaire.^{6,7} Ils ont développé un système basé sur un triptycène relié à un hélicène, représenté figure 3(ii). Dans ce système, la sous-unité triptycène joue le rôle de pignon, alors que l'hélicène joue le rôle de cliquet et de ressort.

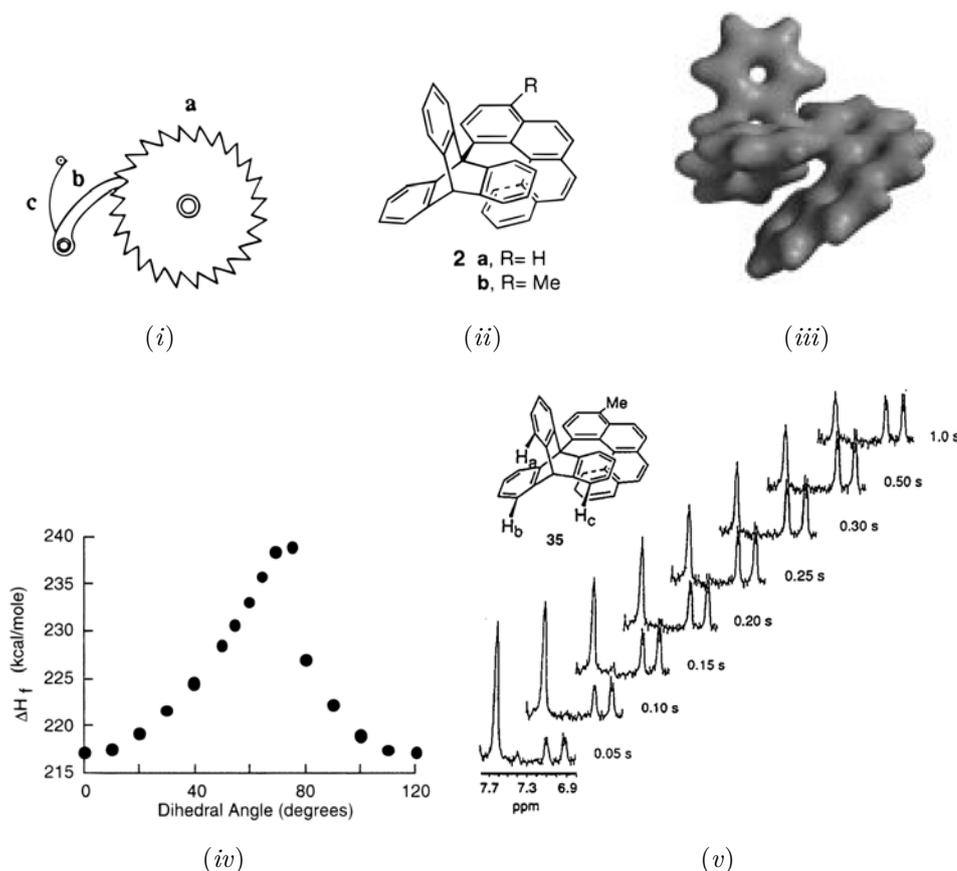


FIGURE 3 – (i) Un schéma de roue à cliquet : pignon (a), cliquet (b) et ressort (c). (ii) La roue à cliquet moléculaire de T. Ross Kelly. (iii) Une représentation de la densité électronique de la conformation la plus stable de **2a**. (iv) Profil énergétique calculé lors de la rotation autour de la liaison triptycène-hélicène. (v) Spectres RMN de l'expérience de transfert de polarisation de spin. Extrait de la référence [7].

Le fragment hélicène étant chiral, le profil énergétique de la rotation autour de la liaison triptycène-hélicène est asymétrique (et périodique, de période 120° , du fait de la symétrie C_3 du triptycène). Par analogie avec le profil asymétrique des crans de la roue à cliquet macroscopique, ils prévoyaient que par excitation thermique ce système allait permettre la rotation du fragment triptycène, sinon de manière unidirectionnelle, au moins en privilégiant un sens de rotation.

Afin de tester leur hypothèse, ils ont réalisé une expérience de transfert de polarisation de spin suivi par résonance magnétique nucléaire à 160°C . La figure 3(v) montre que le transfert de polarisation du proton H_c vers les protons H_a et H_b est identique, ce qui implique que les deux sens de rotation du triptycène sont équivalents. Cette molécule n'a donc pas une fonction de roue à cliquet dans ces conditions.

L'explication vient d'une faille dans la conception de ce système : si l'on regarde le profil énergétique de la rotation, on constate que l'énergie d'activation est identique dans les deux sens de rotation. Il est donc impossible de privilégier un sens de rotation par voie thermique.

Cet exemple illustre la difficulté de transposer un système macroscopique à l'échelle moléculaire, mais aussi un raisonnement. Pour réussir à concevoir correctement un tel système, il faut arriver à construire une nouvelle logique qui découlerait de la physique s'appliquant à cette échelle.

1.2 Le couple conique

Un couple conique est un dispositif formé de deux pignons non coplanaires qui permet de transmettre un mouvement de rotation dans une direction différente. Un tel système mécanique est représenté figure 4(i). Christopher Richards et Andrew Stevens ont transposé ce système⁸ en synthétisant une molécule reliant un métallocène de cobalt à un triptycène au travers d'un alcyne (figure 4(ii)).

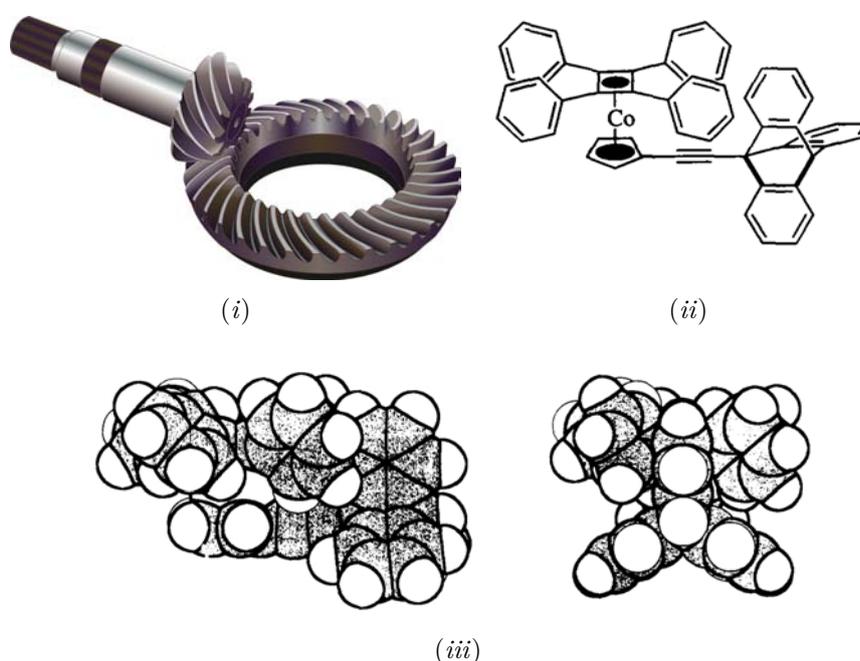


FIGURE 4 – (i) Un couple conique macroscopique. (ii) Le couple conique moléculaire développé par Christopher Richards et Andrew Stevens. (iii) Représentation du modèle moléculaire du métallocène de cobalt. Extrait de la référence [8].

Le premier pignon est formé d'un tétraphénylcyclobutadiène formant le ligand supérieur du métallocène de cobalt, le ligand inférieur étant constitué d'un triptycénylnéthynylcyclopentadiène. La rotation du premier pignon est assurée par l'atome de cobalt, alors que la rotation du second pignon est possible via la liaison C-C simple. La fonction alcyne permet quant à elle d'ajuster les distances entre les deux pignons, tout en gardant une structure rigide. L'utilisation du tétraphénylcyclobutadiène permet en plus d'obtenir un pignon à quatre dents et donc d'avoir un rapport de transmission différent de 1, un tour de tétraphénylcyclobutadiène provoquant la rotation de $\frac{4}{3}$ du triptycène.

Le comportement de ce système en fonction de la température a été étudié par RMN du proton, afin de déterminer le mouvement relatif du fragment triptycène par rapport à celui du fragment tétraphénylcyclobutadiène. Selon cette expérience, réalisée entre 260 et 203 K, les rotations du triptycène et du tétraphénylcyclobutadiène sont rapides par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Cela ne permet donc pas de conclure sur la corrélation de rotation des deux fragments, même si selon les auteurs on peut écarter le mécanisme de torsion de la liaison entre le fragment triptycène et la triple liaison carbone-carbone par analyse du modèle moléculaire (figure 4(*iii*)). La barrière de torsion de la liaison en tête de pont des triptycènes étant connue pour être très élevée,⁹ le modèle semble indiquer qu'un mécanisme de rotation corrélée aurait un coût énergétique plus faible. L'exemple précédent nous a montré qu'il est difficile d'appliquer un raisonnement classique à ces systèmes, il est donc difficile de se prononcer en l'absence de données plus concluantes.

1.3 L'engrenage

Plus récemment, Jay Siegel et son équipe se sont intéressés à l'étude d'un système d'engrenages moléculaires à base de triptycènes reliés à un fragment N,N'-éthylbibenzimidazole¹⁰ (première colonne du tableau présenté figure 5).

Afin d'évaluer les barrières énergétiques correspondant à la rotation synchronisée et à la rotation avec glissement (lorsqu'une dent « saute » dans l'engrenage), ils ont réalisé des calculs d'optimisation de géométrie par DFT (figure 5). La symétrie C_2 correspond à la symétrie minimale pour avoir une rotation concertée, C_s correspond à la symétrie de l'état de transition de la rotation concertée et C_{2v} correspond à la symétrie de l'état de transition si une dent « saute » (rotation découplée). Pour chaque conformation, l'énergie relative à la géométrie C_2 est présentée.

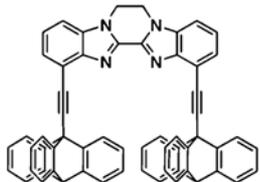
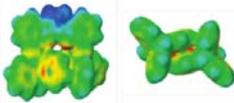
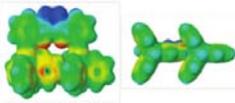
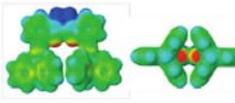
	C_2	C_s	C_{2v}
	 0 kcal/mol	 7.34 (3.67) kcal/mol	 11.57 (7.90) kcal/mol

FIGURE 5 – Tableau récapitulatif de l'étude théorique réalisée par Jay Siegel et ses collaborateurs. Extrait de la référence [10].

Il est à noter que pour les calculs, un ajustement a été nécessaire : le cycle dihydropyrazine n'est pas plan, or les symétries C_s et C_{2v} imposent sa planarité. Afin d'estimer le coût énergétique de cette planarité, la structure correspondante sans les triptycènes a été optimisée en symétries C_2 et C_s , afin d'enlever la contribution de l'interaction des « pignons ». La différence d'énergie entre ces deux structures a ensuite été retirée aux minima de symétrie C_s et C_{2v} (représenté entre parenthèses). Ces calculs semblent privilégier un mécanisme de rotation concertée, dont la barrière énergétique est plus basse que pour une rotation décorrélée. Ils ont de plus été corroborés par le fait que la conformation de la

molécule synthétisée dans sa structure cristalline est similaire à la structure calculée de symétrie C_s , indiquant une relative stabilité par rapport à la structure calculée de symétrie C_{2v} .

Comme dans l'exemple précédent, les expériences de RMN en variation de température n'ont pas donné de résultats, cependant les calculs fournissent une indication du comportement possible d'un tel système.

Cet exemple montre que la chimie théorique est un allié de choix dans la conception de tels systèmes ainsi que dans la compréhension de leur comportement.

1.4 L'ascenseur moléculaire

On ne peut pas parler de machines moléculaires sans parler des rotaxanes, ces assemblages moléculaires formés d'une chaîne linéaire enfilée dans un macrocycle et bloquée à ses extrémités par des bouchons, qui sont les éléments de base de nombreuses machines moléculaires.¹¹

On peut citer par exemple l'ascenseur moléculaire, développé par Fraser Stoddart et Vincenzo Balzani.^{12,13} Leur système est basé sur un rotaxane bistable commandé par variation de pH (figure 6(i)) qu'ils ont formellement trimérisé afin d'obtenir la molécule entrelacée représentée figure 6(ii), contenant une plateforme pouvant coulisser le long de trois pieds.

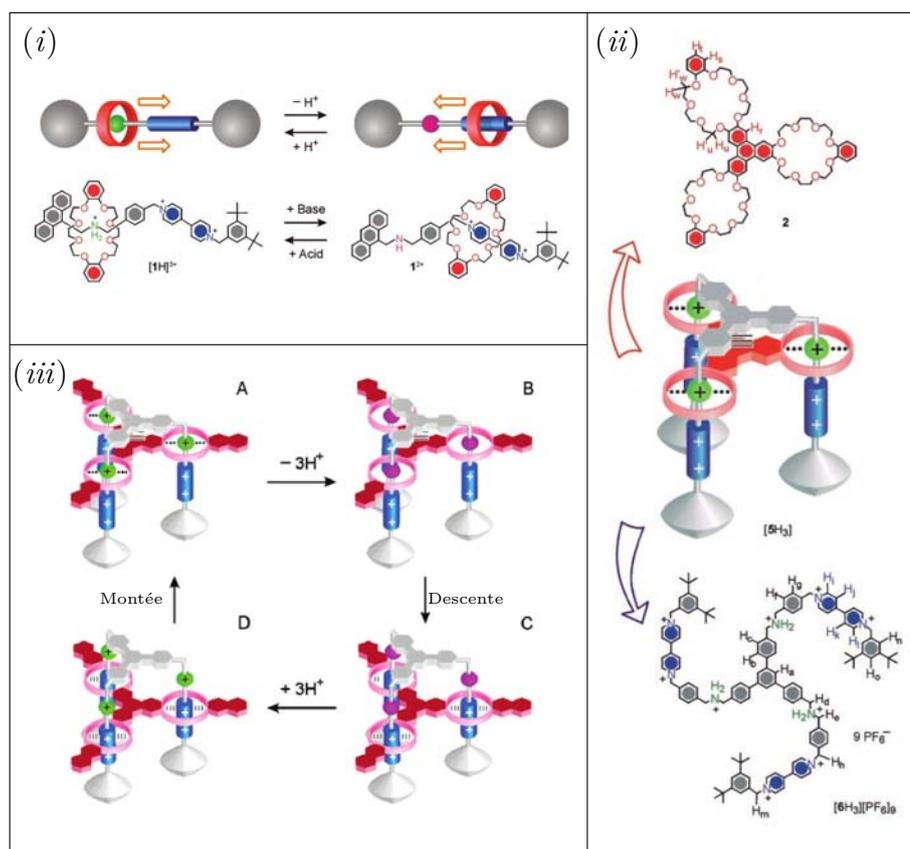


FIGURE 6 – (i) Rotaxane formant un système bistable contrôlé par pH. (ii) Ascenseur moléculaire développé par Fraser Stoddart et Vincenzo Balzani. (iii) Cycle de fonctionnement de l'ascenseur moléculaire. Adapté des références [12] et [13].

La figure 6(iii) présente le cycle de fonctionnement de l'ascenseur moléculaire. Lorsque la fonction amine est protonée (et donc chargée, boule verte), elle est en interaction avec le macrocycle (A). La plateforme est dans la position haute. En ajoutant de la base, la fonction amine se déprotonne et devient neutre (boule rose, B). Le macrocycle se déplace alors vers le fragment bipyridinium (cylindre bleu, C), pour lequel il a plus d'affinité. Cela provoque le déplacement de la plateforme vers la position basse. En ajoutant ensuite de l'acide, la fonction amine se reprotone (boule verte, D) et le macrocycle se déplace vers la fonction ammonium (A). La plateforme revient en position haute.

1.5 Transport macroscopique par des machines moléculaires

Un exemple d'utilisation de machines moléculaires à base de rotaxane est le travail de David Leigh, Petra Rudolf, Francesco Zerbetto et leurs collaborateurs. En greffant des rotaxanes sur une surface d'or, ils ont réussi à déplacer une goutte de diiodométhane sur une distance de l'ordre du millimètre.

Pour ce faire, ils ont utilisé un rotaxane à deux stations (figure 7(i)). La première station est une fonction tétrafluorosuccinamide. La seconde est une fonction fumaramide, pouvant s'isomériser en maléamide sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet.

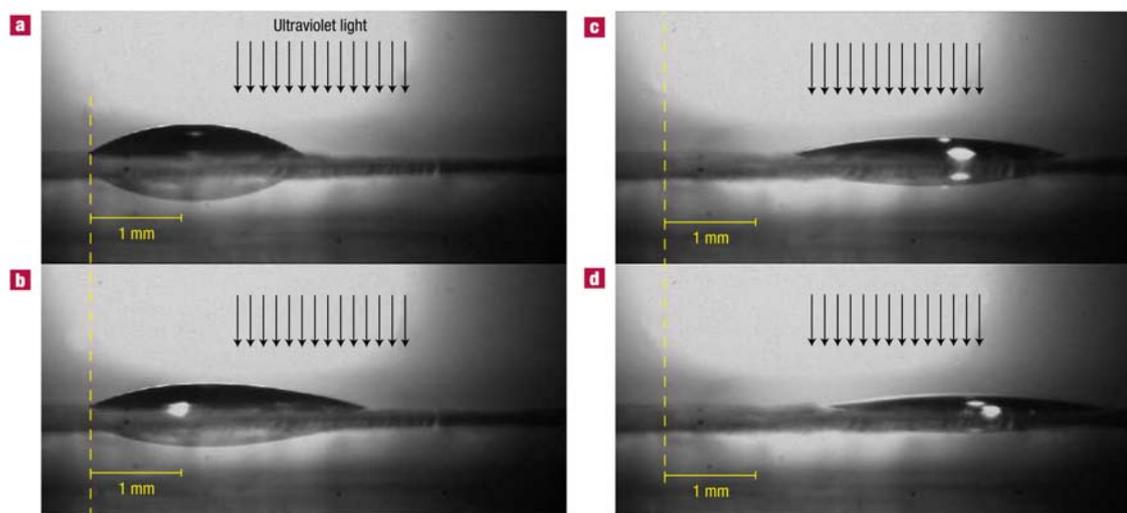
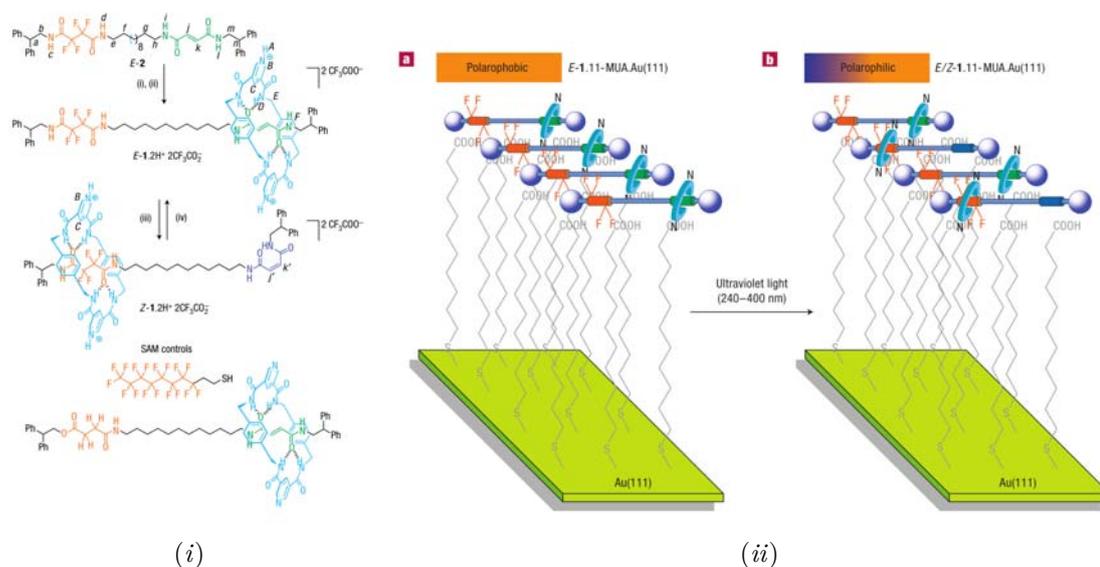


FIGURE 7 – (i) Rotaxane utilisé par David Leigh et coll. (ii) Schéma de fonctionnement du système de transport surfacique mis en place. (iii) Photographies du déplacement de la goutte. Extrait de la référence [14].

Le macrocycle présente une forte affinité pour le groupe fumaramide et une faible affinité pour le groupe maléamide. Lorsque le fragment fumaramide est présent dans le rotaxane (isomère *E*), le macrocycle est en interaction avec ce fragment, laissant le fragment tétrafluorosuccinamide libre. Lorsque le fragment fumaramide est isomérisé en maléamide (isomère *Z* du rotaxane), c'est le fragment tétrafluorosuccinamide qui interagit avec le macrocycle, isolant ainsi la partie fluorée du rotaxane de l'extérieur.

En greffant ces rotaxanes sur une monocouche ordonnée d'acide 11-mercaptopundécanoïque elle-même greffée sur une surface d'or (111) (figure 7(ii)), on peut contrôler la présence

de tétrafluorosuccinamides libres par rayonnement UV. Or l'angle de mouillage d'une goutte déposée sur une surface varie fortement pour de faibles variations de concentration de fluoroalcanes déposés sur cette surface, que ce soit pour des liquides polaires ou apolaires.

En déposant une goutte de 1.25 μL de diiodométhane sur la couche de rotaxane et en irradiant localement une zone de la surface, ils ont provoqué une isomérisation du rotaxane de *E* en *Z*, donc une diminution de la concentration en groupes fluorés libres, ce qui a eu pour effet une augmentation locale de l'angle de mouillage. Cela a eu pour conséquence d'entraîner un mouvement macroscopique de la goutte vers la zone où le mouillage était plus important, sur une distance de l'ordre de 1 mm (figure 7(*iii*)).

2 Molécule unique sur surface

Les exemples précédents considèrent tous un ensemble de molécules, que ce soit en solution, dans un cristal ou même greffées sur une surface. Les techniques d'analyse utilisées mesurent un comportement moyen des machines moléculaires. Il serait donc intéressant de pouvoir étudier le comportement d'une molécule unique si l'on souhaite réellement pouvoir transposer un système macroscopique à l'échelle moléculaire.

À l'heure actuelle, il existe différents outils technologiques permettant d'obtenir la résolution atomique. On peut par exemple citer les microscopies électroniques, dont le principe est de bombarder des électrons sur un échantillon. On peut alors observer les électrons transmis (microscopie électronique en transmission — TEM) ou encore détecter d'autres types d'électrons générés par l'interaction entre l'échantillon et les électrons primaires (électrons bombardés), comme les électrons secondaires ou les électrons rétrodiffusés (microscopie électronique à balayage — SEM). On peut aussi citer les microscopies à sonde locale comme la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie à effet tunnel (STM), qui en plus de permettre d'étudier des surfaces et les objets déposés, permettent aussi leur manipulation, contrairement aux techniques de microscopie électronique. De plus, dans le cas du STM, la mesure du courant tunnel au cours de la manipulation donne des informations sur les mouvements internes de la molécule pendant sa manipulation.

Dans la microscopie à force atomique, on fait interagir une pointe au bout d'un cantilever avec le substrat et on mesure certaines grandeurs physiques sur le cantilever (généralement une fréquence d'oscillation). Il existe plusieurs modes de travail, un des modes les plus prometteurs étant le mode « non-contact » dans lequel le cantilever est placé en régime d'oscillations forcées. L'interaction avec le substrat perturbe cette fréquence. On peut alors cartographier un échantillon en le balayant avec la pointe, en choisissant de rester à fréquence constante ou d'ajuster la fréquence à la fréquence de résonance du système.¹⁵

La microscopie à effet tunnel a été choisie pour étudier les molécules synthétisées dans notre équipe. Ce choix a été motivé en partie par des raisons techniques : à l'heure actuelle, le microscope à effet tunnel est mieux maîtrisé que le microscope à force atomique. Comme on l'a vu précédemment, il permet de manipuler des atomes ou des molécules. C'est un instrument qui permet aussi une diversité de surfaces d'étude (métalliques, isolantes, semi-conductrices), de températures (de quelques K à plusieurs centaines de K)

et d'environnement (sous air, sous vide, sous atmosphère inerte).

2.1 Le microscope à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel a été inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM Zürich, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986.

Le principe de fonctionnement est d'appliquer une différence de potentiel entre une pointe de dimensions atomiques et le substrat à étudier, et de les rapprocher grâce à des moteurs piézoélectriques (figure 8(i)). Lorsque la distance entre la pointe et le substrat est suffisamment petite, on observe l'apparition d'un courant à travers la jonction tunnel (J_T), typiquement de l'ordre du nA. Le courant tunnel mesuré dépend du voltage appliqué (V_T), de la distance entre la pointe et l'échantillon (s), mais aussi de la densité d'états locale de l'échantillon.

On peut alors balayer l'échantillon à étudier et mesurer la variation de courant en gardant la position verticale de la pointe constante, ou mesurer la variation de hauteur de pointe, en imposant de maintenir constant le courant tunnel. C'est d'ailleurs la technique originale et celle qui présente la meilleure résolution : le courant tunnel décroissant de façon exponentielle selon la taille de la jonction tunnel, pour garder un courant constant il faut une très grande précision sur la coordonnée verticale. On peut aussi, à hauteur constante, faire varier la différence de potentiel et mesurer le courant tunnel. On obtient ainsi une cartographie locale de la densité d'états en fonction du voltage, et donc de l'énergie. Cette technique est appelée « spectroscopie de courant tunnel » ou STS. L'un des microscopes STM du Groupe NanoSciences est représenté figure 8(ii).

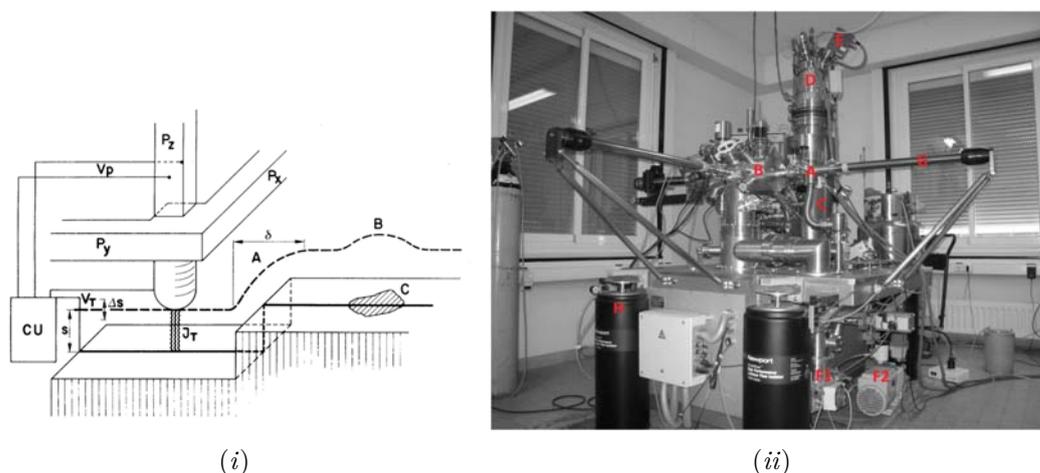


FIGURE 8 – (i) Schéma illustratif du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. La pointe est positionnée grâce à trois moteurs piézoélectriques P_x , P_y et P_z . Ce dernier adapte la taille s de la jonction tunnel J_T grâce à l'unité de contrôle CU en fonction du mode de travail choisi (courant constant ou hauteur constante). V_T est la tension appliquée à la jonction. La trajectoire de la pointe au cours d'une acquisition est représentée par la ligne en pointillés. Elle rencontre une marche (A), puis détecte (B) un point de contamination (C). Extrait de la référence [16]. (ii) Photographie d'un microscope à effet tunnel. (A) sas d'introduction des échantillons ; (B) chambre de préparation ; (C) chambre du microscope ; (D) cryostats ; (E) préamplificateur ; (F1) et (F2) pompes à vide ; (G) canne de transfert des échantillons ; (H) pieds pneumatiques. Extrait de la référence [17].

2.2 Manipulation d'atomes : écriture atomique

La première manipulation d'atomes par STM a été réalisée par des chercheurs d'IBM, Donald Eigler et Erhard Schweizer, en 1990.¹⁸ Ils ont manipulé des atomes de xénon sur une surface de nickel (110) à 4 K sous ultra-vide pour former le sigle IBM (figure 9(i)).

Le choix de la surface de nickel a été motivé par la nécessité d'avoir une rugosité de la surface d'énergie potentielle suffisamment importante pour pouvoir visualiser les atomes de xénon, mais aussi suffisamment faible pour pouvoir les déplacer.

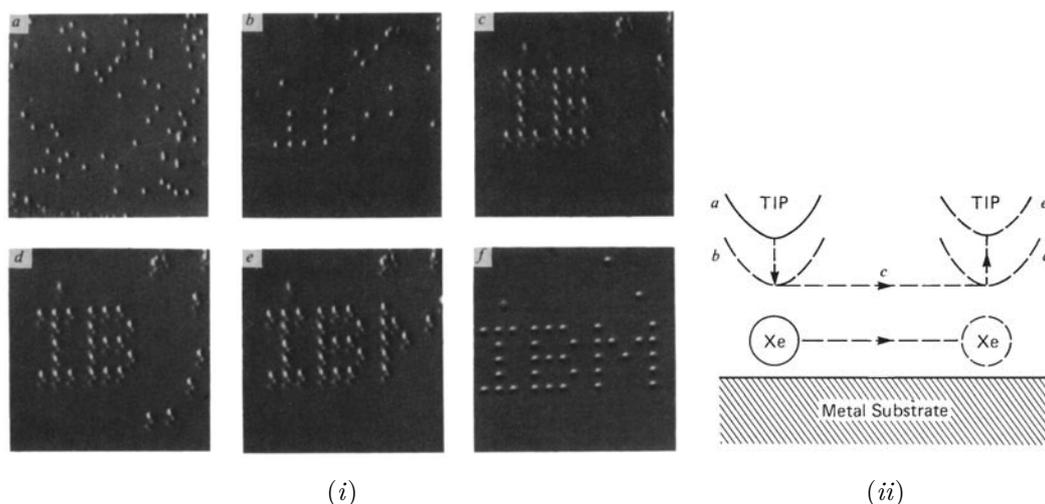


FIGURE 9 – (i) Différentes images représentant l’avancement de la manipulation des atomes de xénon pour former le sigle IBM. L’image *a* est une image de la surface juste après le dépôt des atomes de xénon. Les images *b* à *e* montrent les étapes intermédiaires. L’image *f* est le résultat final. Les images ont été réalisées à un voltage de 10 mV et un courant tunnel de 1 nA. (ii) Représentation schématique de la manipulation d’un atome de xénon. Extrait de la référence [18].

Le procédé de manipulation des atomes est relativement simple (figure 9(ii)) : la pointe est placée au dessus de l’atome à déplacer (*a*) et le courant tunnel de consigne est augmenté à une valeur de quelques dizaines de nA (10-60 nA) afin d’augmenter l’interaction entre la pointe et l’atome de xénon, ce qui a aussi pour effet de rapprocher la pointe de l’atome (*b*). La pointe est alors déplacée (*c*) vers son point de destination (*d*) à une vitesse de 4 Å/s, emportant avec elle l’atome de xénon. Pour « relâcher » l’atome de xénon (*e*), le courant tunnel de consigne est remis à une valeur de 1 nA.

2.3 Manipulation de molécules : un pignon moléculaire sur une crémaillère

Un bel exemple de transposition d’un système macroscopique à l’échelle moléculaire couplé à une manipulation de molécule par STM a été réalisé au sein du Groupe NanoSciences en collaboration avec l’équipe de Francesca Moresco.¹⁹ Un système pignon-crémaillère (figure 10(i), a et c) a été obtenu par dépôt d’une monocouche d’hexa-*tert*-butylpyrimidopentaphénylbenzène (figure 10(i)b), sur le bord de laquelle une des molécules a été manipulée par STM (figure 10(i)c).

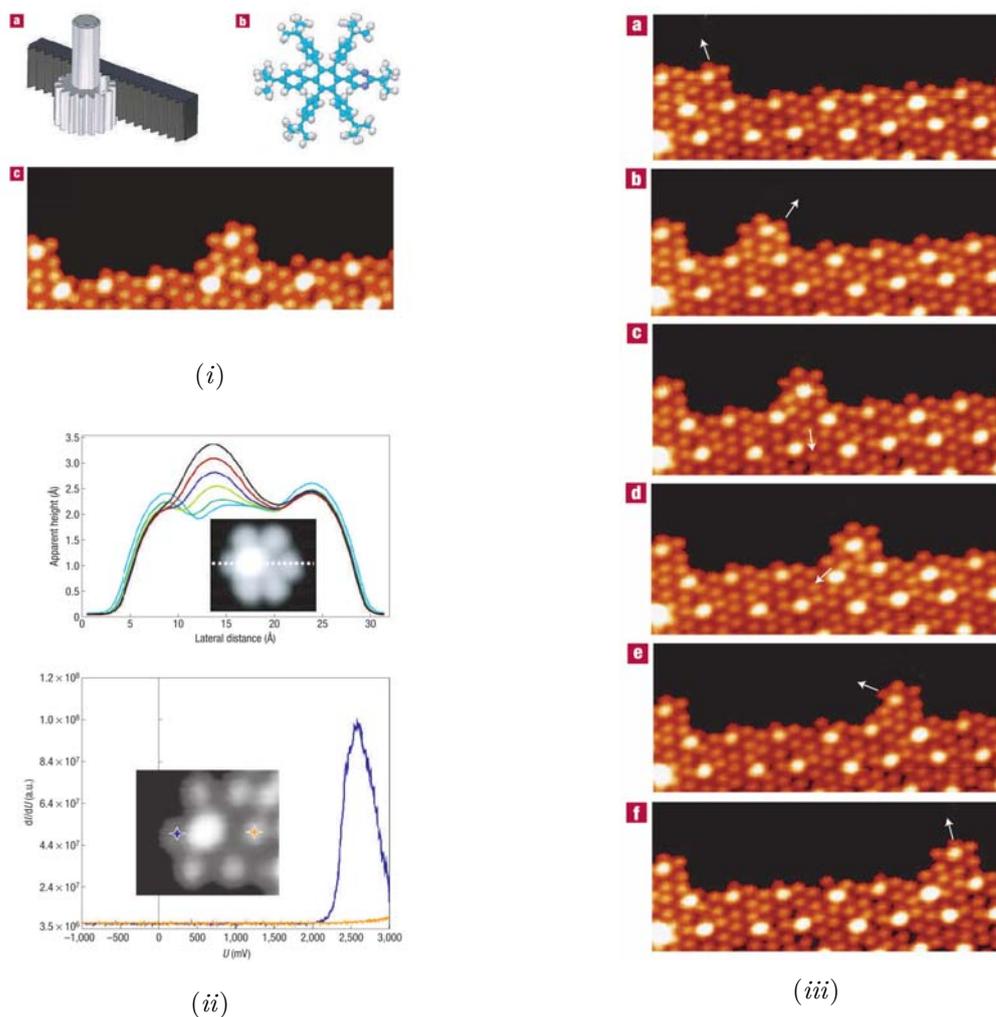


FIGURE 10 – (i) (a) Système macroscopique pignon-crémaillère. (b) Molécule d’hexa-*tert*-butylpyrimidopentaphénylbenzène (C en bleu clair, H en blanc et N en bleu foncé). (c) Image STM du système moléculaire pignon-crémaillère. (ii) Haut : hauteur apparente calculée d’une molécule à différents voltages. Le voltage maximum de 2V est représenté par la courbe noire. L’encart représente une image calculée de la molécule à $U=1,8V$. Bas : courbes dI/dV expérimentales, mesurées sur le bras marqué (en bleu) et sur un bras non marqué (en rouge), montrant l’état résonant localisé sur le fragment pyrimidine (bras marqué). L’encart représente l’image expérimentale d’une molécule mesurée à $U=2,2V$. Les points de mesure des courbes dI/dV sont indiqués. (iii) Série d’images montrant le mouvement du pignon (orienté par la flèche blanche) le long de sa crémaillère. Extrait de la référence [19].

Cette molécule, très proche structurellement de l’hexa-*tert*-butylhexaphénylbenzène, forme tout comme cette dernière des assemblages supramoléculaires ordonnés en îlots lorsqu’elle est déposée sur une surface de Cu(111). Elle possède six groupements aryles inclinés par rapport au benzène central, formant ainsi une sorte de pignon à six dents

possédant une cavité en son centre.

En synthétisant une molécule dissymétrisée par substitution d'un phényle par une pyrimidine, André Gourdon et ses collaborateurs ont fabriqué un système dont on peut voir l'orientation par STM. Ce remplacement formel de deux CH par deux N, comparable à l'étiquetage de l'un des bras de la molécule, provoque un changement dans la structure orbitale, ce qui a pour effet de modifier localement le contraste de l'image STM dans certaines conditions. La figure 10(ii) montre l'étude de l'effet de cette étiquette : les courbes calculées montrent que le contraste de l'étiquette est visible à un voltage supérieur à 2V et qu'en diminuant le voltage, le contraste diminue jusqu'à disparaître. Cela a été confirmé par les résultats expérimentaux et expliqué par la présence d'un état résonant localisé sur le bras étiqueté (figure 10(ii) en bas).

La procédure de manipulation est la suivante : on place la pointe STM au centre de la molécule à manipuler et on descend la pointe de 4 Å, ce qui a pour effet d'emprisonner la molécule. La pointe est ensuite déplacée le long de la crémaillère : le centre « creux » de la molécule permet sa translation en suivant la pointe, tandis que les bras et la présence des autres molécules formant la crémaillère provoquent sa rotation (figure 10(iii)).

Cet exemple montre bien la nécessité d'une collaboration étroite entre chimistes, physiciens et théoriciens pour la conception de tels systèmes ainsi que pour leur compréhension.

2.4 Manipulation de molécules : le sexiphényle

Un dernier exemple de manipulation de molécules par STM est le travail réalisé par le professeur Saw-Wai Hla et ses collaborateurs.²⁰ Ils ont étudié le comportement d'une molécule isolée de sexiphényle déposée sur une surface d'Ag(111) à très basse température (6 K) sous ultravide.

Ils ont observé que les molécules se plaçaient préférentiellement le long des directions de plus haute densité atomique de la surface. De plus, ils ont pu observer un comportement inattendu : en tentant de déplacer la molécule grâce à la pointe, celle-ci, après avoir été « lâchée », continue sa trajectoire jusqu'à s'écraser sur un cluster d'argent (figure 11(i)).

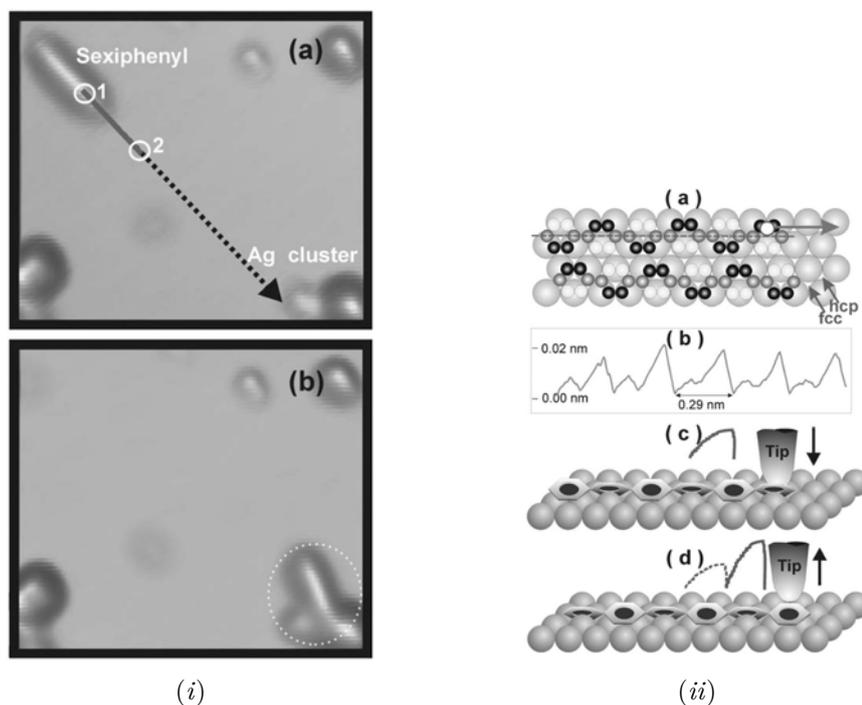


FIGURE 11 – (i) Images STM de la manipulation de la molécule de sexiphényle : (a) image initiale (la ligne continue représente le trajet de la manipulation de 1 vers 2, la ligne pointillée la trajectoire supposée de la molécule jusqu'à sa destination finale observée) ; (b) image finale. (ii) Schéma explicatif du mécanisme de déplacement de la molécule de sexiphényle sur la surface : (a) vue de dessus ; (b) Variation de la hauteur de la pointe au cours de la manipulation ; (c) et (d) « Reptation » du sexiphényle. Extrait de la référence [20].

Afin de comprendre ce phénomène, ils ont réalisé une étude de manipulation du sexiphényle (figure 11(ii)). Au départ, la pointe est placée au dessus d'un phényle, légèrement décalée par rapport au centre (a). En déplaçant la molécule dans la direction indiquée par la flèche, ils observent un signal périodique dont la période correspond à la distance interatomique de la surface (b). Ils observent aussi que chaque période contient deux parties, une partie basse et une partie haute. Cela correspond à un changement de conformation de la molécule au cours du déplacement : le phényle oscille latéralement entre une position basse (c) et haute (d). Il s'ensuit un mouvement qu'on pourrait assimiler à une reptation. Cela est expliqué par la forme du potentiel dans lequel la molécule physisorbée évolue. Cette même oscillation, générée par la manipulation de la molécule par la pointe, provoque une continuité du mouvement dans ce potentiel, jusqu'à ce que la molécule rencontre un obstacle (figure 11(i)(b)).

3 Roues et nanovéhicules

Focalisons nous à présent sur un type de machines moléculaires bien précis : les nanovéhicules. Ce sont des machines capables de se déplacer d'un point A à un point B en suivant une trajectoire plus ou moins définie. On peut envisager de leur faire transporter une molécule ou un atome. Ces machines peuvent se déplacer simplement par glissement sur la surface ou contenir des parties assimilables à des roues, que l'on souhaiterait voir tourner au cours de leur déplacement.

3.1 Roue triptycène et brouette moléculaire

La première molécule à rouler sur une surface, un diéthynyltriptycène (figure 12(i)a), a été synthétisée au sein du Groupe NanoSciences.²¹ Ce composé modèle pour l'étude de roues basées sur le fragment triptycène a été étudié par STM sous ultravide à très basse température (entre 20 et 30 K) sur surface de Cu(100).

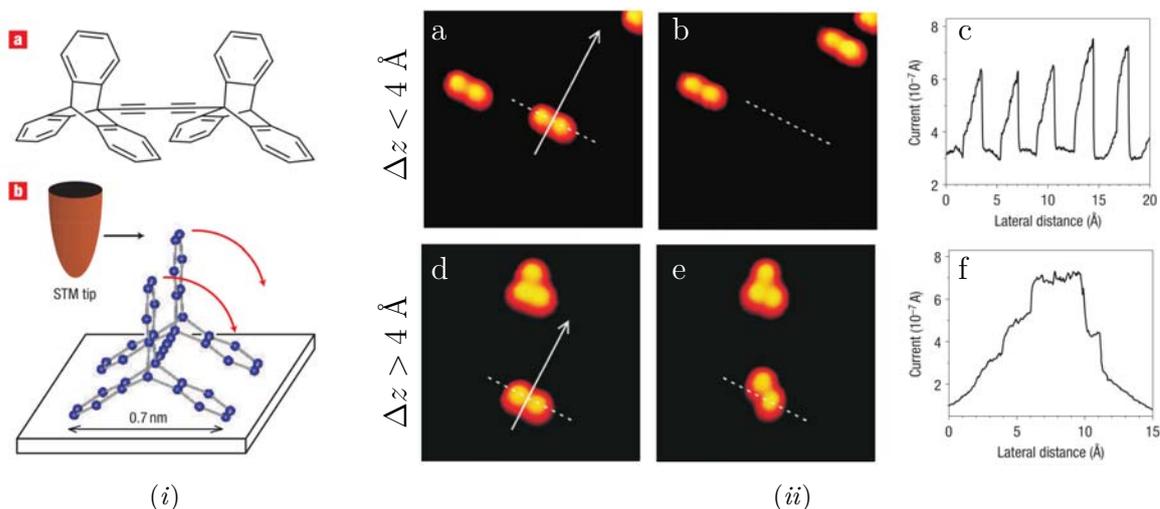


FIGURE 12 – (i) a. Représentation du dimère de roues triptycènes. b. Représentation schématique du mouvement de rotation du dimère triptycène sur la surface. (ii) Détail de l'expérience de manipulation du dimère triptycène sur la surface. Extrait de la référence [21].

La figure 12(ii) présente l'expérience STM de manipulation des roues. La partie supérieure (a-c) présente la manipulation lorsque la pointe est en dessous de la valeur seuil ($\Delta z = 4 \text{ \AA}$) à partir de laquelle on observe la rotation. L'image (a) montre la position originale du dimère manipulé (pointillés blancs) ainsi que la direction du mouvement de la pointe (flèche blanche). L'image (b) montre la position finale de ce dimère, translaté dans la direction du mouvement de la pointe. La courbe (c) représente le courant tunnel mesuré au cours de la manipulation. On peut y voir une série de pics correspondant à la position des rangées d'atomes de cuivre indiquant un mouvement de translation de la molécule sur la surface, les triptycènes ressentant fortement la rugosité de la surface. La partie inférieure de la figure (d-f) présente la manipulation de la molécule avec rotation du

triptycène. Celle-ci a lieu pour une hauteur de pointe supérieure à la valeur seuil de 4 Å. L'image (d) montre la position originale du dimère manipulé (pointillés blancs) ainsi que la direction du mouvement de la pointe (flèche blanche), l'image (e) la position finale du dimère ayant subi une rotation. Le courant tunnel mesuré (f) est beaucoup plus complexe. Après modélisation, il s'est avéré qu'il correspondait à la rotation d'une roue triptycène sur la surface. Il convient de noter que, dans certains cas, on peut obtenir la rotation simultanée des deux roues.

Un nanovéhicule équipé de ces roues, une brouette moléculaire, a aussi été synthétisé^{22,23} et étudié par STM^{24,25} (figure 13) sur le même type de substrat.

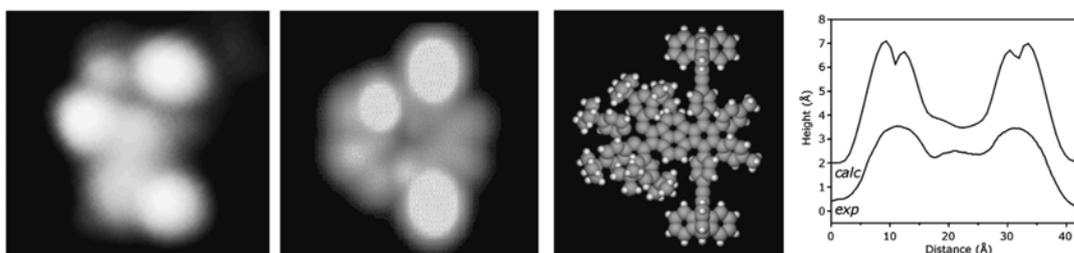


FIGURE 13 – Images STM calculée (a) et expérimentale (b) de la brouette moléculaire sur Cu(100). L'image calculée est basée sur le modèle moléculaire représenté en (c). Les profils expérimental et calculé au niveau de l'axe des roues sont représentés en (d). Extrait de la référence [24].

Malheureusement, la manipulation de cette molécule s'est avérée impossible en raison d'une trop forte interaction avec la surface (le système π des molécules polyaromatiques est connu pour interagir fortement avec les surfaces métalliques²⁶). Un fait expérimental intéressant cependant est que la plateforme centrale non équipée des roues est manipulable par STM.²⁷ L'ajout de l'interaction des deux roues avec la surface est donc malheureusement le facteur déclenchant l'immobilité de la molécule.

3.2 Nanovéhicules de James Tour

Le groupe de James Tour a été très prolifique quant à la production de différents types de nanovéhicules, fondés sur différents types de roues (voir section suivante) et différents moyens de propulsion. On peut par exemple citer des nanovoitures à châssis droit ou courbé, des nanocamions ou encore des nanotrains auto-assemblés.²⁸ La figure 14 présente une vue d'ensemble des nanovéhicules synthétisés.

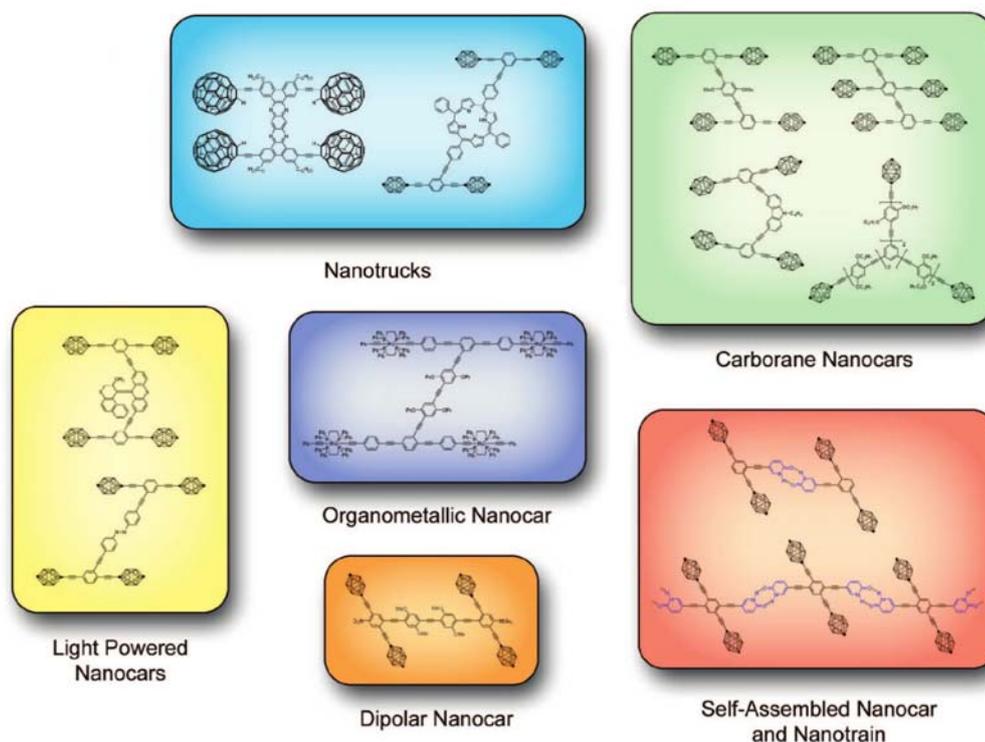


FIGURE 14 – Vue d’ensemble des nanovéhicules développés par James Tour. Adapté de la référence [28].

On peut aussi citer des systèmes originaux de propulsion de ces véhicules. Citons par exemple l’isomérisation photo-induite d’une double liaison contenue dans le châssis. Dans la figure 14, l’encart « *Light Powered Nanocars* » présente en bas la nanochenille,²⁹ contenant une fonction centrale azobenzène qui en s’isomérisant est censée faire avancer la molécule selon un mouvement similaire à celui d’une chenille, et en haut le véhicule motorisé,^{30,31} dont la rotation lors de l’isomérisation de la double liaison propulse le véhicule sur la surface. D’autres systèmes, tels que la polymérisation d’une oléfine³² qui propulserait le véhicule au fur et à mesure de la croissance de la chaîne, en plus des approches plus classiques de diffusion thermique³³ ou de la manipulation par pointe STM, ont aussi été imaginés.

Le premier véhicule développé, le nanocamion à roues C_{60} (figure 14, cadre bleu à gauche), possédait un châssis polyaromatique peu soluble, ce qui, combiné à la faible solubilité des C_{60} , provoquait des difficultés, notamment au niveau des purifications.³³ Il a donc été remplacé par une structure à base d’oligophénylèneéthylènes, généralement substitués par des chaînes alkoxy dans les positions 2 et 5 des phénylènes afin d’améliorer la solubilité des molécules.

Certaines de ces molécules ont été étudiées par STM sous ultravide, comme par exemple la nanovoiture à roues C_{60} ³³ (figure 15 en haut).

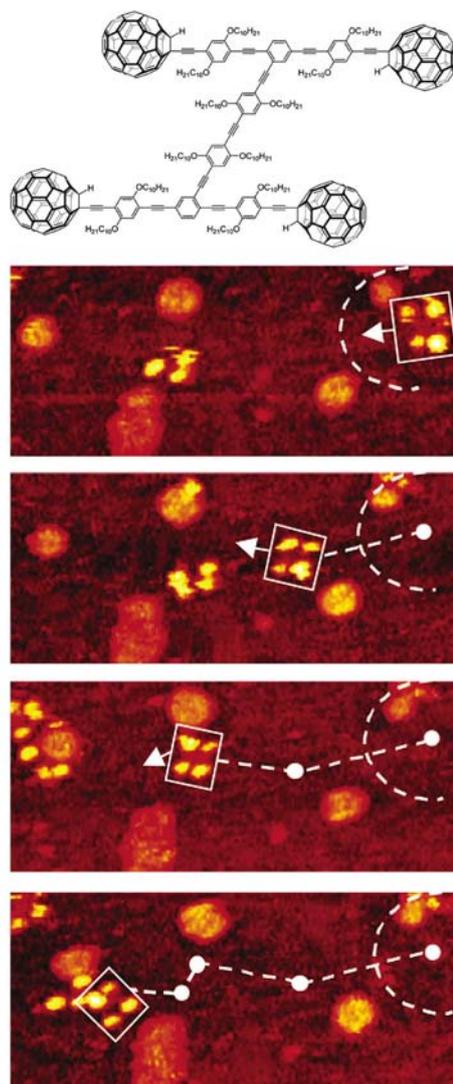


FIGURE 15 – Étude STM de la nanovoiture à roues C_{60} , représentée en haut. Adapté de la référence [33].

Cette étude a été réalisée sur une surface d'Au(111), à une température du substrat variant entre 170 et 300°C. En dessous de 170°C, les molécules restent relativement immobiles sur la surface, mais à partir de cette température, des mouvements combinés de rotation et de translation des molécules sont observés (figure 15). À partir de 225°C, le déplacement des molécules est trop important pour pouvoir les suivre par STM. On peut noter qu'ici le STM sert seulement à imager les molécules, il n'est aucunement question de leur manipulation.

La comparaison du comportement de cette molécule à celui d'un trimère de C_{60} qui a un mouvement majoritairement rotationnel leur permet de conclure au déplacement du nanovéhicule par rotation des roues sur la surface. Ce mouvement étant causé par la diffusion thermique des molécules sur la surface, il est toutefois difficile d'imaginer un

mécanisme réaliste de rotation unidirectionnelle corrélée des quatre roues provoquant le déplacement de la molécule sur la surface, à défaut d'une étude expérimentale plus poussée, éventuellement appuyée par une étude théorique.

3.3 Les roues développées par James Tour

Après la roue triptycène développée dans le Groupe NanoSciences, d'autres types de roues ont été développés au sein du groupe de James Tour. La figure 16 présente un récapitulatif des roues utilisées dans des nanovéhicules.

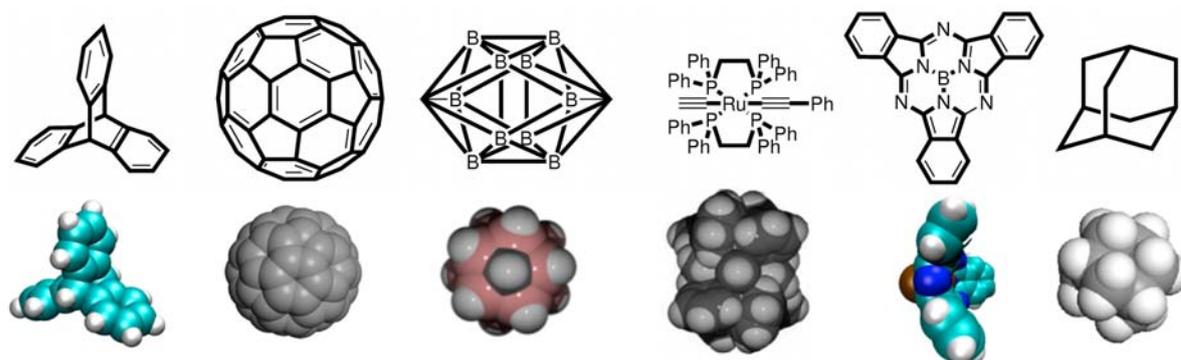


FIGURE 16 – Récapitulatif des différentes roues moléculaires utilisées dans des nanovéhicules. De gauche à droite : roue triptycène, roue C_{60} , roue p -carborane, roue organométallique, roue subphthalocyanine (voir chapitre 2) et roue adamantane. Adapté des références [34] et [35].

Les premières roues développées par James Tour ont été des molécules de C_{60} connectées au châssis grâce à un essieu de type alcyne. Ces molécules ont été choisies pour avoir été décrites dans la littérature comme pouvant rouler sur différentes surfaces.³⁶

Afin de pallier aux problèmes de solubilité inhérents à l'utilisation des C_{60} , une seconde génération de roues fondées sur des dérivés de type p -carborane a été développée.³⁷ Ces molécules présentent aussi l'avantage de ne pas être photoactives, ce qui pourrait permettre de les utiliser dans des nanovéhicules contenant un moteur photo-activé.

Une troisième génération utilise un complexe organométallique de ruthénium, le 1,2-bis-(diphénylphosphino)éthane ruthénium. Celui-ci présente une taille plus importante comparée aux roues de générations précédentes (1,2 nm de diamètre contre 1 nm pour le C_{60} et 0,8 nm pour le p -carborane), ce qui, selon leurs concepteurs, devrait permettre de les voir plus facilement par STM. La présence de ruthénium, élément de numéro atomique élevé, pourrait aussi permettre d'envisager l'étude des nanovéhicules équipés de ces roues par microscopie électronique.³⁵

La dernière génération de roues développées par James Tour est basée sur la molécule d'adamantane. Ce choix a été motivé par la volonté d'étudier le comportement des nanovéhicules par des techniques alternatives à la microscopie à effet tunnel. En effet, cette technique, bien qu'offrant une résolution souvent inégalée, est relativement lente (le temps

typique d'acquisition d'une image est de l'ordre de la minute). Les auteurs souhaitent donc s'orienter vers des méthodes de microscopie par fluorescence de molécule unique, beaucoup plus rapides et plus faciles à mettre en œuvre sur substrat isolant.³⁸

3.4 Le nanovéhicule de Ben Feringa

Le dernier exemple de nanovéhicule est celui mis au point par Ben Feringa et ses collaborateurs en 2011.³⁹ Dans cette molécule, ils ont choisi d'utiliser en guise de roues un moteur chiral précédemment mis au point dans leur laboratoire.^{40,41} La molécule et son principe de fonctionnement sont représentés figure 17.

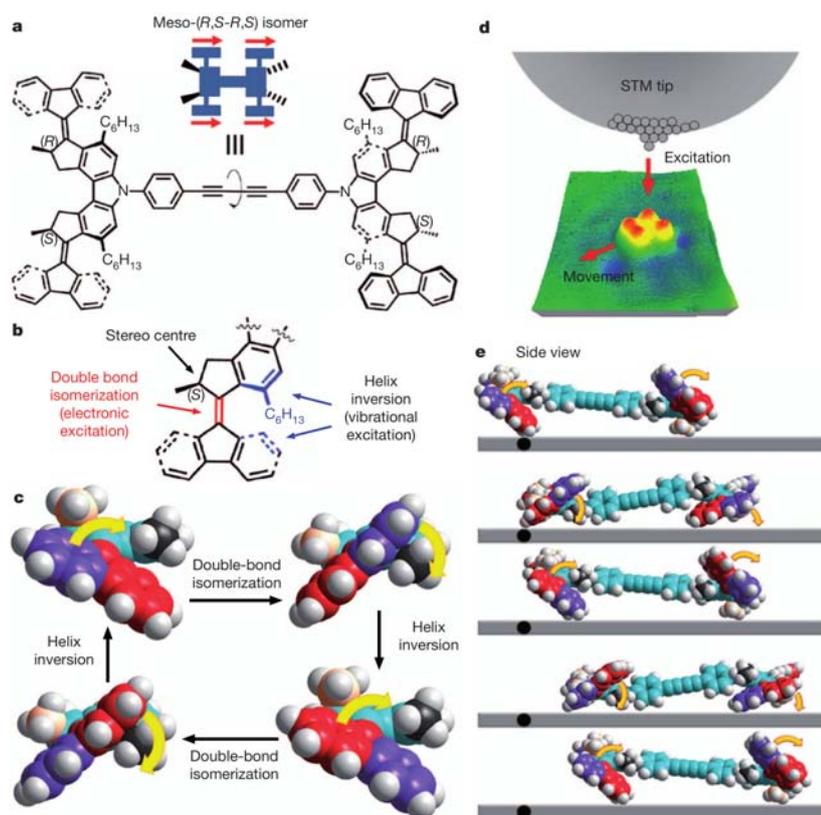


FIGURE 17 – a. Représentation du nanovéhicule développé par Ben Feringa. b. Représentation détaillée d'une roue, basée sur le moteur développé par l'équipe de Ben Feringa. c. Mécanisme de rotation des roues. d. Schéma de l'excitation du nanovéhicule par STM. e. Mécanisme du mouvement du nanovéhicule. Extrait de la référence [39].

Seul l'isomère (R,S-R,S), composé *meso* en solution (figure 17a) possède les quatre roues-moteurs orientés correctement. Le principe de rotation des roues (figure 17b) est un mécanisme en 4 étapes (figure 17c), composé de deux séquences « isomérisation de double liaison »-« inversion d'hélice ».

Selon les auteurs, ce mécanisme est provoqué sur les quatre roues de manière concertée

par le passage des électrons tunnel lors de l'excitation de la molécule par une impulsion électrique (figure 17d). La figure 17e représente ce mécanisme concerté.

La manipulation par STM, représentée figure 18, montre une évolution plus ou moins linéaire de la molécule sur la surface en 10 étapes (l'image (a) représente la position initiale du nanovéhicule, l'image (c) sa position finale et la séquence d'images (e) les positions intermédiaires). La linéarité non parfaite du mouvement (figure 18b) est expliquée par la difficulté de déclencher les quatre moteurs en même temps.

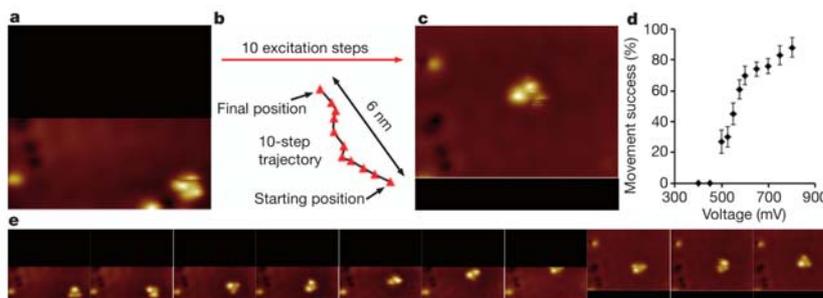


FIGURE 18 – Images STM de la manipulation du nanovéhicule de Ben Feringa. Extrait de la référence [39].

Dans tous les cas, une étude théorique poussée permettrait de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, ce qui montre une fois de plus la nécessité d'une collaboration entre expérimentateurs et théoriciens.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous intéresser aux derniers développements que j'ai effectués au cours de cette thèse sur le thème des nanovéhicules, au sein du Groupe NanoSciences.

Chapitre 1

Nanovéhicules à roues triptycènes

1.1 Travaux antérieurs effectués dans l'équipe

Après les travaux de synthèse de la brouette moléculaire,^{22,23} une nouvelle famille de nanovéhicules a été développée, basée sur un châssis polyaromatique connecté à quatre roues à travers d'une fonction alcyne jouant le rôle d'essieu.⁴² L'idée d'utiliser un châssis polyaromatique rigide, novatrice par rapport aux autres nanovéhicules décrits dans la littérature et comportant des fragments de type phénylène en guise de châssis, permet d'avoir un système plus rigide et une vraie zone de chargement pour tenter de transporter des petites molécules, comme par exemple un C₆₀. Les fonctions alcyne permettent quant à elles d'avoir une faible barrière de rotation de la roue par rapport au châssis.

1.1.1 Synthèse des châssis

Au cours de ces travaux, deux châssis ont été synthétisés, tous deux construits autour d'un cœur pérylène.⁴³ La synthèse est présentée figure 19.

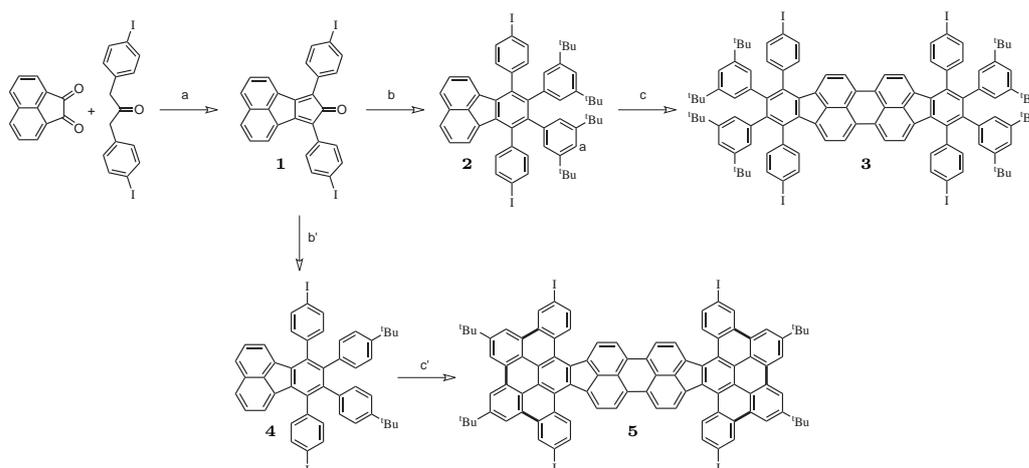


FIGURE 19 – a. KOH (1 éq.), T.A., 2 h, Ar, 44% ; b. 1,2-Bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)éthyne (1 éq.), Ph₂O, 250°C, micro-ondes (300 W), 45 min, 50% ; c. FeCl₃ (25 éq.), CH₂Cl₂/CH₃NO₂ (9 :1), Ar, 62% ; b'. 1,2-Di(4-*tert*-butylphényl)éthyne (1 éq.), Ph₂O, 260°C, micro-ondes (300 W), 45 min, 44% ; c'. FeCl₃ (25 éq.), CH₂Cl₂/CH₃NO₂ (9 :1), T.A., 15 min, Ar, 19%.

Le composé **1** est formé par une double réaction de Knoevenagel entre l'acénaphthène-quinone et la 1,3-di(4-iodophényl)propan-2-one dans des conditions basiques (étape a). La réaction de Diels-Alder de **1** avec le 1,2-bis(3,5-di-*tert*-butylphényl)éthyne ou le 1,2-di(4-*tert*-butylphényl)éthyne) permet d'obtenir les demi-châssis **2** ou **4** dans des conditions de haute température (étapes b et b').

Les châssis **3** ou **5** sont alors obtenus par couplage de Scholl utilisant le chlorure de fer (III) en présence de nitrométhane (étapes c et c').

Il est intéressant de remarquer que lors du couplage du demi-châssis **4**, on obtient le composé surcyclisé **5** qui n'est pas plan comme la partie polyaromatique du composé **3** mais incurvé. La figure 20 représente une vue de côté de la structure optimisée de ce châssis incurvé. Ceci est dû à une gêne stérique moindre dans le précurseur, ce qui autorise les fragments 4-*tert*-butylphényl à être coplanaires (dans **4**), alors que ce n'est pas possible avec les fragments di-*tert*-butylphényl présents dans le châssis **3**.

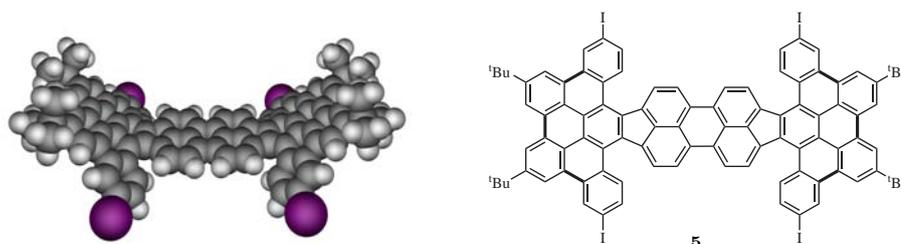


FIGURE 20 – Structure optimisée (à gauche) du châssis **5** représenté à droite.

1.1.2 Synthèse des nanovéhicules

Les nanovéhicules sont ensuite formés en une étape par un quadruple couplage de Sonogashira entre le châssis correspondant (**3** ou **5**) et l'ensemble roue-essieu 9-éthynyltritypcène (figure 21) : on obtient le nanovéhicule plan **6**, qui présente une coloration rose en solution ($\lambda_{max} = 569$ nm) et le nanovéhicule surcyclisé **7**, qui présente une couleur verte en solution ($\lambda_{max} = 669$ nm).

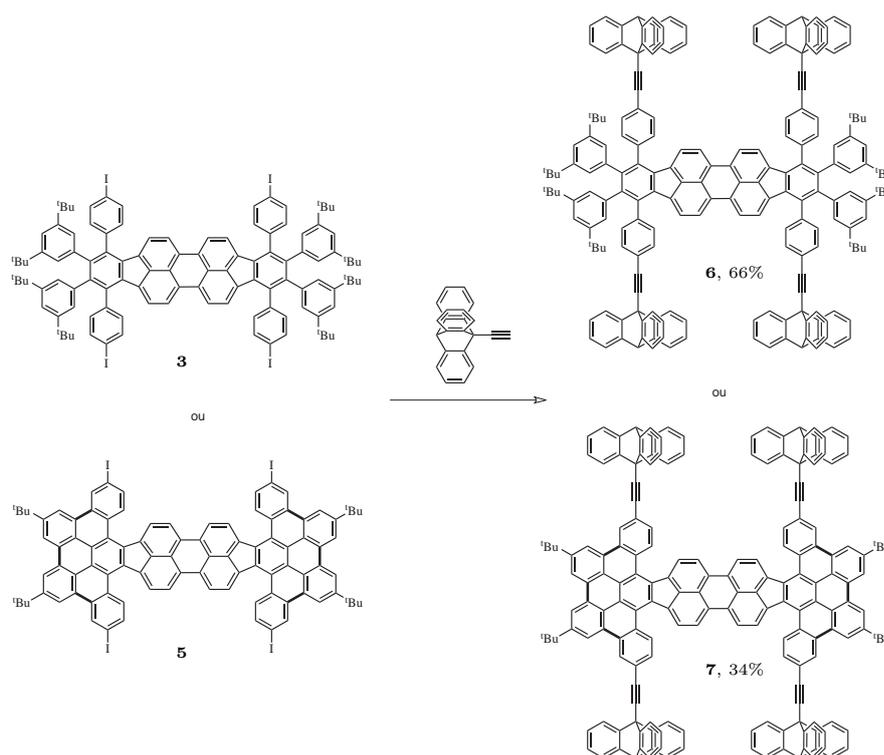


FIGURE 21 – 9-éthynyltritypcène, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10%), CuI (20%), piperidine/THF (1 : 1), 80°C, 6 h, Ar.

Les roues utilisées lors de la synthèse sont les roues de première génération, basées sur le fragment triptycène, tous les essais avec les roues de seconde génération s'étant avérés des échecs.

1.2 Étude sur SiB

Une étude STM du nanovéhicule **6** a ensuite été réalisée par le Prof. Franck PALMINO (Université de Franche-Comté). Suite aux résultats décevants sur surface métallique des nanovéhicules à roues triptycène (impossibilité de les déplacer), il a été décidé de déposer ces molécules sur surface semiconductrice afin d'explorer des voies d'étude alternatives. De plus, des résultats encourageants avaient été obtenus lors de l'étude d'un système modèle de roues triptycène sur surface SmSi^{44} (voir chapitre 4).

1.2.1 Présentation de la surface

La surface retenue pour cette étude est la reconstruction $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ\text{-B}$. Le silicium est un élément qui forme des structures cristallines contenant très peu de défauts. Les surfaces de silicium pur sont connues pour être très réactives en raison de l'existence à leur surface de liaisons pendantes (*dangling bonds*), dûes à la présence d'un électron non impliqué dans une liaison (les atomes de la dernière couche possédant seulement trois voisins). Le dépôt d'un élément du groupe III tel que Al, Ga ou In sur la surface (111) du Si permet de la passiver en saturant les liaisons pendantes des atomes de Si de la dernière couche, formant ainsi une reconstruction de surface composée d'adatoms du groupe III.^{45,46}

La particularité de la surface SiB est qu'au contraire des autres éléments du groupe III, le bore diffuse sous la surface pour substituer en position S_5 un atome de silicium qui se retrouve sur le site d'adsorption T_4 ,⁴⁷⁻⁴⁹ alors que l'aluminium, le gallium ou l'indium occupent un site T_4 ^{46,50} (figure 22(i)).

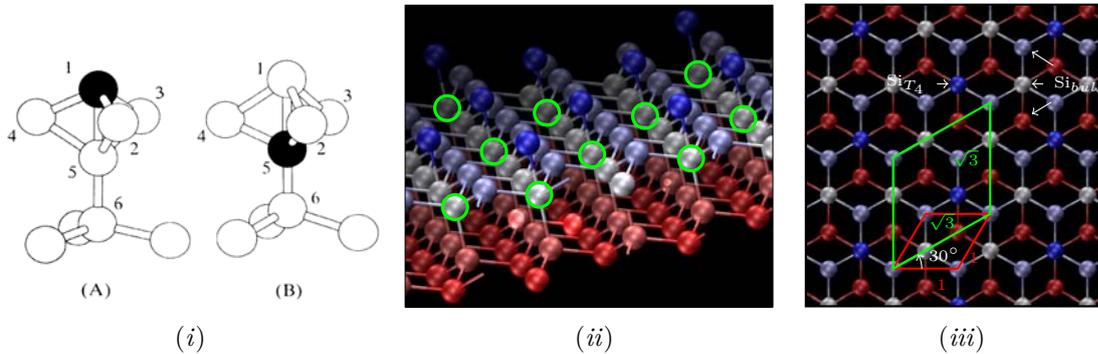


FIGURE 22 – (i) Position des éléments du groupe III (en noir) sur la surface $\text{Si}(111)$. L'aluminium, le gallium et l'indium se positionnent en position T_4 (représenté sur la structure A), indiquée par le n°1, alors que le bore se trouve en position S_5 (représenté sur la structure B), en n°5. Extrait de la référence [47]. Vues en perspective ((ii)) et de dessus ((iii)) de la surface SiB. La couleur varie en fonction de la coordonnée z .

La figure 22(ii) présente une vue en perspective des deux premières couches de la surface SiB. Les atomes les plus hauts sont en bleu foncé (ce sont les adatoms de Si occupant la position T_4) et les atomes les plus bas sont en rouge. Les atomes de bore sont entourés en vert. La figure 22(iii) montre la maille (1×1) de la surface (111) non reconstruite du silicium (en rouge), et la maille de la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ de SiB (en vert). Les atomes de bore sont situés juste en dessous des atomes bleu foncé.

Cette structure induit des propriétés de surface très différentes. Alors que les surfaces de Si sont connues pour leur forte réactivité avec leurs adsorbats, du fait de la présence des liaisons pendantes sur la surface, ce phénomène est fortement diminué sur la surface SiB.⁵¹⁻⁵⁴ En effet, la présence de l'atome de bore en substitution dans la seconde couche d'atomes, du fait de son électropositivité plus importante que celle du silicium et de la présence d'une orbitale non-occupée dans sa structure, change radicalement la structure électronique de la surface et provoque l'apparition de liaisons orientées vers l'intérieur du

matériau (*backbonds*).^{50,52}

Expérimentalement, cette surface peut être obtenue à partir d'un recuit de silicium dopé au bore,^{47,50,52} par décomposition thermique de dérivés du bore (B_2O_3 , HBO_2 , $B_{10}H_{14}$) suivi d'un recuit,^{50,51,54} ou encore par pulvérisation cathodique, aussi suivie d'un recuit.⁴⁷ Elle est stable pour des températures allant jusqu'à $900^\circ C$ ⁵⁰ et est stable à l'oxydation par O_2 .⁵¹

1.2.2 Résultats STM préliminaires

Le nanovéhicule **6** a été déposé sur surface SiB, par chauffage à $430^\circ C$. Ses dimensions sont rappelées figure 23.

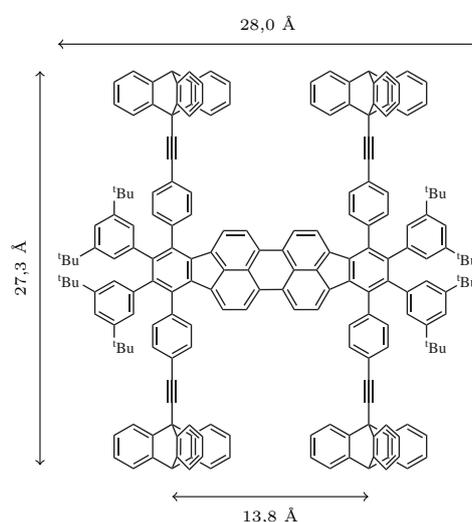


FIGURE 23 – Dimensions du nanovéhicule **6**, mesurées à partir d'une modélisation de mécanique moléculaire (Avogadro, Universal Force Field).

Une première série d'images STM a été obtenue (figure 24). Sur cette série d'images, on peut observer deux types d'objets sur la surface. Le premier type d'objet, entouré en vert, possède des dimensions d'environ $7,4 \text{ nm} \times 4,2 \text{ nm}$, ce qui semble beaucoup trop important pour être un nanovéhicule. Il peut s'agir d'une impureté présente dans l'échantillon déposé, ou un ensemble de fragments de molécules détruites lors du dépôt. De plus, ce type d'objet semble être fixe sur la surface, on peut donc l'utiliser comme point de référence. Le second type d'objet observé, entouré en rouge, possède des dimensions d'environ $3,6 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm}$, qui sont compatibles avec les dimensions du nanovéhicule ($2,8 \text{ nm} \times 2,7 \text{ nm}$). Il faut ici rappeler que ce que l'on voit sur une image STM est la résultante de l'interaction entre le système électronique de la molécule et le système électronique de la surface. On comprend donc aisément que les distances mesurées sur un modèle tridimensionnel de la molécule seront systématiquement inférieures à celles des motifs observés. De plus, cet objet diffuse

sur la surface, et change d'orientation au cours du temps. On observe d'ailleurs trois orientations pour cet objet (flèches blanches figure 24), correspondant aux orientations des adatoms de la couche supérieure de la surface.

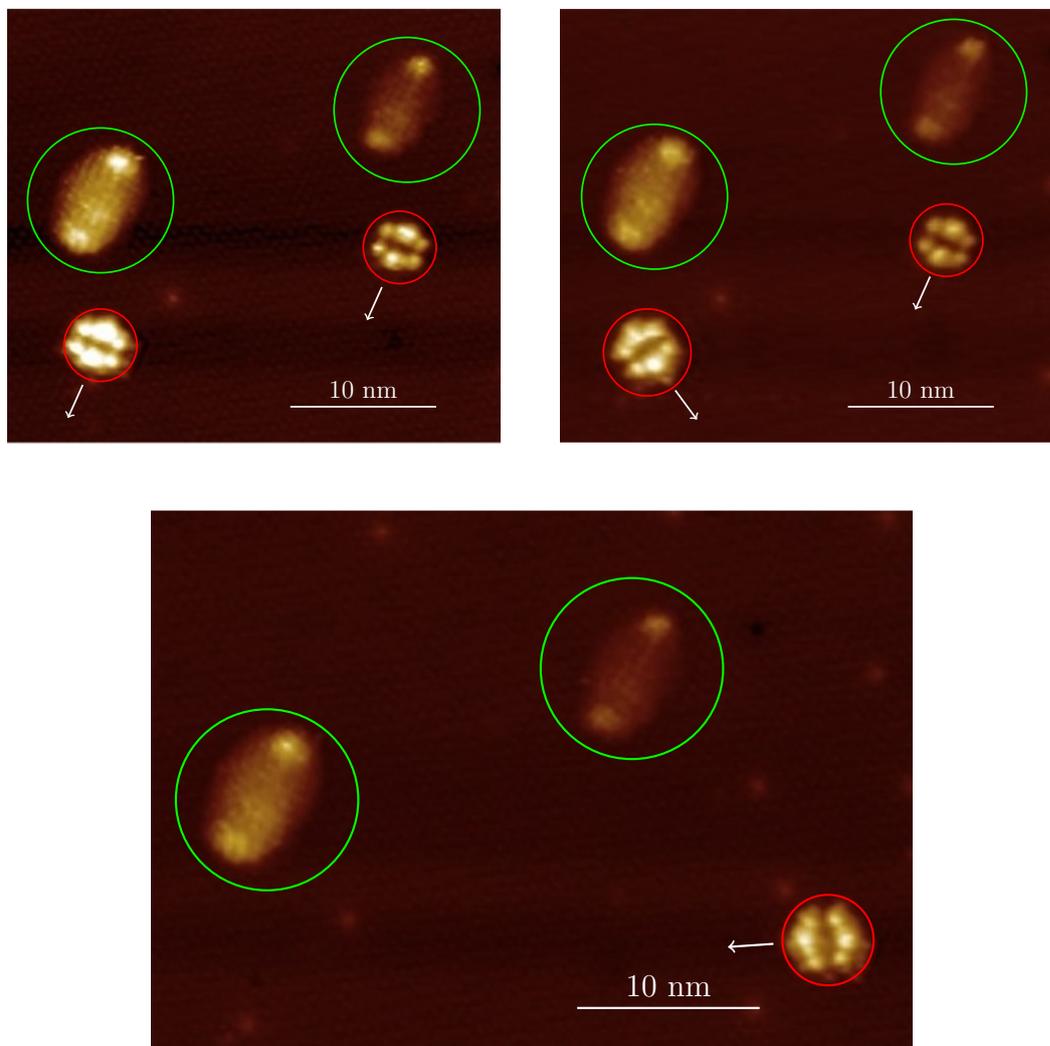


FIGURE 24 – Série d'images STM du nanovéhicule ($U=1.8$ V, $I=10$ pA, $P=10^{-10}$ mbar, température ambiante). Les nanovéhicules sont indiqués par les cercles rouges, les flèches blanches indiquant leur orientation, et les cercles verts indiquent les objets fixes servant de référence. Les images ont été prises à 10 minutes d'intervalle.

Une deuxième série d'images a été obtenue en zoomant sur les objets (figure 25). On peut ici observer le changement spontané d'orientation des objets (flèches blanches). Cela indique que l'interaction avec la surface est suffisamment faible pour que la molécule puisse changer de conformation, mais suffisamment forte pour que la molécule reste fixée au même site d'adsorption. De plus, si l'on mesure la distance mesurée de centre à centre de chaque lobe latéral, on obtient une valeur de 1,4 nm, ce qui correspond à la distance entre 2 roues d'un même côté de la molécule. Tout ceci corrobore l'hypothèse que cet objet est bien le nanovéhicule **6**.

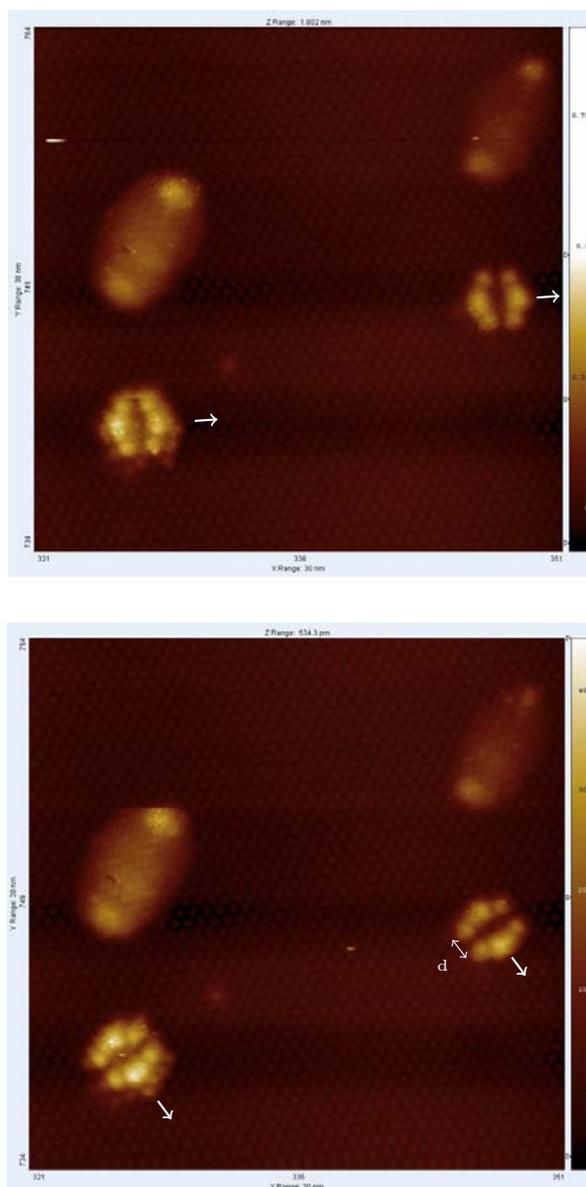


FIGURE 25 – Série d’images STM du nanovéhicule ($U=1.8$ V, $I=10$ pA, $P=10^{-10}$ mbar, température ambiante). Les flèches blanches signalent l’orientation des nanovéhicules. On voit clairement, sur ces deux images de la même région prises à des instants différents, le changement d’orientation des molécules sur la surface.

1.3 Étude théorique

Afin de confirmer la nature des objets observés par STM, nous avons décidé de calculer les images STM théoriques que devrait donner le nanovéhicule à l’aide d’outils développés au laboratoire.

1.3.1 Optimisation de la molécule sur la surface

Afin de déterminer la conformation de la molécule sur la surface, des calculs d'optimisation de géométrie ont été réalisés pour différentes orientations de la molécule. Pour cela, nous avons utilisé le programme ASED+, développé au sein du groupe, et basé sur la méthode semi-empirique ASED-MO⁵⁵ (*Atom Superposition and Electron Delocalization Molecular Orbital*).

Ce programme permet de modéliser des systèmes moléculaires dans le vide ou sur surface grâce à une méthode de type Hückel étendu, bien plus économe en ressources de calcul qu'une méthode de type DFT, l'énergie de liaison étant calculée grâce à la formule de Wolfsberg-Helmholtz.⁵⁶ Il permet aussi de prendre en compte des interactions de type Van der Waals, calculées grâce à un champ de forces.

1.3.1.a Paramètres

Dans notre cas, nous avons modélisé le système en prenant en compte toutes les orbitales atomiques de valence des atomes présents. Les paramètres utilisés sont présentés figure 26. Afin de modéliser l'effet du bore, nous avons diminué le paramètre d'interaction k entre les adatoms de Si et les atomes de type C et H. Nous avons aussi utilisé les paramètres de Van der Waals issus du champ de force MM4.

Élément	Orbitale	Énergie (eV)	Coefficient
H	1s	-13.6	1.3
B	2s	-15.2	1.3
	2p	-8.5	1.3
C	2s	-21.4	1.925
	2p	-11.4	1.775
Si	3s	-17.3	1.383
	3p	-9.2	1.383

FIGURE 26 – Tableau récapitulatif des paramètres Hückel étendu utilisés.^{55,57-59}

Afin de diminuer les temps de calculs importants dûs au traitement quantique de la surface, nous avons considéré une surface de taille raisonnable (3,1 nm × 3,5 nm), composée d'une seule couche de silicium en dessous de la reconstruction de surface (figure 27).

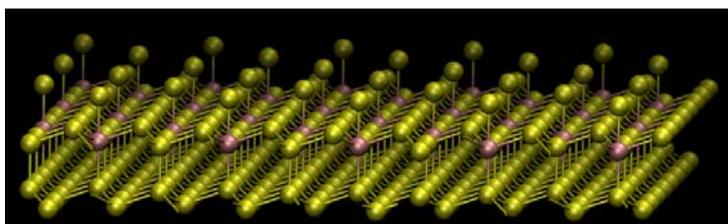


FIGURE 27 – Vue en perspective de la surface utilisée pour les calculs d'optimisation de géométrie. Les atomes de bore sont représentés en rose.

Cette surface comporte 345 atomes de silicium « *bulk* », 35 atomes de bore et 35 adatoms de silicium, soit un total de 415 atomes, chacun représenté par ses 4 orbitales de valence.

La molécule **6** est un composé de formule $C_{200}H_{160}$ de dimensions $2,6 \text{ nm} \times 2,6 \text{ nm} \times 0,8 \text{ nm}$ (distances maximales entre atomes de carbone mesurées dans les 3 directions sur un modèle optimisé dans le vide avec ASED+). Le système utilisé comporte donc 775 atomes au total.

La molécule a été optimisée sur la surface pour deux orientations distinctes, basées sur l'image expérimentale. La première orientation présentait les axes de la molécule perpendiculaires à la direction des lignes d'adatoms de Si, la seconde présentant les axes parallèles à cette direction. La surface ayant une symétrie C_6 selon z , ces deux orientations sont suffisantes pour décrire les orientations de la molécule sur la surface.

1.3.1.b Résultats

Le tableau présenté figure 28 propose un récapitulatif des résultats obtenus.

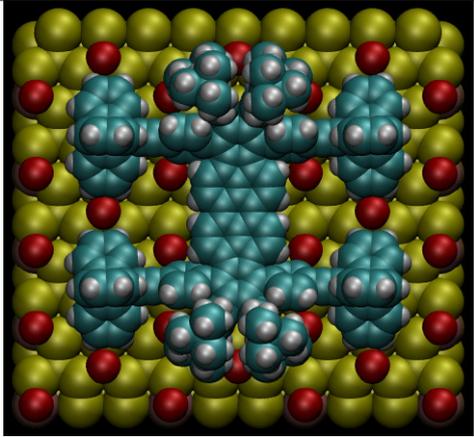
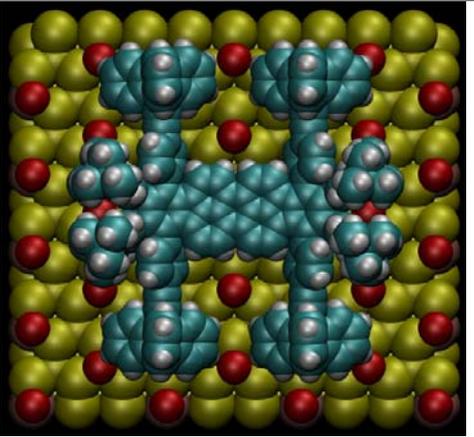
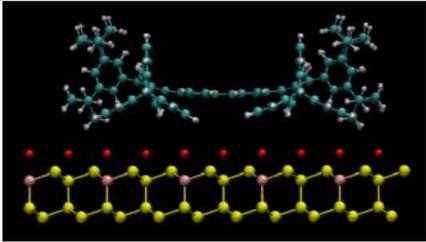
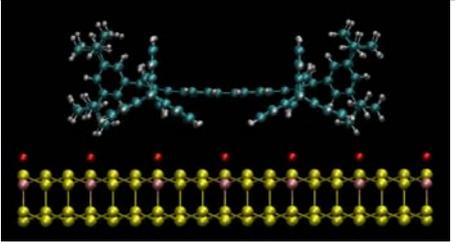
	Orientation parallèle à la direction des adatoms de Si	Orientation perpendiculaire à la direction des adatoms de Si
Vue de dessus		
Vue de côté		
Énergie totale du système (eV)	-3599.00357	-3598.41132

FIGURE 28 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus.

La première ligne du tableau montre l'orientation des molécules sur la surface. La direction des lignes d'adatoms de Si, représentés en rouge, est verticale.

La seconde ligne montre une vue de côté des deux conformères. On peut voir la structure centrale légèrement courbée, caractéristique d'une molécule polyaromatique adsorbée sur une surface. Les deux conformères se trouvent à une distance de l'ordre de 5 Å par rapport à la surface, ce qui correspond à un phénomène de physisorption. On peut aussi noter une déformation des roues triptycène beaucoup moins importante que sur surface métallique. Alors que précédemment la déformation était de l'ordre d'une vingtaine de degrés (environ 140° au lieu de 120°), elle est dans notre cas de l'ordre de 2 degrés. Cela confirme l'intérêt de l'utilisation de surfaces de type semi-conducteur pour l'étude de nanovéhicules à roues triptycène.

La troisième ligne donne l'énergie totale du système. On peut constater que la conformation la plus stable est la conformation dans laquelle le nanovéhicule est orienté parallèlement à la direction des lignes d'adatoms de Si (la différence d'énergie est de 0.6 eV, ce qui correspond à 58 kJ.mol⁻¹).

Suite à ces résultats et du fait du temps de calcul important pour obtenir une structure optimisée en prenant en compte toutes les interactions quantiques (plus de 2 semaines par conformation au minimum), nous avons tenté d'optimiser les conditions de calcul en prenant seulement en compte les adatoms de Si pour la partie quantique, et en continuant de considérer la partie Van der Waals, lorsque la molécule est orientée parallèlement aux rangées d'adatoms de silicium. La figure 29 présente une vue de côté des deux géométries optimisées sur la surface. La molécule représentée en vert correspond à la conformation résultant de la prise en compte de toutes les orbitales du système. La molécule représentée en rouge correspond à la conformation résultant de la prise en compte des seules orbitales des adatoms de Si en plus de celles de la molécule. Celle-ci est légèrement plus proche de la surface, la distance moyenne quadratique mesurée entre les deux conformations étant de 0.6 Å. Les distances molécule-surface pour la nouvelle conformation sont aussi compatibles avec un phénomène de physisorption. De plus, dans ces nouvelles conditions, le calcul est beaucoup plus rapide, du fait du nombre réduit d'orbitales prises en compte (convergence en environ 24 h).

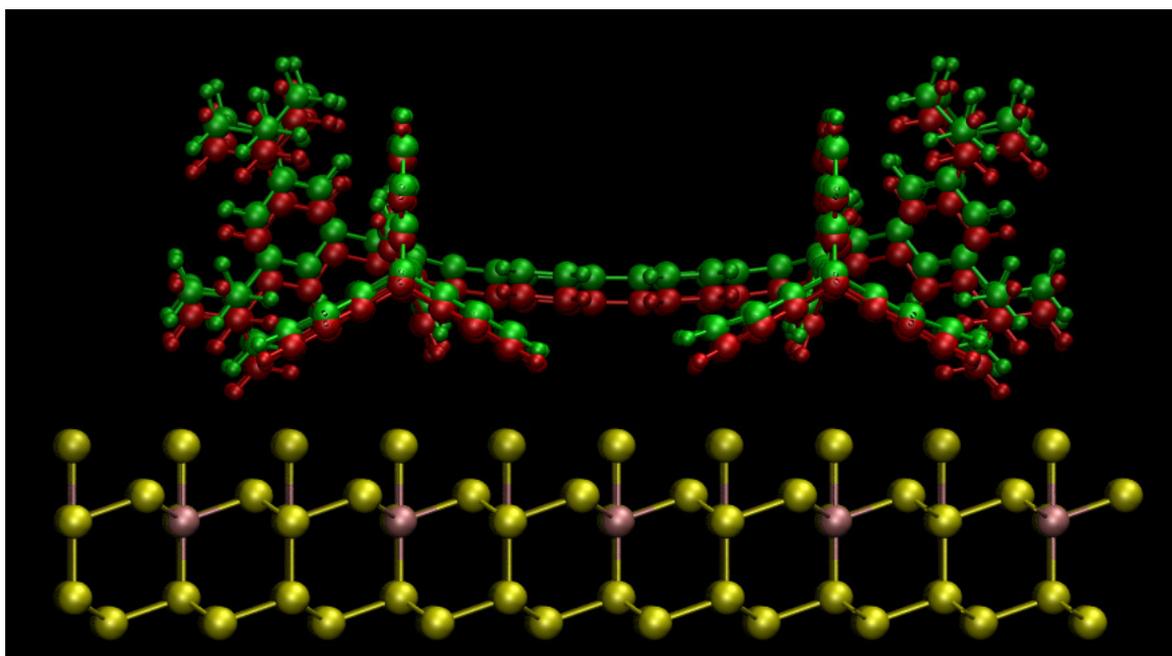


FIGURE 29 – Vue de côté de la superposition des deux conformations de la molécule **6**, calculées dans des conditions différentes.

1.3.2 Calculs d'images

Les calculs d'images STM ont été effectués avec un code développé au laboratoire, basé sur la méthode ESQC⁶⁰ (*Electron Scattering Quantum Chemistry*). Cette méthode se base sur la méthode de Slater pour modéliser les orbitales et sur la méthode Hückel étendu pour calculer l'hamiltonien du système. Le système est modélisé par un défaut compris entre deux électrodes semi infinies, générées à partir d'une partie périodique comprise dans le défaut (voir schéma figure 30), qui comprend aussi les éléments non périodiques tels que la pointe, la molécule ou encore la reconstruction de surface.

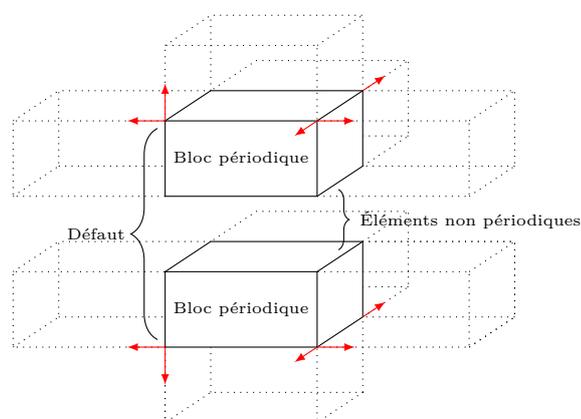


FIGURE 30 – Schéma représentant le principe de fonctionnement du programme ESQC.⁶⁰ Les flèches rouges représentent les directions de répétition des blocs périodiques.

Dans cette approche, l'électron traversant la jonction tunnel est considéré comme un phénomène de diffusion. La jonction tunnel est alors un défaut qui brise la périodicité du matériau (les deux électrodes entre lesquelles est placée la jonction tunnel), avec un phénomène de diffusion à l'interface. On ne considère donc pas les interactions interélectroniques, et on considère que la diffusion est élastique, ce qui est valable pour des longueurs d'onde supérieures à la taille du défaut et donc pour une jonction tunnel.

La jonction tunnel, ou parfois appelée défaut, comprend la pointe, la reconstruction de surface s'il y a lieu (non périodique dans les trois dimensions) ainsi que la molécule, dans notre cas. Ce défaut est modélisé par un Hamiltonien monoélectronique, utilisé pour calculer le coefficient de transmission T de l'électron tunnel en fonction de son énergie E . Le courant I est alors calculé grâce à la formule de Landauer (approximation lorsque le voltage appliqué à la jonction tunnel est faible) : $I = \frac{e^2}{\pi h} T(E_F) V$, E_F correspondant à l'énergie du niveau de Fermi. Une fois le courant calculé, lorsque l'on est en mode courant constant, une boucle fait varier la hauteur de la pointe afin de revenir au courant de consigne.

Un calcul d'image préliminaire a donc été lancé, en utilisant la structure obtenue précédemment et les paramètres par défaut du programme. La figure 31 représente la modélisation du système {Surface SiB + nanovéhicule + pointe} (défaut).

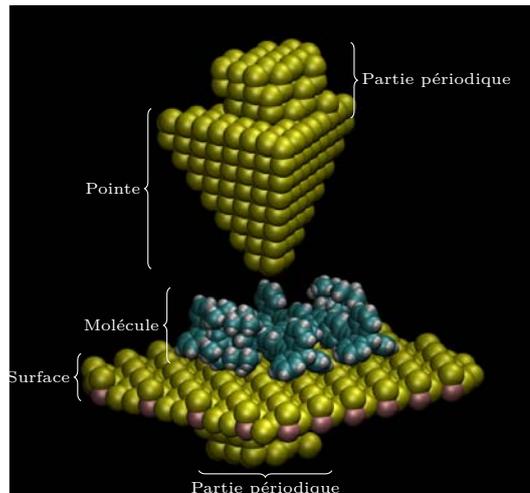


FIGURE 31 – Représentation du défaut utilisé pour le calcul d'image.

Malheureusement, la modélisation du système complet provoquait un dépassement de mémoire lors de l'exécution du code, intrinsèque à sa conception : l'allocation des structures de mémoire se faisant de manière statique lors de la compilation du code. Le nombre d'orbitales nécessaires pour décrire notre système dépassait l'échelle des paramètres d'allocation mémoire disponibles. Il faut donc une allocation dynamique des structures de mémoire en fonction des besoins au cours du fonctionnement du code, ce qui permettrait de lancer des calculs sur des systèmes inaccessibles avec la version statique. Pour ce faire, une réécriture du code est nécessaire, travail entrepris dernièrement au laboratoire et terminé au moment de l'écriture de ces lignes.

1.4 Conclusion et perspectives

Un nouveau nanovéhicule, synthétisé au laboratoire, a été déposé sur un type de surface pas encore utilisé dans l'équipe, une surface semiconductrice. Une étude théorique a ensuite été entreprise, afin de s'assurer de la nature des objets observés.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'obtenir une image STM calculée en raison de problèmes logiciels, les calculs de conformation ont donné des indications permettant de faciliter l'interprétation des images STM obtenues expérimentalement.

Un calcul d'image pourra prochainement être lancé avec la nouvelle version du programme, afin de confirmer les hypothèses émises.

Chapitre 2

Les subphthalocyanines, une deuxième génération de roues

Parallèlement à la synthèse du nanovéhicule, la synthèse d'une deuxième génération de roues moléculaires a été développée au sein du groupe.⁴² Cela a été motivé par les problèmes rencontrés avec les roues triptycène sur surface métallique : une trop forte interaction des systèmes π des roues avec la surface provoquait leur déformation, amenant à l'immobilisation de la brouette moléculaire sur la surface (voir page 18).

2.1 Conception

Afin de favoriser un mouvement de rotation sur la surface, différents critères ont été retenus. La roue moléculaire doit être rigide, c'est pourquoi une structure aromatique a été choisie. De plus, afin de minimiser les interactions du système π avec la surface, une structure en bol a été recherchée. En effet, le système π est alors presque perpendiculaire à la surface, ce qui diminue fortement les interactions de type *stacking* entre la molécule et la surface.

La molécule retenue a été la subphthalocyanine de bore **8** (figure 32(i)). Comme le montre sa structure tridimensionnelle (figure 32(ii)), elle présente une structure en bol du fait de la présence de l'atome de bore qui provoque la non planéarité de l'aromatique par sa structure tétraédrique.

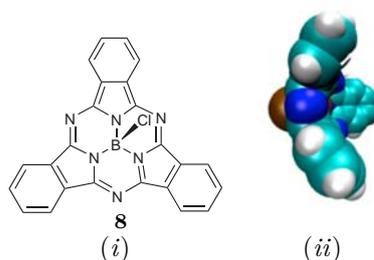


FIGURE 32 – Représentation moléculaire (i) et modèle tridimensionnel (ii) de la subphthalocyanine de bore chlorée obtenu par mécanique moléculaire (Avogadro, Universal Force Field).

De plus, nous verrons plus tard que cette molécule présente l'avantage de pouvoir être synthétisée avec un azote périphérique jouant le rôle d'étiquette, ce qui devrait permettre d'obtenir une information directe sur la rotation de la roue sur la surface. Jusqu'à présent, cette information était obtenue de manière indirecte. En effet, il fallait l'extraire de la mesure du courant tunnel au cours de la manipulation des molécules, ce qui demandait un temps de calcul important (plusieurs semaines dans le cas du dimère de roues triptycène).

Combiner une forte rigidité de la molécule avec une faible affinité avec la surface d'étude devrait faciliter la rotation de ces roues et donc permettre d'avoir des nanovéhicules plus mobiles.

2.2 Synthèse

2.2.1 Roue subphthalocyanine symétrique

Une subphthalocyanine est un macrocycle constitué de trois fragments iminoisoindole. Cette molécule a été isolée pour la première fois en 1972 par Meller et Ossko.⁶¹

La synthèse consiste à cyclotrimériser le 1,2-dicyanobenzène en présence de trichlorure de bore (figure 33) dans un mélange 1 : 1 *o*-xylène/hexane, comme l'a décrit l'équipe de Tomás Torres.⁶² Le bore joue le rôle de matrice en préassemblant trois unités 1,2-dicyanobenzène et permet d'éviter la formation de phthalocyanines, à quatre sous-unités iminoisoindole, comme c'est le cas avec de nombreux métaux (Ru, Cu, Pd, Pb, etc.)⁶³ ou de superphthalocyanines, à cinq sous-unités iminoisoindole, comme c'est le cas avec des métaux plus gros comme l'uranium.⁶⁴

Après extraction et purification par chromatographie sur colonne, le produit **8** est obtenu sous la forme d'un solide pourpre avec un rendement de 24%. Ce faible rendement est dû à sa très mauvaise solubilité ainsi qu'à sa réactivité avec la silice de la colonne. Tomás Torres et ses collaborateurs décrivent qu'il est possible de la purifier par lavages successifs avec du toluène, du méthanol et de l'hexane, mais cette procédure n'a pas permis d'obtenir le produit désiré suffisamment pur. Le choix du solvant de réaction semble important puisqu'il a été observé que la réaction dans l'*o*-xylène pur ne conduisait qu'à 3% de rendement.

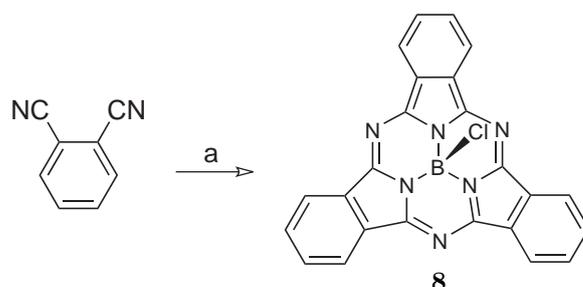


FIGURE 33 – a. BCl_3 (1 éq.), *o*-xylène/hexane (1 : 1), 140°C , Ar, 20 min, 24%.

2.2.2 Roue subphthalocyanine dissymétrisée par une étiquette

Pour former la roue étiquetée, on réalise la réaction dans des conditions statistiques entre deux équivalents de 1,2-dicyanobenzène et un équivalent de 3,4-pyridinedicarbonitrile en présence de trichlorure de bore (figure 34). On forme alors les subphthalocyanines contenant zéro, un, deux ou trois azotes selon une distribution statistique. Cette réaction semble toutefois non reproductible. Le rendement de la roue **9** a varié de 4 à 20%. En suivant le mode opératoire précédemment développé pour la roue **9**, dont le rendement reporté était de 20%,⁶⁵ nous obtenions des rendements entre 4 et 6%. En revanche, nous avons constaté une amélioration du rendement lors de l'utilisation de *p*-xylène (conditions originales de Torres et col.⁶²) : nous avons alors obtenu un rendement de 9%. Cela semble confirmer la sensibilité de cette réaction aux conditions de solvant.

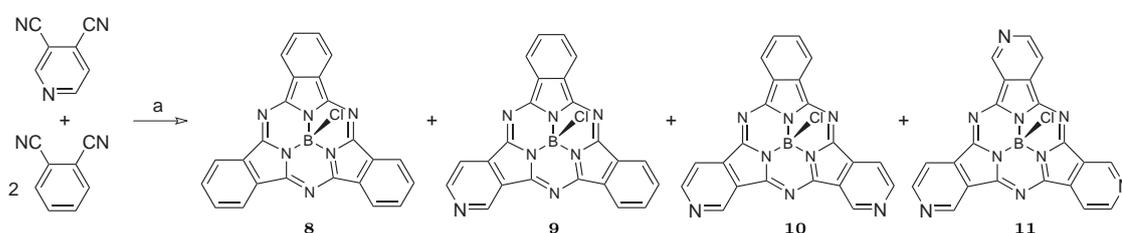


FIGURE 34 – a. BCl_3 (3 éq.), *o*-xylène/hexane 1 :1, 140°C, Ar, 20 min, 20%. Un seul des stéréoisomères possibles est représenté dans chaque cas.

Il convient de mentionner que lorsque la molécule possède un ou plusieurs azotes en périphérie, on a un mélange de stéréoisomères (deux lorsqu'il y a un azote, quatre lorsqu'il y a deux azotes et quatre lorsqu'il y a trois azotes, voir figure 35). Concernant la molécule qui nous intéresse, nous obtiendrons un mélange racémique des deux énantiomères.

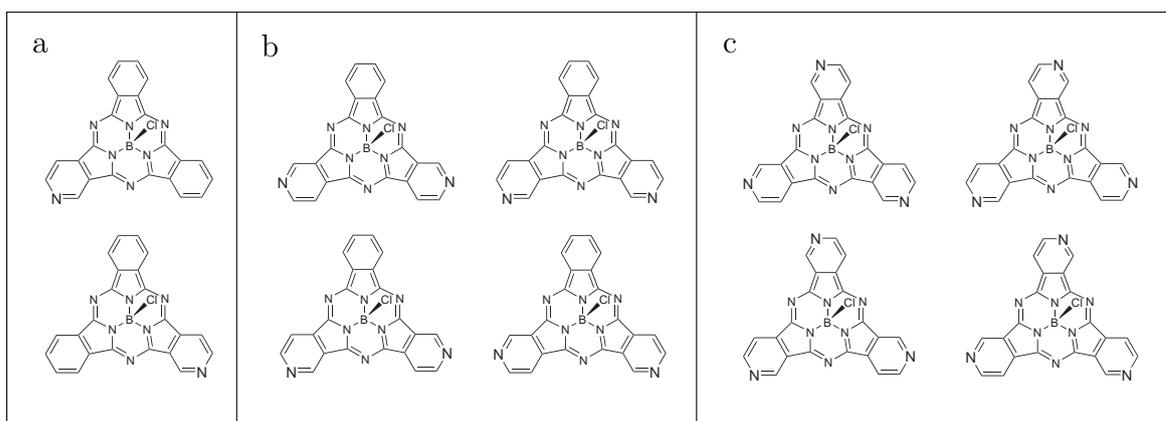


FIGURE 35 – Représentation des différents stéréoisomères pouvant être formés au cours de la synthèse de la roue étiquetée (figure 34), pour un azote périphérique (a), deux azotes périphériques (b) et trois azotes périphériques (c).

Afin de déterminer la distribution statistique des différentes molécules, considérons l'ensemble des molécules de réactif. Notons p le nombre de molécules de 3,4-pyridinedicarbonitrile et b le nombre de molécules de 1,2-dicyanobenzène présentes dans le milieu.

La probabilité P_P de rencontrer une molécule de 3,4-pyridinedicarbonitrile (événement P) est :

$$P_P = \frac{p}{p+b} \quad (2.1)$$

De même, la probabilité P_B de rencontrer une molécule de 1,2-dicyanobenzène (événement B) est :

$$P_B = \frac{b}{p+b} \quad (2.2)$$

Si l'on considère la séquence d'événements, notée PBB, de rencontrer une fois une molécule de 3,4-pyridinedicarbonitrile puis deux fois une molécule de 1,2-dicyanobenzène, la probabilité sera :

$$P_{PBB} = \frac{p}{p+b} \cdot \frac{b}{(p-1)+b} \cdot \frac{b-1}{(p-1)+(b-1)} = \frac{pb(b-1)}{(p+b)(p+b-1)(p+b-2)} \quad (2.3)$$

car on retire une molécule à chaque événement. En suivant le même raisonnement, on démontre aisément que $P_{PBB} = P_{BPB} = P_{BBP}$.

En faisant ensuite l'hypothèse que p et b sont grands devant 1 (ce qui dans le cadre d'une réaction chimique est valable pour quasiment tout instant, sauf en toute fin de réaction lorsque le réactif est presque épuisé), on obtient :

$$P_{PBB} = \frac{pb^2}{(p+b)^3} \quad (2.4)$$

En appliquant le même raisonnement et les mêmes hypothèses, on obtient pour les séquences d'événements BBB, BPP, PBP, PPB et PPP les probabilités suivantes :

$$P_{BBB} = \frac{b^3}{(p+b)^3} \quad (2.5)$$

$$P_{BPP} = P_{PBP} = P_{PPB} = \frac{bp^2}{(p+b)^3} \quad (2.6)$$

$$P_{PPP} = \frac{p^3}{(p+b)^3} \quad (2.7)$$

En supposant que la réaction est totale, que la rencontre de la première molécule de réactif n'influe pas sur les rencontres suivantes (*i.e.* que la réactivité des différents intermédiaires est identique) et que les molécules formées n'influent pas sur la statistique, on peut assimiler chaque événement de formation d'une molécule à l'un des événements dont on vient de calculer la probabilité. Notons i le nombre d'azotes en position périphérique dans la molécule et P_i la probabilité de former le composé contenant i azotes en position périphérique, on peut écrire la probabilité d'obtenir chaque composé :

$$P_0 = P_{BBB} = \frac{b^3}{(p+b)^3} \quad (2.8)$$

$$P_1 = P_{PBB} + P_{BPB} + P_{BBP} = \frac{3b^2p}{(p+b)^3} \quad (2.9)$$

$$P_2 = P_{PPB} + P_{PBP} + P_{BPP} = \frac{3bp^2}{(p+b)^3} \quad (2.10)$$

$$P_3 = P_{PPP} = \frac{p^3}{(p+b)^3} \quad (2.11)$$

Il est important de noter que dans ce raisonnement, nous ne prenons pas en compte les différents stéréoisomères possibles dans chaque cas, mais nous les regroupons par catégorie en fonction du nombre d'azotes périphériques.

Pour finir, dans les conditions de réactions choisies, nous sommes dans le cas où l'on démarre la réaction avec $b = 2p$. Si nous posons comme dernière hypothèse que cette relation reste vraie au cours de la réaction (ce qui revient à dire que la probabilité de formation de chaque composé ne change pas au cours de la réaction), nous obtenons la répartition présentée dans le tableau figure 36.

Nombre d'azotes périphériques	0	1	2	3
Distribution statistique	$\frac{8}{27} \approx 0,30$	$\frac{12}{27} \approx 0,44$	$\frac{6}{27} \approx 0,22$	$\frac{1}{27} \approx 0,04$

FIGURE 36 – Distribution statistique des roues subphthalocyanine formées au cours de la réaction statistique.

On peut constater que même si la conversion est totale, cette réaction statistique a un rendement maximal de 44%. Dans les faits, le rendement obtenu était de 20%, ce qui correspond à 45% de ce qui pouvait être obtenu au maximum. Comparativement à la roue **8**, le rendement est bien meilleur car la molécule est plus soluble.

Chacune des roues a ensuite été caractérisée par RMN ^1H , ^{13}C , spectroscopie de masse et spectroscopie UV-visible. Dans le cas de la roue dissymétrique, la RMN du proton est particulièrement informative. En effet, on retrouve le ratio 3 : 4 : 4 des hydrogènes contenus dans chaque unité iminoisindole de la molécule **9**.

Une fois la roue obtenue, on peut réaliser la synthèse d'un dimère modèle **12** (figure 37) afin d'étudier le comportement de la roue sur surface. La réaction se fait dans le THF chauffé à 100°C au four à micro-ondes, en milieu fermé, sous pression et en une seule étape. Il faut ici signaler le fait que lorsque la même réaction est réalisée par voie thermique classique (en effectuant un chauffage à reflux dans le THF pendant 2 h), le produit **12** n'est pas obtenu. Il a aussi été observé un rendement plus important lorsque le magnésien était en excès (1,7 éq.). Cela a été expliqué par le fait qu'il jouait aussi le rôle de base pour déprotoner l'alcyne formé après la première addition.⁶⁵

Après chromatographie, le dimère de roues **12** est obtenu avec un rendement de 13%.

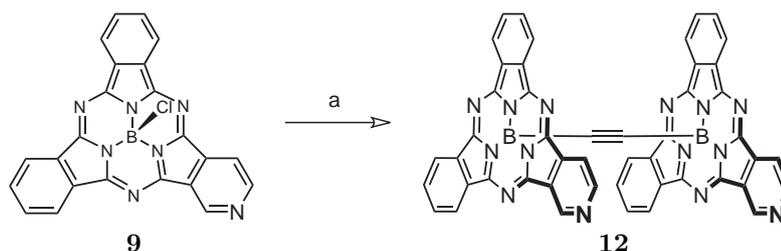


FIGURE 37 – a. Bromure d'éthynylmagnésium (1,7 éq.), THF, chauffage par micro-ondes (200 W), 100°C (sous pression), Ar, 15 min. Un seul des isomères est représenté.

Le composé **12** a été caractérisé par RMN ^1H . Le spectre obtenu est similaire à celui du composé **9**, les deux roues n'étant pas couplées. La spectroscopie de masse (tout comme la microanalyse, qui n'est toute fois pas aussi précise) a confirmé la présence du pont éthyne. La synthèse du dimère de roues est reproductible avec un rendement variant peu. Toutefois, il convient de noter que le composé **12** est obtenu sous la forme d'un mélange de trois stéréoisomères : (R,R), son énantiomère (S,S) et le composé méso (R,S), car on part du mélange racémique de roue **9** et il n'y a pas d'inversion de la structure en bol lors de la formation du dimère. Le fait d'obtenir un mélange n'a aucune conséquence pour les études physiques par STM, où l'on travaille à l'échelle de la molécule unique sur une surface. Les études du dimère par STM n'ont d'ailleurs pas permis de différencier les stéréoisomères.

2.3 Étude sur surface

Après avoir obtenu le composé modèle **12**, ce dernier a pu être étudié sur surface d'or (111) à basse température sous ultravide.⁶⁵ Une modélisation du système a été réalisée par Christian Joachim et Francisco Ample afin d'étudier le comportement de l'étiquette présente dans le composé **12** (figure 38). La structure de la molécule a tout d'abord été optimisée sur la surface (image de droite) en utilisant une version modifiée de la méthode semi-empirique ASED (développée au laboratoire), puis une étude par la méthode ESQC a permis d'obtenir une image STM calculée (à gauche). Cette image montre clairement une différence de contraste en fonction de la position de l'étiquette par rapport à la surface. La roue supérieure (figure 38) présente l'atome d'azote périphérique (l'étiquette) en contact avec la surface, alors que la roue inférieure présente l'atome d'azote périphérique loin de la surface. On voit sur l'image de gauche que le contraste est plus important en bas (lorsque l'azote est loin de la surface).

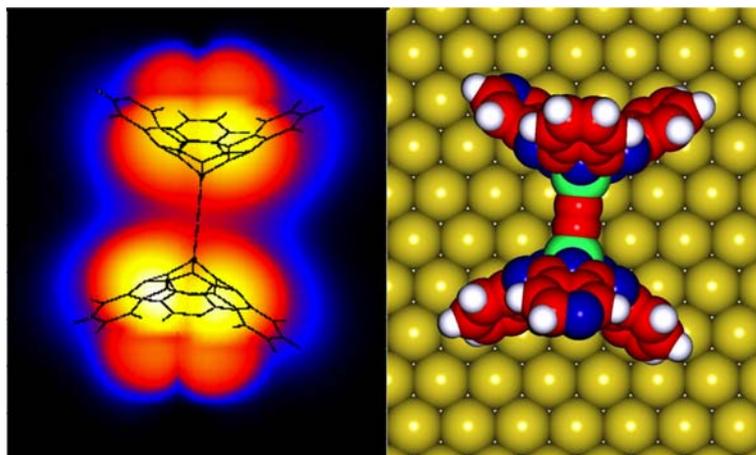


FIGURE 38 – Image STM calculée (gauche) en utilisant la conformation optimisée du dimère **12** (droite).

Ce comportement a été observé expérimentalement (figure 39). La dissymétrie observée est tout à fait cohérente avec nos calculs et correspond aux différentes positions de l'étiquette par rapport à la surface. Lorsque les deux roues ont la même orientation (a), le contraste est identique (b). Lorsque les roues ont une orientation différente (c), on observe un contraste différent sur chaque lobe (d), l'atome d'azote en contact avec la surface apparaissant comme moins « lumineux ». De plus, il a été possible de suivre expérimentalement la rotation de la roue au cours de sa manipulation.⁶⁶ Cette information directe est clairement une avancée pour l'étude de nanovéhicules sur des surfaces.

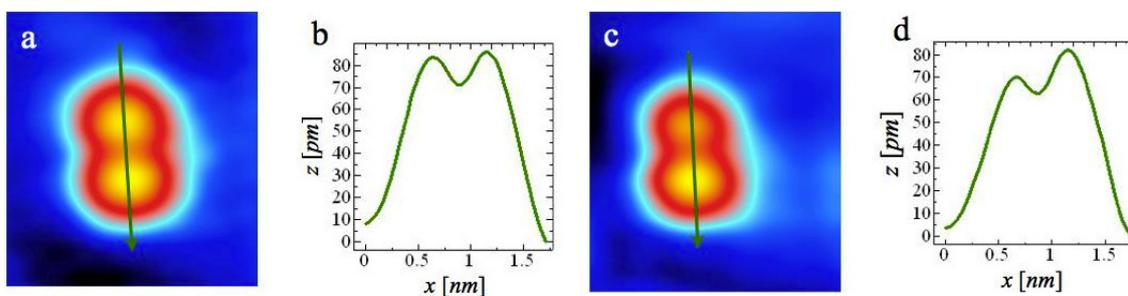


FIGURE 39 – Images STM expérimentales du dimère **12** : conformation où les deux marqueurs sont en position haute (a) et scan correspondant (b) ; conformation où l'un des azotes est en position basse (c, l'autre est en position haute) et scan correspondant (d). Les flèches vertes indiquent la direction des lignes de scan.

On observe aussi des objets à trois pales, caractéristiques de la subphthalocyanine seule à plat sur la surface,⁶⁷ ce qui montre une certaine fragilité du dimère dans les conditions de dépôt sur la surface. Malheureusement, il a aussi été observé que la molécule était relativement fragile lors de sa conservation. De plus, il s'est avéré impossible d'intégrer la roue aux châssis précédemment développés dans le groupe.⁴²

Tout cela nous a donc amenés à réfléchir à la conception d'une troisième génération de roues moléculaires.

Chapitre 3

Le bisindénochrysène, une roue alternative

Afin de pallier aux problèmes de fragilité des roues subphthalocyanine tout en gardant l'avantage de la structure en bol, nous nous sommes dirigés vers la mise au point d'un nouveau type de roue moléculaire, basé cette fois-ci sur le fragment bisindénochrysène.

3.1 Présentation du fragment bisindénochrysène et voie de synthèse envisagée

Le fragment bisindénochrysène est une molécule polyaromatique de formule $C_{26}H_{12}$ dont le squelette carboné est issu du fullerène C_{60} (figure 40(*i*)). Tout comme ce dernier, sa structure incurvée (figure 40(*ii*)) est dûe à une alternance de cycles à cinq chaînons et de cycles à six chaînons. On peut le voir comme un noyau chrysène fusionné à deux fragments indène (figure 40(*iii*)), d'où son nom, mais l'une de ses caractéristiques est que la double liaison centrale est peu impliquée dans le système aromatique et possède réellement une réactivité de double liaison.⁶⁸

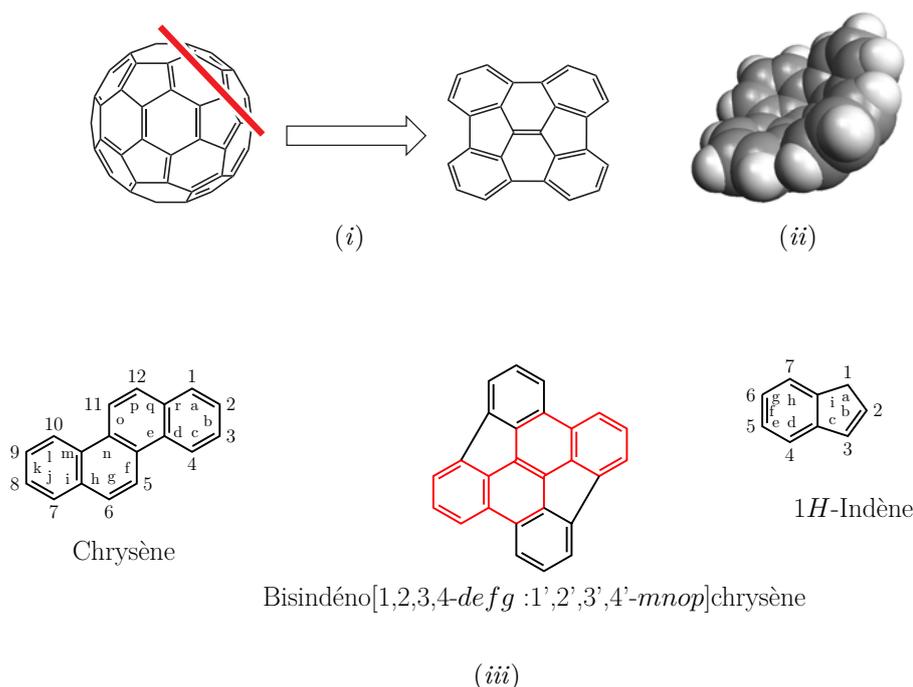
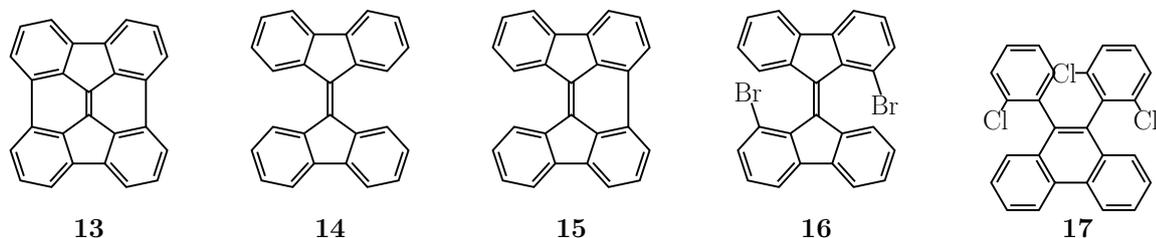


FIGURE 40 – (i) Extraction du fragment bisindénochrysène (à droite) de la structure du C_{60} (à gauche). (ii) Représentation tridimensionnelle du bisindénochrysène (mécanique moléculaire, *Universal Force Field*). (iii) Schéma explicatif de la nomenclature du bisindénochrysène, d'après la référence [69].

Les premières voies de synthèse publiées du bisindénochrysène étaient basées sur des procédés à très haute température : la première synthèse, réalisée par S. Hagen et coll. en 1995⁷⁰ était basée sur une double séquence de pyrolyses, chacune provoquant une cyclodéhydrogénation. La première permettait de former le benz[*e*]indéno[1,2,3-*hi*]acéphénantrène **15** à partir du bifluorénylidène **14**, la seconde formant le bisindénochrysène **13**. Cette méthode de synthèse, peu sélective, permettait de former le composé **13** avec 0,3% de rendement global.

La seconde méthode, décrite en 2002 par Lawrence Scott et coll.,⁷¹ permet d'obtenir le composé **13** à partir de 1,1'-dibromofluorénylydène **16** par pyrolyse flash sous vide (FVP) à 1000°C avec un rendement global de 25%.



Le problème des synthèses par pyrolyse est l'impossibilité de les réaliser sans matériel très spécifique. N'étant pas équipés de ce type de matériel, nous avons donc à priori écarté cette stratégie.

Plus récemment, Yao-Ting Wu et coll. ont publié en 2010 une stratégie de synthèse plus classique permettant d'obtenir le bisindénochryène **13** à partir du 9,10-diarylphénanthrène **17** par catalyse au palladium.⁷²

Bien que cette molécule ait déjà été obtenue synthétiquement, son utilisation en tant que roue moléculaire est inédite.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes tournés vers une voie de synthèse différente. Nous avons procédé à une analyse rétrosynthétique similaire à la synthèse publiée par Lawrence Scott, menant à la 9,10-dibromofluorénone **19** et à la fluorénone **20** (figure 41). Cette stratégie présente en outre l'avantage de permettre de remplacer la fluorénone **20** par une aza-fluorénone nous permettant d'obtenir une roue étiquetée comme dans le cas des subphthalocyanines, un atome d'azote remplaçant un fragment CH.

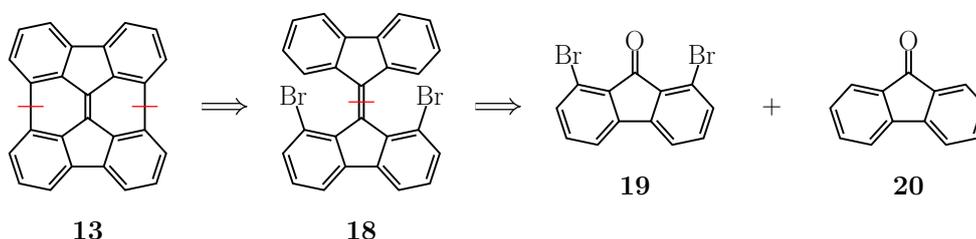


FIGURE 41 – Analyse rétrosynthétique du bisindénochryène.

Le couplage entre la 9,10-dibromofluorénone et la fluorénone pourrait se faire par une réaction de type MacMurry en présence de chlorure de titane et d'un agent réducteur (figure 42(i))⁷³ ou en suivant le mode opératoire mis au point par Lawrence Scott pour la formation du 9,9'-dibromobifluorénylidène, en passant par un intermédiaire tosylhydrazone (figure 42(ii)).⁷¹

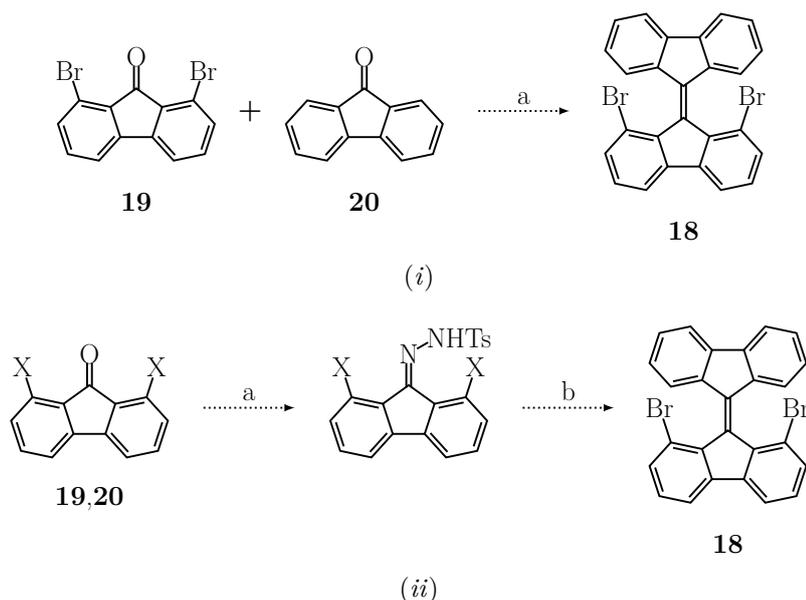


FIGURE 42 – (i) a. Chlorure de titane, agent réducteur. (ii) a. NH₂NHTs, HCl, CH(OCH₃)₃, CH₃OH. b. NaOCH₃, pyridine puis CuBr, CH₂Cl₂.

Le composé **13** serait alors obtenu par couplage au palladium, méthodologie employée pour la synthèse du corannulène (autre fragment de C₆₀ en forme de bol).⁷⁴

Une fois obtenue la roue bisindénochrysène, on peut ensuite envisager de l'intégrer à un châssis ou à un essieu par une réaction de cycloaddition [3 + 2]⁷⁵ similaire à la réaction de Prato sur les liaisons 6-6 des C₆₀.⁷⁶ On peut ainsi imaginer former le dimère de roues **21** (figure 43) qui pourrait servir de composé modèle pour étudier le comportement de ces roues sur surface.

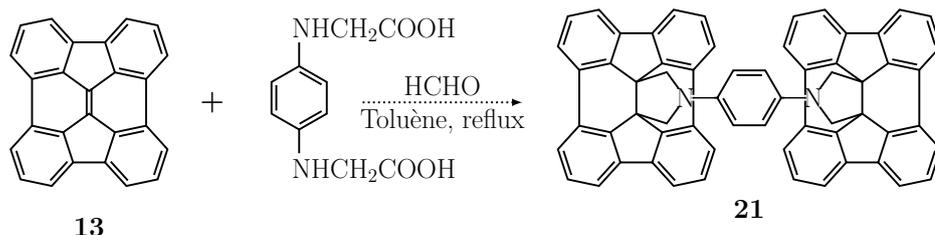


FIGURE 43 – Stratégie de synthèse du dimère de roues bisindénochrysène, composé modèle pour l'étude des roues sur surface.

3.2 Modélisation de la molécule cible avec étiquette

Afin de vérifier l'efficacité de l'étiquette sur différents isomères de bisindénochrysène étiquetés, nous avons procédé à une étude théorique.

Si l'on considère la fluorénone **20** comme précurseur de la roue étiquetée, on peut considérer trois positions différentes pour placer l'atome d'azote.

La figure 44 récapitule les différentes roues obtenues à partir des différents précurseurs : 2-azafluorénone **22**, 3-azafluorénone **23** et 4-azafluorénone **24**.

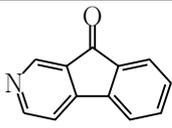
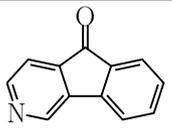
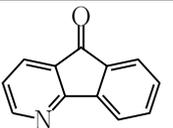
Position de l'azote	2	3	4
Azafluorénone	 22	 23	 24
Roue marquée correspondante	 25	 26	 27

FIGURE 44 – Récapitulatif des différentes roues étiquetées en fonction du précurseur azafluorénone.

Tout comme pour les autres familles de roues, nous nous sommes intéressés au comportement de molécules modèles de même structure que le dimère **21** pour les différentes roues étiquetées (figure 45). Nous avons étudié dans cette partie les conformations dans lesquelles les étiquettes azotes sont en position *trans* (l'un en haut, l'autre en bas par rapport à la surface). La surface retenue pour l'étude théorique est la surface Au(111), qui a été utilisée pour l'étude du dimère de roues subphthalocyanine.

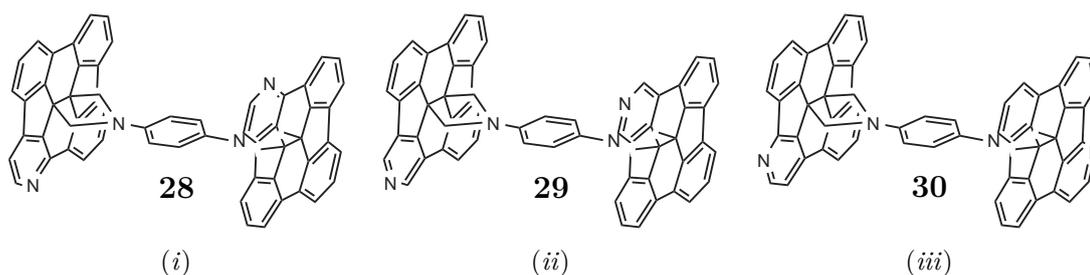


FIGURE 45 – Représentation des différents dimères de roues bisindénochrysène, utilisant la roue **25** (i), la roue **26** (ii) et la roue **27** (iii).

3.2.1 Méthodologie générale

Les différents dimères ont tout d'abord été optimisés sur surface d'or (111). Les paramètres Hückel étendu utilisés sont présentés figure 46. L'optimisation a aussi pris en compte les interactions de type Van der Waals entre la molécule et la surface.

Élément	Orbitale	Énergie (eV)	Coefficient
H	1s	-13.6	1.3
N	2s	-26.0	1.950
	2p	-13.4	1.950
C	2s	-21.4	1.925
	2p	-11.4	1.775
Au	6s	-10.92	2.602

FIGURE 46 – Tableau récapitulatif des paramètres Hückel étendu utilisés.^{55,57,77}

Afin d'évaluer l'efficacité de l'étiquette des différentes roues envisagées, une étude STM théorique a été réalisée en utilisant la méthode ESQC (voir page 35). Il a tout d'abord été nécessaire de réaliser des mesures de courant en fonction de la hauteur de la pointe, afin de déterminer le domaine de hauteur dans lequel les calculs sont valides. Cela permet aussi de choisir la hauteur correspondant à une valeur donnée de courant, afin de pouvoir comparer les spectres réalisés.

Pour chacune des roues, il a ensuite été réalisé une étude spectroscopique afin de déterminer les états de la molécule. Le spectre obtenu permet de calculer une valeur de courant pour un voltage donné, on peut ainsi vérifier qu'il existe bien des valeurs de voltage pour lesquelles on va pouvoir observer l'étiquette. En effet, le courant tunnel varie en fonction de trois facteurs : la taille de la jonction tunnel (dans notre cas il s'agit de la distance entre la pointe et la molécule), la différence de potentiel appliquée à la jonction (ce qui correspond à l'énergie à laquelle on se place par rapport au niveau de Fermi) et la densité locale d'états, caractérisée par un coefficient de transmission T .

On peut, par la méthode ESQC, calculer le coefficient de transmission T en fonction de l'énergie. Le spectre obtenu correspond à la mesure physique de la dérivée du courant par rapport à la différence de potentiel (dI/dV) en fonction de la différence de potentiel. On peut ainsi, par intégration du coefficient de transmission, obtenir la valeur du courant tunnel pour une énergie donnée, donc pour un voltage donné. On pourra ainsi comparer la différence d'intensité, pour une même hauteur de pointe, entre deux positions de l'étiquette par rapport à la surface. Cela nous permettra aussi de comparer l'efficacité relative des différentes positions de l'étiquette dans la roue.

3.2.2 Optimisation de la géométrie sur la surface

3.2.2.a Dimère 28

Le dimère de roues **28** et sa structure tridimensionnelle optimisée dans le vide sont représentés figure 47.

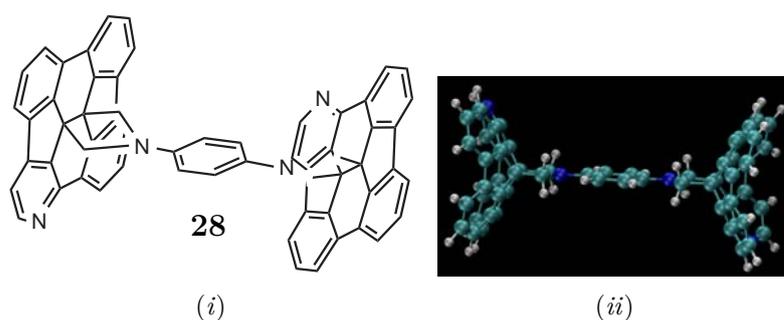


FIGURE 47 – Représentation moléculaire du dimère de roues **28** (i) et son modèle tridimensionnel (ii) obtenu par la méthode semi-empirique ASEd.

La structure optimisée de la molécule **28** sur surface d'or (111) est présentée figure 48. On peut observer une légère déformation de la molécule par rapport à sa structure dans le vide (figure 47(ii)), due à l'interaction avec la surface. Celle-ci est comparable à la déformation observée pour les roues subphthalocyanine mais bien moindre que celle observée pour les roues triptycène. La distance à la surface est de l'ordre de 4 Å, indiquant une physisorption relativement importante. La roue contenant l'azote en position basse est légèrement plus proche de la surface (3.7 Å) que celle contenant l'azote en position haute (3.8 Å). Cela s'explique par une interaction plus importante de l'azote avec la surface de par la présence de son doublet non liant.

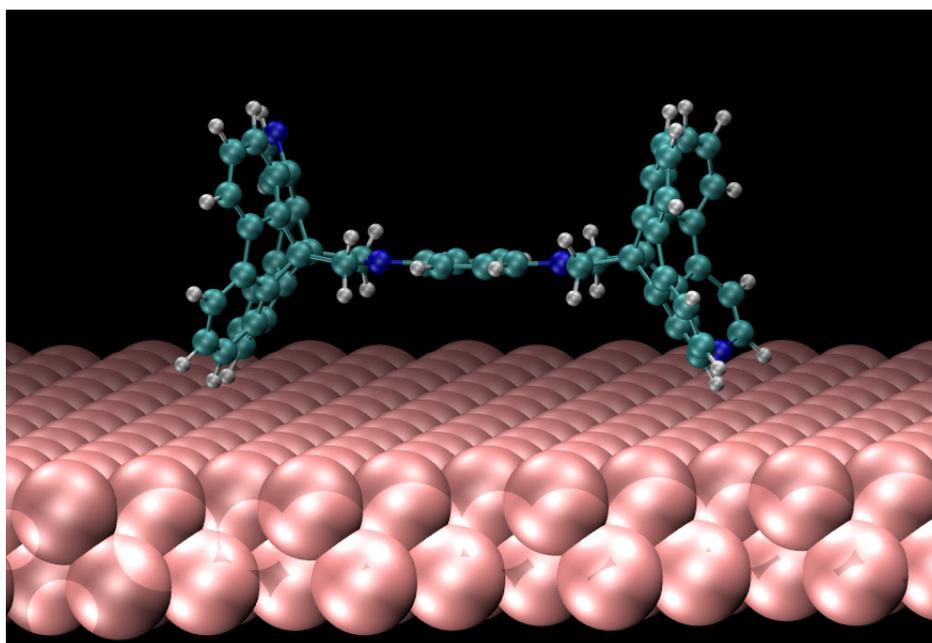


FIGURE 48 – Représentation tridimensionnelle de la conformation optimisée du dimère de roues **28**.

3.2.2.b Dimère 29

Le dimère de roues **29** et sa structure tridimensionnelle optimisée dans le vide sont représentés figure 49.

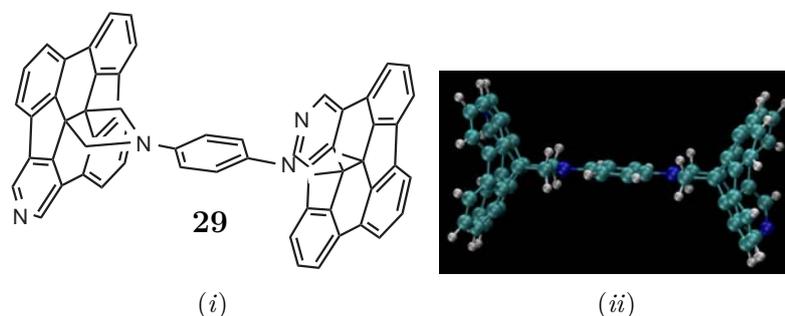


FIGURE 49 – Représentation moléculaire du dimère de roues **29** (i) et son modèle tridimensionnel (ii) obtenu par la méthode semi-empirique ASEd.

La structure optimisée de la molécule **29** sur surface d'or (111) est présentée figure 50. La déformation est comparable au cas précédent. La structure est légèrement plus éloignée de la surface que dans le cas précédent (~ 0.2 Å) tout en restant dans une gamme de distances correspondant à une physisorption importante. Comme pour la première molécule, on observe que la roue contenant l'étiquette en position basse est légèrement plus proche de la surface que celle contenant l'étiquette en position haute.

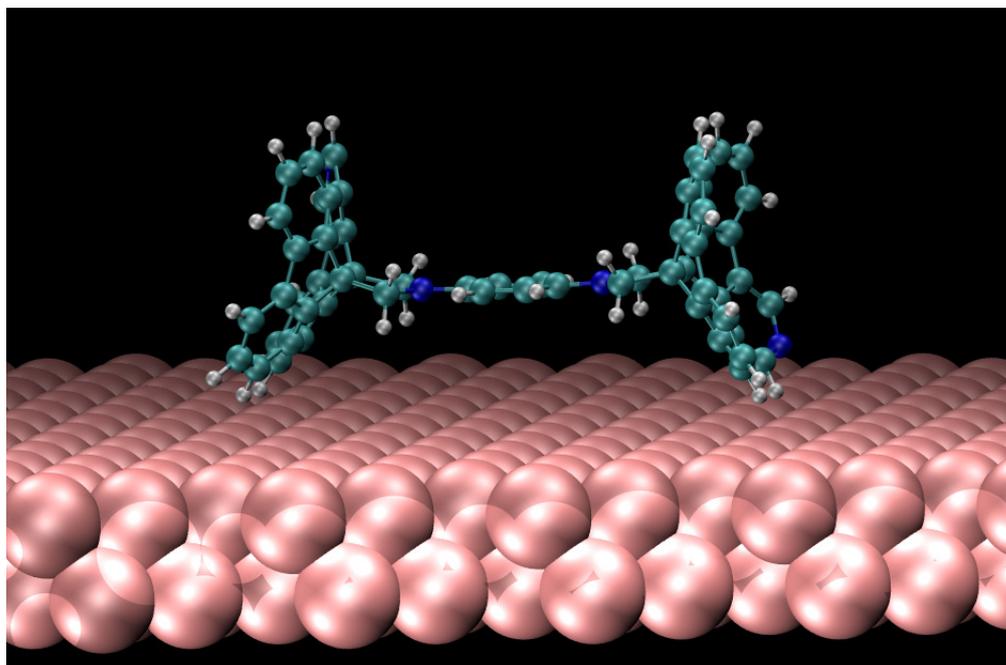


FIGURE 50 – Représentation tridimensionnelle de la conformation optimisée du dimère de roues **29**.

3.2.2.c Dimère 30

Le dimère de roues **30** et sa structure tridimensionnelle optimisée dans le vide sont représentés figure 51.

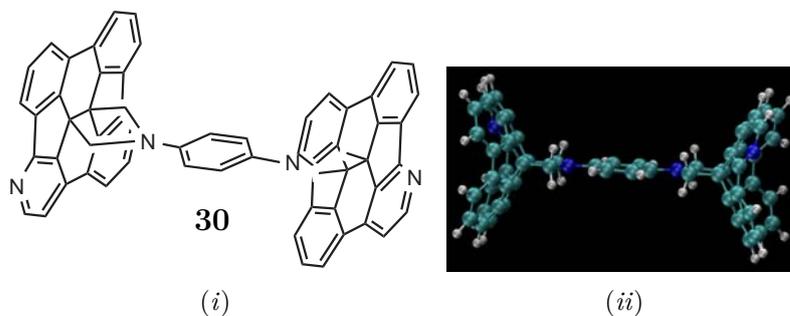


FIGURE 51 – Représentation moléculaire du dimère de roues **30** (i) et son modèle tridimensionnel (ii) obtenu par la méthode semi-empirique ASEd.

La structure optimisée de la molécule **30** sur surface d'or (111) est présentée figure 52. La déformation est comparable à celle des deux molécules précédentes. La distance à la surface est comparable au premier cas. Comme pour les deux autres molécules, on observe que la roue contenant l'étiquette en position basse est légèrement plus proche de la surface que celle contenant l'étiquette en position haute.

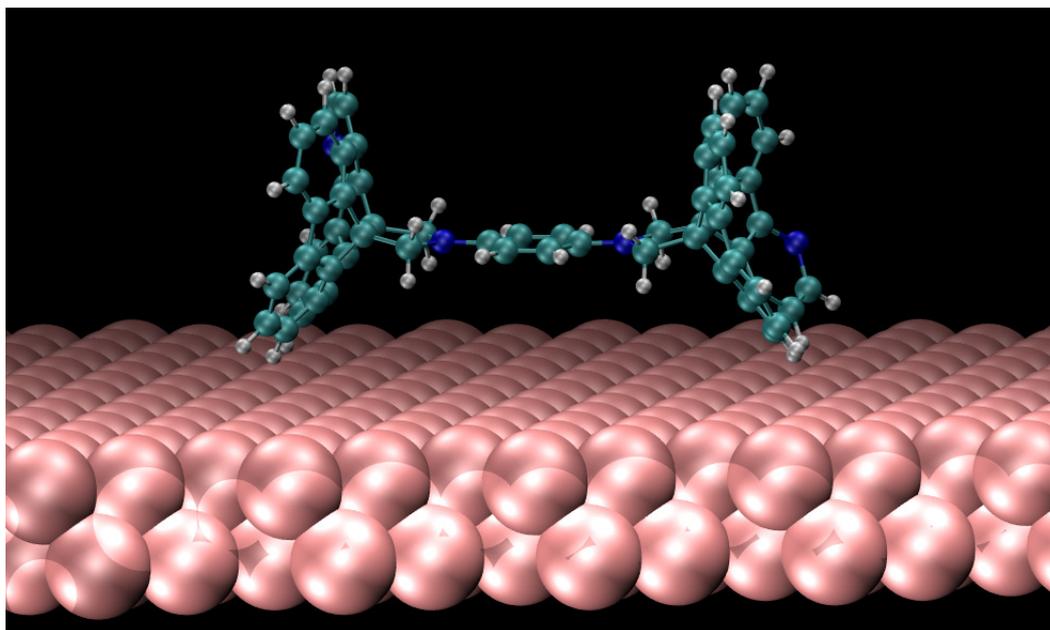


FIGURE 52 – Représentation tridimensionnelle de la conformation optimisée du dimère de roues **30**.

3.2.3 Étude spectroscopique

Les résultats de l'étude spectroscopique des dimères **28**, **29** et **30** sont présentés figures 53, 54 et 55. Les repères violets et roses représentent les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires calculés pour la molécule isolée. Les courbes rouges représentent la densité locale d'états mesurée sur la roue lorsque l'étiquette est proche de la surface (étiquette en bas) et les courbes bleues représentent la densité locale d'états mesurée sur la roue lorsque l'étiquette est éloignée de la surface (étiquette en haut). On voit clairement dans chaque cas la contribution des niveaux énergétiques de la molécule à la densité locale d'états de la jonction tunnel (pics formant les états résonants).

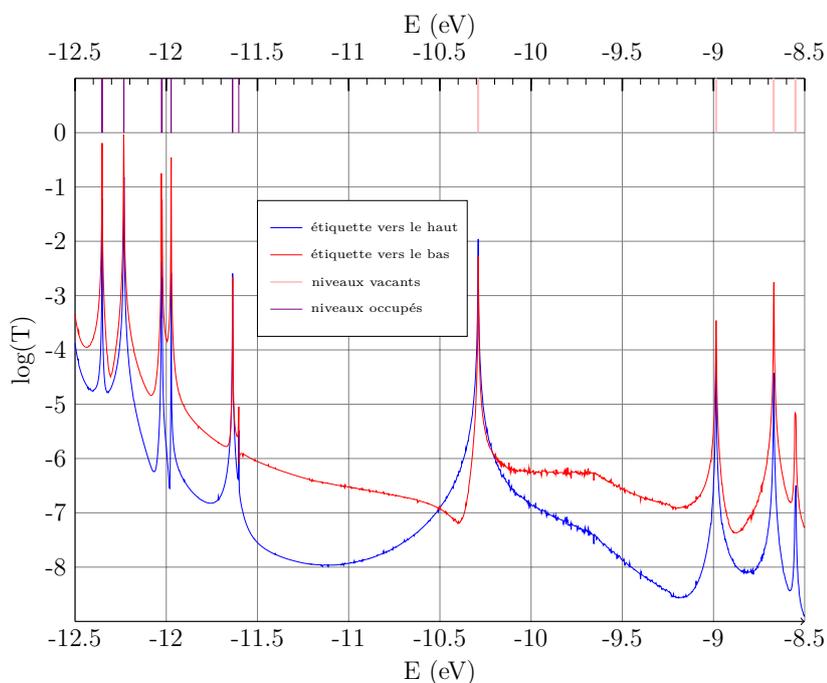


FIGURE 53 – Représentation en échelle logarithmique du coefficient de transmission en fonction de l'énergie pour le dimère **28**.

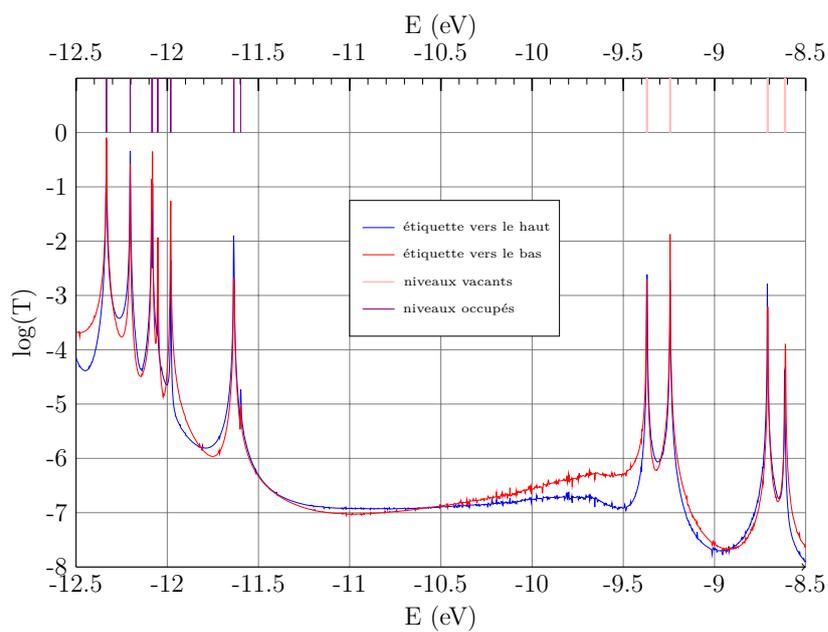


FIGURE 54 – Représentation en échelle logarithmique du coefficient de transmission en fonction de l'énergie pour le dimère **29**.

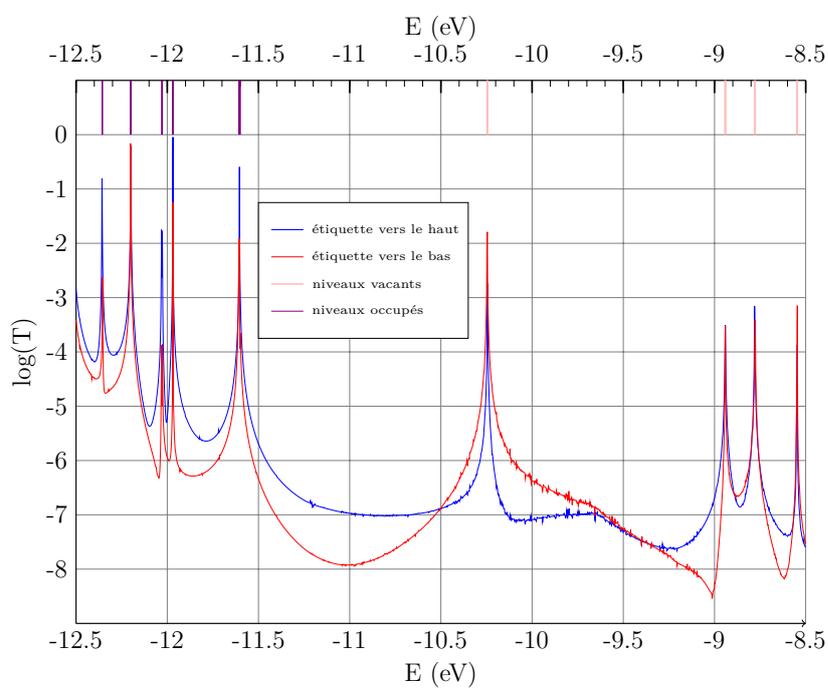


FIGURE 55 – Représentation en échelle logarithmique du coefficient de transmission en fonction de l'énergie pour le dimère **30**.

3.2.4 Discussion

Au niveau des énergies des différentes conformations (figure 56), il semble que lorsque l'azote est en position 2, la conformation est beaucoup plus stable (de l'ordre de 260 meV par rapport à la structure du dimère **30** contenant l'azote en position 4). Cela s'explique par le fait que dans cette structure, l'azote, qui est connu pour interagir plus fortement que le carbone ou l'hydrogène avec les surfaces métalliques à cause de son doublet non-liant, est plus proche de la surface, d'où une interaction exacerbée. Étonnamment, la structure du dimère **29**, contenant l'azote en position 3, est moins stable de plus d'un électron-volt par rapport aux autres structures. Cela peut s'expliquer par la distance à la surface légèrement supérieure aux deux autres conformations.

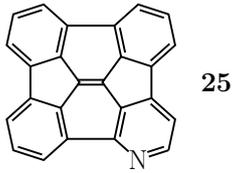
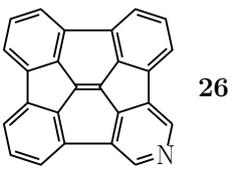
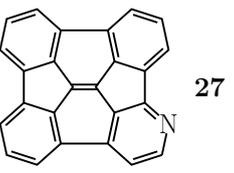
Dimère	28	29	30
Position de l'azote	2	3	4
Roue marquée correspondante	 25	 26	 27
Énergie totale du système (eV)	-1809.54452	-1808.28235	-1809.27819

FIGURE 56 – Comparaison de l'énergie en fonction de la position de l'étiquette azote.

En ce qui concerne l'efficacité des étiquettes, il est nécessaire de comparer l'intensité mesurée lorsque la pointe est au dessus de l'étiquette en position haute (I_{up}) avec celle mesurée lorsque la pointe est au dessus de l'étiquette en position basse (I_{down}).

Pour une hauteur donnée, l'intensité est calculée grâce à la formule :

$$I = \frac{e}{\Pi\hbar} \int_{E_F}^{E_F+eV} T(E) dE \quad (3.1)$$

T est calculé grâce à ESQC, la difficulté étant de connaître la valeur de l'énergie de Fermi. On peut l'approximer par la moyenne des énergies de l'HOMO et de la LUMO de la molécule, dans sa conformation sur la surface.

On peut alors calculer l'intensité pour différentes valeurs de courant. La figure 57 montre l'évolution du logarithme du rapport $\frac{I_{up}}{I_{down}}$ en fonction du voltage appliqué à la jonction tunnel. L'utilisation de l'échelle logarithmique permet de comparer plus aisément l'efficacité des étiquettes. Lorsqu'elle est positive, c'est l'étiquette en position haute qui présente un contraste plus important. Lorsqu'elle est négative, c'est l'étiquette en position basse qui présente un contraste plus important. De plus, une unité de cette valeur représente une différence d'intensité d'un facteur 10.

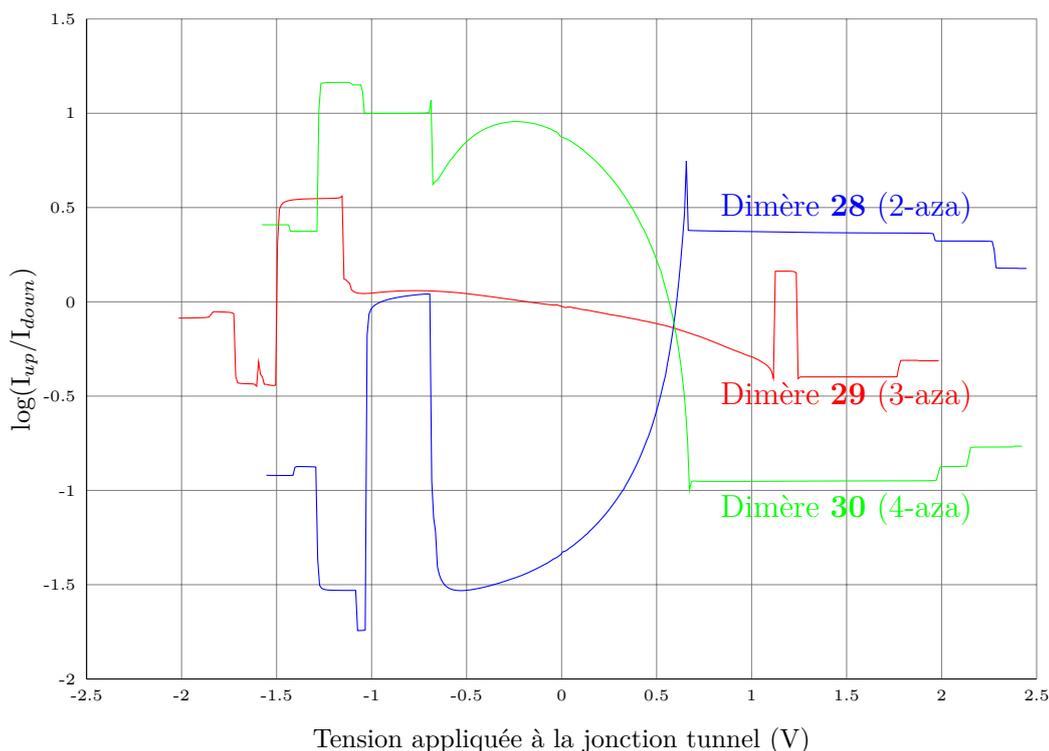


FIGURE 57 – Comparatif de l'efficacité des étiquettes en différentes positions sur la roue.

On peut voir sur cette courbe que l'étiquette conduit à un contraste maximal lorsqu'elle est en position 2 ou 4. Cependant, il existe pour l'étiquette en position 3 des zones de tension pour lesquelles le rapport est supérieur à 3, ce qui devrait être suffisant pour différencier les deux positions de la roue.

Afin de confirmer ces tendances, il est nécessaire de faire des calculs d'images complètes. En effet, ces résultats proviennent de seulement deux points de calcul et, bien qu'il soit possible d'extrapoler le comportement du système, une vue complète permettrait de conclure avec plus de certitude.

3.3 Modélisation de la rotation de la roue

Parallèlement à ces travaux, nous avons réalisé d'autres calculs de modélisation afin d'obtenir des informations sur les possibilités de rotation de la roue.

Nous avons, d'une part, calculé l'énergie de différentes conformations du dimère de roues 4-aza, afin d'obtenir des informations sur la rotation du dimère sur la surface et, d'autre part, estimé la barrière de rotation de la roue autour de l'essieu dans le cas où l'essieu serait bloqué (dans un nanovéhicule par exemple).

3.3.1 Interaction molécule-surface

Du fait de la géométrie des azotes reliant l'espaceur *para*-phénylène aux roues, qui se rapproche fortement d'une géométrie trigonale plane, le doublet non liant de ces atomes

est relativement engagé dans le système π central de la molécule. Nous avons donc déduit que le mouvement de rotation du dimère sur la surface serait plutôt global, c'est-à-dire que le mécanisme de rotation impliquant une rotation des cycles à cinq chaînons autour des liaisons azote-carbone pendant que l'espaceur *para*-phénylène central resterait parallèle à la surface serait défavorisé par rapport à un mécanisme où le phényle central suivrait l'orientation des cycles à cinq chaînons et donc tournerait en même temps que les roues.

Nous avons donc réalisé des optimisations de géométrie dans le cas où les cycles centraux seraient perpendiculaires à la surface (figure 58). On peut observer une déformation quasiment nulle par rapport à la structure dans le vide, signe de l'absence d'interactions de type *stacking* entre l'espaceur *para*-phénylène central et la surface.

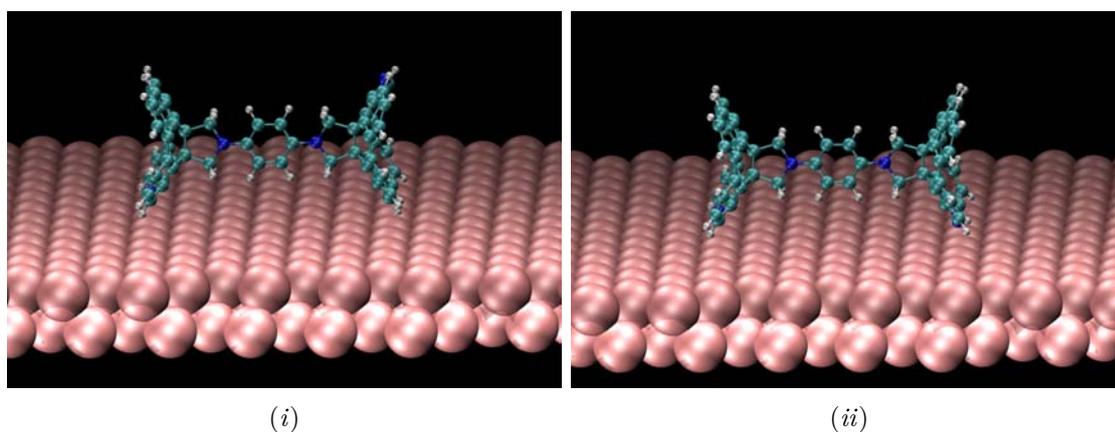


FIGURE 58 – Représentation tridimensionnelle de la conformation optimisée pour le dimère de roues bisindénochrysène **30** (azote en position 4), en conformation « *trans* » des étiquettes (un azote en haut, un azote en bas), lorsqu'un seul azote est proche de la surface (i), et en conformation « *cis* » des étiquettes (les deux azotes sur la surface), lorsque les deux azotes sont proches de la surface (ii).

Si l'on considère l'énergie de ces différentes conformations (figure 59), on peut estimer une borne inférieure pour la barrière de rotation en calculant la différence d'énergie entre les deux conformations limites (deuxième et troisième colonne du tableau). On obtient une valeur d'environ 17 meV (soit environ 1.6 kJ.mol^{-1}). On peut aussi estimer l'énergie d'interaction de l'étiquette avec la surface en calculant la différence d'énergie entre les deux conformations présentées figure 58 (colonnes 3 et 4 du tableau).

Nombre d'azotes en contact avec la surface	1	1	2
Position du <i>para</i> -phénylène par rapport à la surface	parallèle	perpendiculaire	perpendiculaire
Figure	52	58(i)	58(ii)
Énergie totale du système (eV)	-1809.27819	-1809.26136	-1809.27295

FIGURE 59 – Comparaison de l'énergie en fonction de la position de l'étiquette azote.

3.3.2 Barrière de rotation autour de l'essieu

Afin d'estimer la barrière de rotation de la roue par rapport à son axe, c'est-à-dire la barrière de rotation autour de la liaison entre le cycle à cinq centres et le phényle central dans le cadre du dimère de roues, nous nous sommes intéressés au composé modèle **31**, la N-phénylpyrrolidine (figure 60). En effet, la liaison représentée en rouge est de même nature (effets stériques et électroniques) que celle impliquée dans la rotation de la roue dans un nanovéhicule.

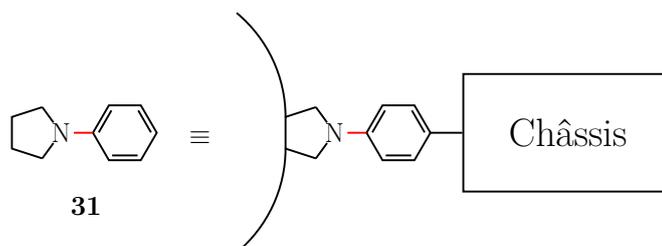


FIGURE 60 – N-phénylpyrrolidine (à gauche), composé modèle pour l'évaluation de la barrière de rotation de la roue par rapport à son axe (à droite).

Cette molécule a d'abord été optimisée dans le vide par DFT (figure 61(i)), puis la structure optimisée a été utilisée pour un premier calcul de barrière de rotation. Dans ce calcul, nous avons simplement fait varier l'angle dièdre Θ , représenté en rouge, entre -180° et 180° , par pas de 2° et calculé l'énergie de la structure ainsi obtenue. Le résultat est représenté figure 61(ii).

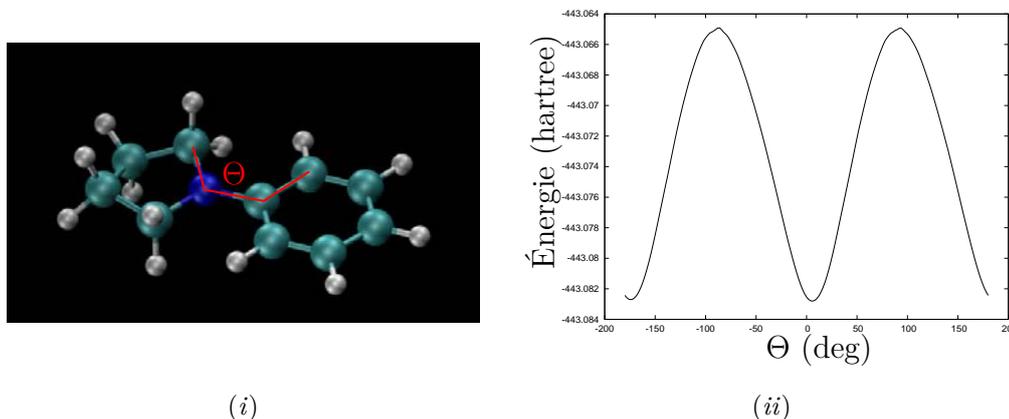


FIGURE 61 – (i) Structure optimisée par DFT de la N-phénylpyrrolidine. (ii) Représentation de l'énergie de la N-phénylpyrrolidine en fonction de l'angle Θ .

Afin de faire une simulation plus proche de la réalité, nous avons réalisé le même calcul en relaxant la molécule à chaque étape. La figure 62 présente un comparatif des barrières énergétiques obtenues pour chaque calcul. Comme on pouvait s'y attendre, lorsque l'on relaxe à chaque étape, la barrière énergétique est plus faible. Il faut cependant noter que la barrière calculée est relativement importante par rapport à celle du biphenyle,

qui est de 6 kJ.mol^{-1} .⁷⁸ En effet, bien que la gêne stérique soit bien moindre dans la N-phénylpyrrolidine que dans le biphényle autour de la liaison centrale, la délocalisation du doublet de l'azote sur le cycle voisin augmente la barrière.

	ΔE (Hartree)	ΔE (kJ.mol^{-1})	ΔE (kcal.mol^{-1})
Rotation contrainte	0.0183694	~ 48.2	~ 11.5
Rotation relaxée	0.0144381	~ 37.9	~ 9.1

FIGURE 62 – Comparatif des barrière de rotation calculées.

3.4 Synthèse

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de la 1,10-dibromo-fluorénone **19**. Notre première idée était de réaliser une double *ortho*-bromation de la fluorèn-9-one **20** (figure 63), dirigée par le carbonyle central, dans les conditions publiées par Bhaduri et coll.⁷⁹

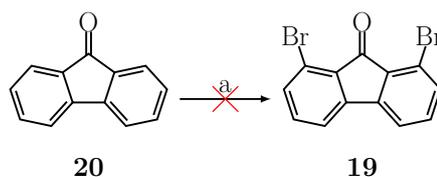


FIGURE 63 – a. HBr_{aq} (47%) / DMSO

Dans cette réaction, le DMSO, qui joue le rôle de solvant, participe aussi à la formation d'un adduit avec l'acide bromohydrique qui va s'additionner sur le carbonyle. L'intermédiaire ainsi formé subit un réarrangement dans lequel le sulfure de diméthyle migre en position *ortho* pour former une fonction sulfonium qui permet d'activer cette position. L'anion Br^- attaque ensuite cette position activée pour former le dérivé *ortho*-bromé par substitution nucléophile suivie d'une régénération de la fonction carbonyle.

Après 48h de réaction à température ambiante, aucun nouveau produit n'est formé et le réactif est toujours présent. En chauffant 12h à 80°C , on retrouve toujours la fluorénone intacte. L'ajout d'acide acétique, décrit comme accélérant cette réaction,⁸⁰ ne modifie pas le résultat, même en chauffant.

Parallèlement, nous avons obtenu la 4-azafluorénone **24** par oxydation de la benzo[h]quinoline **32** par du permanganate de potassium en milieu basique⁸¹ (figure 64). L'oxydation par le permanganate de la double liaison centrale donne lieu à la formation de l' α -dicétone correspondante. Celle-ci peut ensuite subir une coupure oxydante pour former le diacide carboxylique correspondant (produit majoritaire) ou donner lieu à un réarrangement de type acide benzylique suivi d'une décarboxylation⁸² (figure 65). Le faible rendement obtenu (12%) est compensé par l'obtention en une étape du produit désiré et le coût peu élevé du produit de départ.

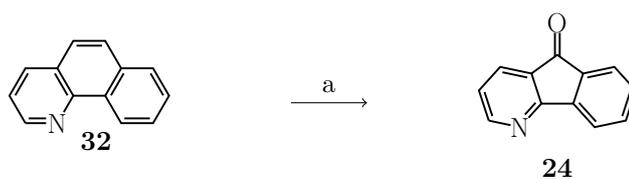
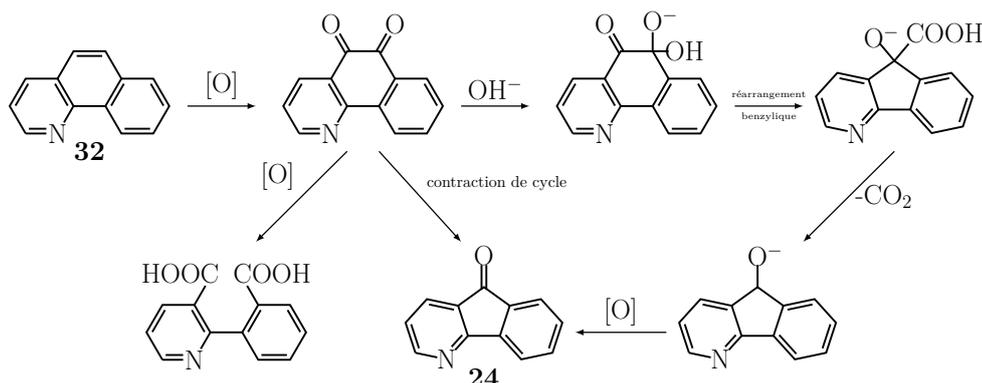
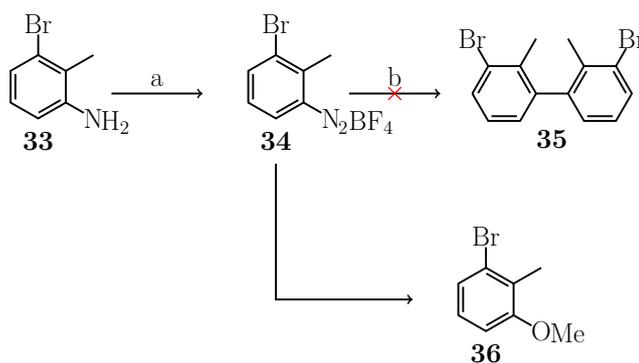
FIGURE 64 – a. KMnO_4 , KOH , H_2O , reflux, 12%.

FIGURE 65 – Mécanisme de formation de la 4-azafluorénone.

Nous nous sommes ensuite orientés vers une stratégie multiétapes de la synthèse de la dibromofluorénone **19**. Nous avons tout d'abord tenté de synthétiser le biphenyle **35** (figure 66) par homocouplage catalysé au palladium⁸³ du diazonium **34** formé à partir de la bromotoluidine **33** en suivant les conditions publiées par C. Sellers et H. Suschitzky.⁸⁴ L'utilisation du tétrafluoroborate en tant que contre-ion permet d'obtenir un sel de diazonium plus stable qu'avec un chlorure. Lors du couplage, il s'est avéré que l'encombrement stérique du biphenyle désiré bloquait la réaction, la réaction secondaire de substitution du diazonium par le méthanol devenant alors prépondérante, conduisant au composé **36**.

FIGURE 66 – a. 1) $\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$ 0°C ; 2) $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{T.A.}$, 1h ; b. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15% mol), MeOH , reflux.

Suite à cela, nous avons utilisé un ester boronique **37** obtenu à partir de l'aniline **33** (figure 67) afin de tenter un hétérocouplage avec le diazonium **34**. Les conditions de réaction

prises au point par Wang et coll.⁸⁵ présentent la particularité de ne pas utiliser de catalyseur métallique mais un peroxyde, la réaction suivant une voie radicalaire. L'utilisation de l'ester boronique permet d'activer la position en *ortho* du méthyle et ainsi de forcer la réaction de couplage, malgré l'encombrement stérique, qui se fait dans les mêmes conditions que précédemment.⁸⁶

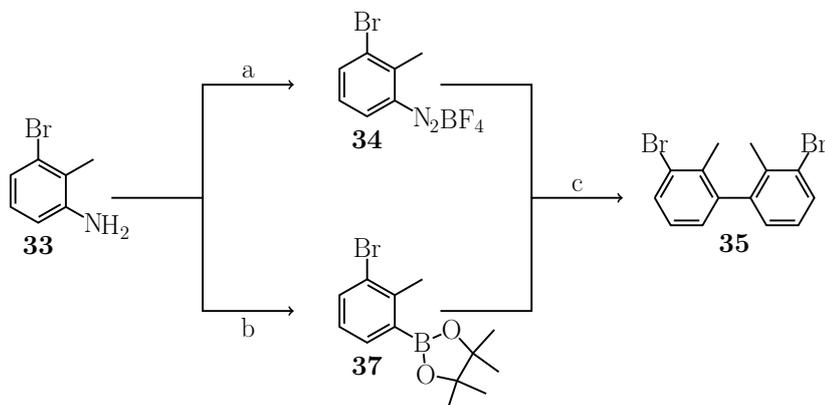


FIGURE 67 – a. 1) $\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$ 0°C ; 2) $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{R.T.}$, 1h ; b. Pinacolborane, $^t\text{BuONO}$, peroxyde de benzoyle (2% mol.), acétonitrile, T.A., 2h ; c. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15% mol), MeOH, reflux, 70%.

Nous avons tenté ensuite d'oxyder les positions benzyliques du biphenyle **35** afin de former le diacide carboxylique **38** correspondant, que nous souhaitions déshydrater puis décarboxyler pour arriver à la dibromofluorénone **19** désirée suivant le schéma réactionnel présenté figure 68.

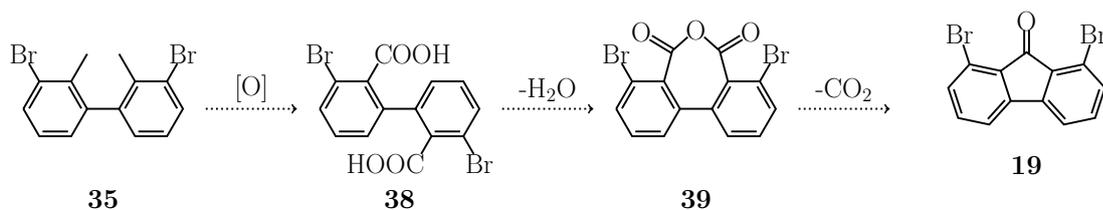


FIGURE 68 – Voie de synthèse proposée pour la synthèse de la dibromofluorénone **19**.

Nous avons donc tout d'abord tenté d'oxyder la molécule **35** dans des conditions douces car nous craignons que la liaison centrale du biphenyle ne soit attaquée. Nous nous sommes donc orientés vers le système $\text{NaOCl}/\text{RuCl}_3$, mis en œuvre dans un système biphasique en utilisant le bromure de tétrabutylammonium comme agent de transfert de phase, méthode mise au point par Ronny Neumann et ses collaborateurs.⁸⁷ Il est important, dans la mise en œuvre de cette réaction, de bien contrôler le pH du milieu. En effet, l'hypochlorite de sodium se décompose à pH inférieur à 8 et la réaction n'a pas lieu à pH supérieur à 10.5. Pour cela, il convient d'utiliser un pH-mètre couplé à une pompe péristaltique, apportant ainsi la quantité suffisante de base pour maintenir le milieu réactionnel à un pH égal à 9 ± 0.1 malgré la formation d'ions H^+ au cours de la réaction. N'ayant pas accès au laboratoire

à un tel matériel, nous avons simplement suivi le pH à l'aide d'un pH-mètre et ajouté de la soude au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Ce contrôle manuel ne semble pas très efficace puisqu'il a été difficile de maintenir le milieu réactionnel dans la gamme de pH 8–10.5. Dans ces conditions, nous avons retrouvé beaucoup de produit de départ et n'avons pas observé la formation du composé diacide carboxylique désiré.

L'utilisation de permanganate de potassium en milieu basique (KMnO_4 0.76 M, Na_2CO_3 0.14 M) comme décrit dans la littérature⁸⁸ a abouti au même résultat.

3.5 Voies alternatives

Afin de réaliser cette étape d'oxydation, nous pourrions tenter des conditions d'oxydation par l'oxygène moléculaire catalysées au sulfate de vanadium (IV) ou à l'acide *N, N', N''*-trihydroxyisocyanurique.^{89,90} Toutefois, le manque de temps ne nous a pas permis d'aller plus loin.

D'autre part, on peut penser que même si nous réussissons l'étape d'oxydation des méthyles du biphenyle **35**, la voie choisie pour l'obtention de la dibromofluorénone **19** n'est pas la plus aisée, et on peut se poser la question de la stabilité des groupements bromés face à des réactions de décarboxylation qui ont généralement lieu dans des conditions assez dures.

On peut aussi imaginer obtenir la dibromofluorénone directement à partir de la fluorénone par double ortholithiation dirigée en utilisant un organolithien à caractère plus basique que nucléophile (LDA par exemple) pour éviter l'addition sur le carbonyle, suivie par exemple d'une bromation par du N-bromosuccinimide.

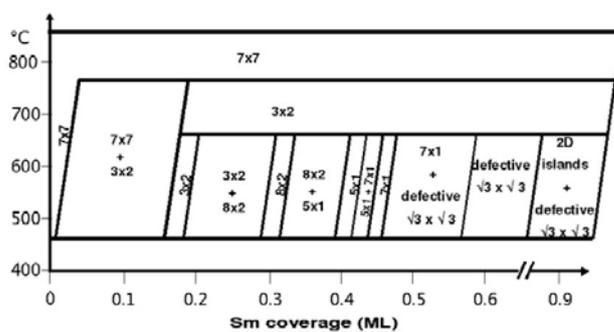
Il serait aussi possible de tenter une autre voie de synthèse du bisindénochrysène, en adaptant les travaux de Wu et coll.⁷² afin d'intégrer l'étiquette (atome d'azote) dans le biphenyle de départ.

Chapitre 4

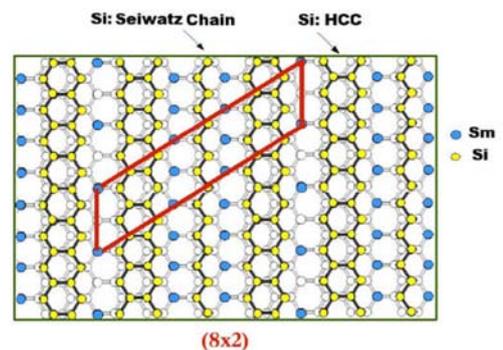
Vers un nanotrain : systèmes auto-assemblés à base de triptycène

4.1 Résultats préliminaires

Les surfaces semi-conductrices à base de silicium présentent une diversité de reconstructions très importante. Parmi celles-ci, on peut citer les reconstructions de surface du système silicium-samarium, qui forme des arrangements unidimensionnels selon différentes mailles. La figure 69(i) propose un diagramme de phase du système Sm/Si en température et en taux de couverture de la surface en samarium (ML = 1 correspondant à un taux de couverture de 100% en monocouche). On peut ainsi observer des rangées d'atomes de samarium, des structures de silicium en zigzag appelées chaînes de Seiwatz ou encore des structures hexagonales de silicium appelées *honeycomb chain channels* (HCC). La figure 69(ii) représente la structure de la reconstruction 8×2 du système Sm/Si sur la surface (111) du silicium.



(i)



(ii)

FIGURE 69 – (i) Diagramme de phase du système Sm/Si(111). (ii) Structure de la reconstruction 8×2 -Sm/Si(111). Extrait de la référence [91].

Dans cette reconstruction, il est possible d'observer deux types de rangées de samarium. Les rangées entourées de structures HCC présentent un espacement des atomes de samarium

relativement important, alors que les rangées entourant une chaîne de Seiwatz sont plus denses.

Lorsque l'on dépose des molécules de 1,4-di(9-éthynyltriptycényl)benzène (figure 70(i)) sur cette surface, on peut observer un arrangement linéaire de ces molécules (figures 70(ii) et 70(iii)). Une étude théorique a montré que les molécules s'adsorbent préférentiellement le long des chaînes de Seiwatz entourées des rangées de samarium plus denses (figure 70(iv)).⁴⁴ La surface joue donc le rôle d'un patron au niveau de l'organisation supramoléculaire de ces molécules sur la surface.

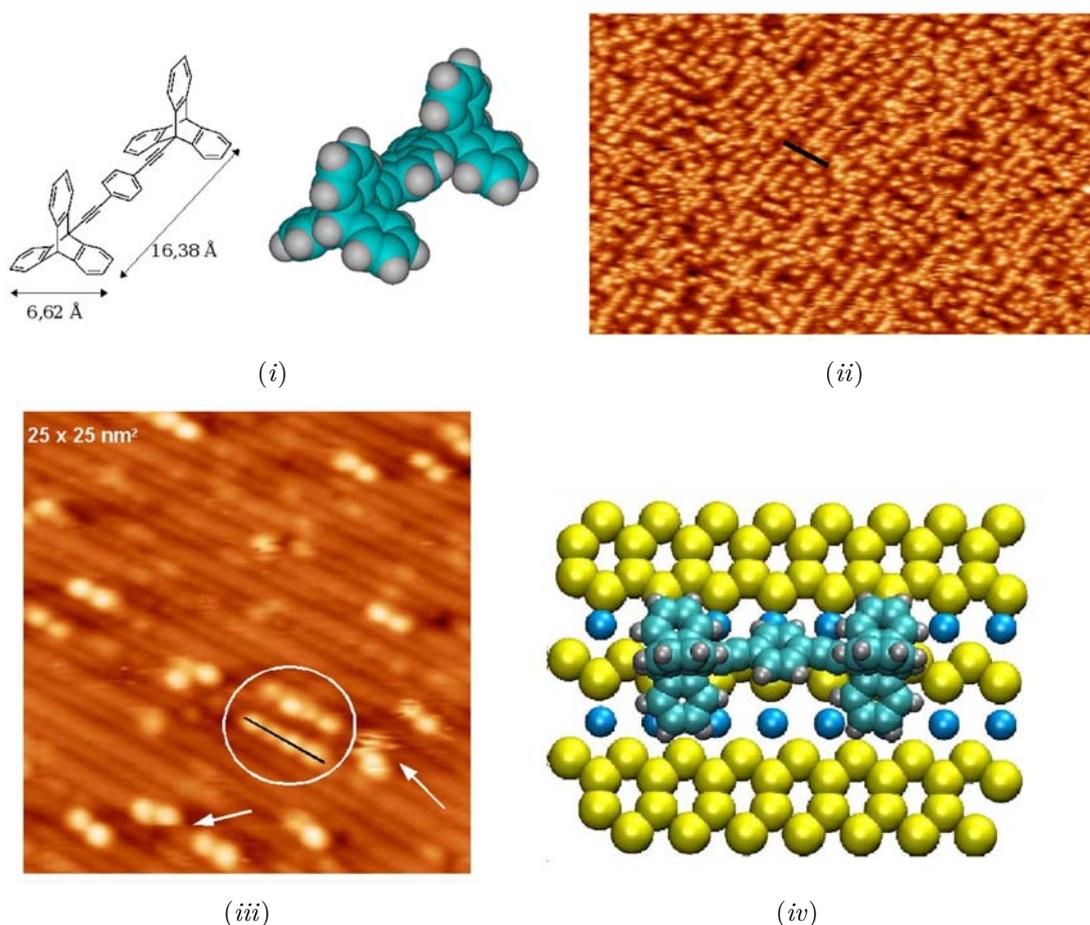


FIGURE 70 – Le 1,4-di(9-éthynyltriptycényl)benzène (i) a été déposé et imagé à température ambiante sur la surface Sm/Si (ii) et (iii). Il s'adsorbe préférentiellement le long des rangées de samarium (iv). Extrait de la référence [44].

La barrière de diffusion le long de ces « rails » a été estimée à 350–400 meV (entre 34 et 39 kJ.mol⁻¹). Cette barrière est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison hydrogène.

4.2 Auto-assemblage de triptycènes

Dans ce contexte, nous avons imaginé une utilisation alternative du fragment triptycène, non plus comme roue, mais comme guide pour coulisser sur la surface, le long de ces rails de samarium, à la manière d'un monorail. Dans cette configuration, le fragment triptycène n'est donc pas amené à changer d'orientation. Par association de plusieurs unités, nous pourrions obtenir des nanotrans sur la surface avec l'avantage de pouvoir travailler à température ambiante.

Afin d'une part de favoriser l'assemblage linéaire sur la surface et d'autre part de former des structures de taille plus importante, nous avons conçu des triptycènes fonctionnalisés en positions 9 et 10 (en tête de pont) par des groupes capables de former plusieurs liaisons hydrogène.⁹² Nous espérons ainsi, au vu de la barrière de diffusion le long du rail de samarium, pouvoir manipuler des oligomères de ces molécules auto-assemblés sur la surface.

Une première classe de molécules, capables de s'auto-assembler par reconnaissance homomoléculaire,⁹³ a été développée. Le groupe fonctionnel doit ici former deux liaisons hydrogène, et doit donc comporter un accepteur et un donneur, afin d'assurer cette reconnaissance homomoléculaire (figure 71(i)).

Nous avons aussi imaginé une seconde classe de molécules, fonctionnant par paires. Dans ce cas, nous avons choisi d'utiliser des groupes capables de former trois liaisons hydrogène, de part et d'autre du motif triptycène. L'une des molécule possèdera des groupements à deux donneurs et un accepteur (en vert), alors que l'autre apportera des groupements à deux accepteurs et un donneur (en rouge), comme par exemple la paire guanine-cytosine dans l'ADN (figure 71(ii)).

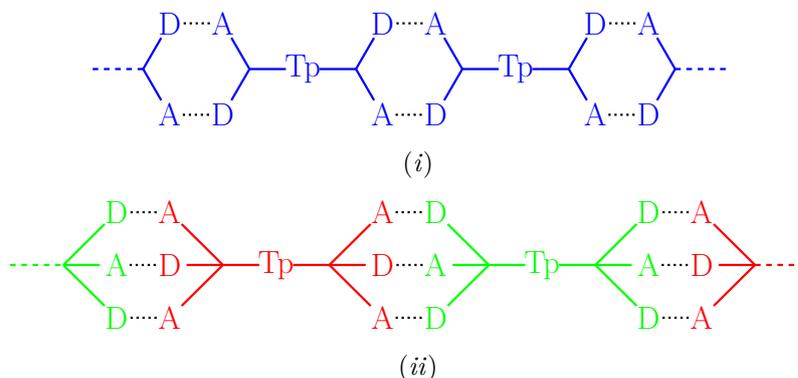


FIGURE 71 – Schéma illustrant les deux approches d'auto-assemblage de molécules retenues : par reconnaissance homomoléculaire (i) et par assemblage de molécules à motifs complémentaires (ii). A, D et Tp représentent respectivement un groupe donneur de liaison hydrogène, un groupe accepteur de liaison hydrogène et un fragment triptycène.

En ce qui concerne la partie centrale, nous avons choisi d'utiliser un cœur 9,10-diéthynyltriptycène pouvant être fonctionnalisé par couplage de Sonogashira sur les alcynes terminaux. Les conditions de Sonogashira permettent une grande variabilité de groupes chimiques, ce qui nous permettra de fonctionnaliser aisément les extrémités du cœur

triptycène de différentes manières.⁹⁴

Pour la reconnaissance homomoléculaire, nous nous sommes orientés vers une fonction amide, plus stable face aux variations de pH qu'une fonction acide carboxylique comportant elle aussi une partie donneur et une partie accepteur de liaison hydrogène.

Au niveau de l'assemblage de molécules à motifs complémentaires, nous avons considéré le couple uracile/2,6-diaminopyridine, déjà utilisé pour faire des auto-assemblages supramoléculaires sur surface.^{92,95}

La figure 72 représente les différentes molécules envisagées à partir du 9,10-diéthynyl-triptycène **40**.

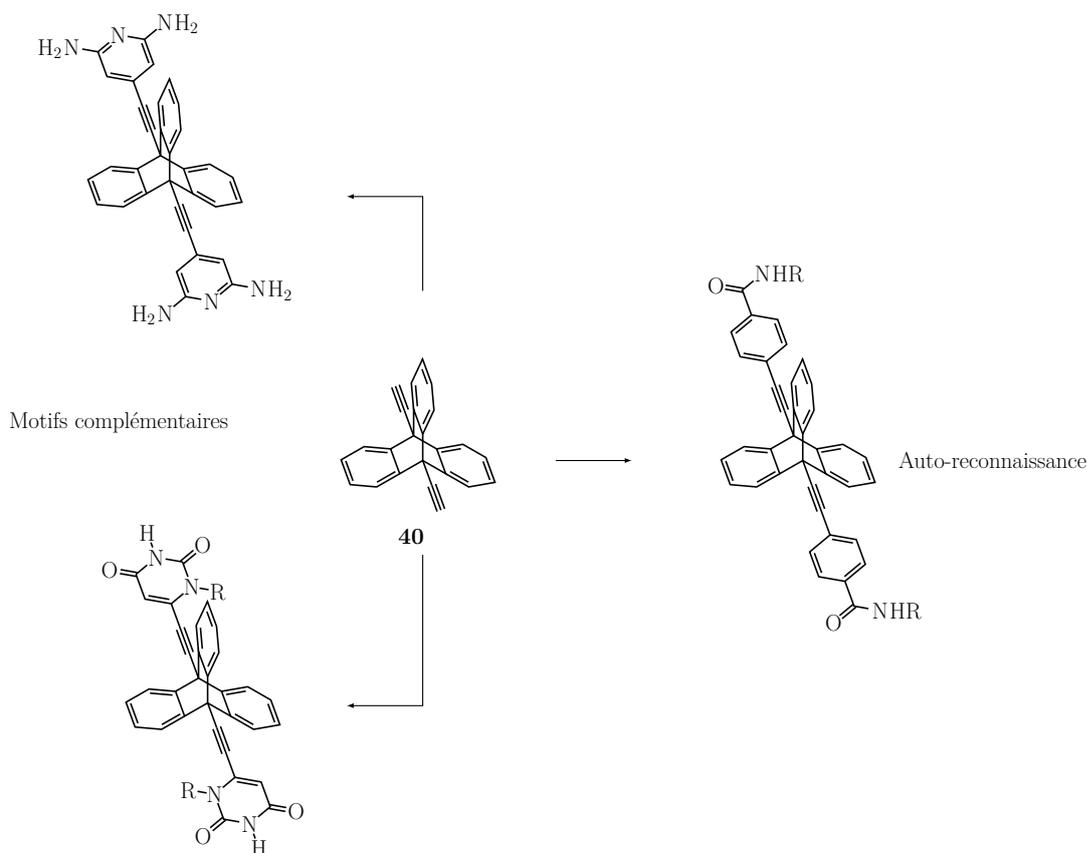


FIGURE 72 – Schéma récapitulatif des différentes molécules envisagées.

4.3 Synthèse

4.3.1 Sous-unité triptycène centrale

Le fragment triptycène est généralement obtenu par cycloaddition [4+2] d'un benzyne généré *in situ* sur un anthracène.⁹⁶ Le benzyne peut être obtenu par différentes méthodes : traitement du 1-bromo-2-fluorobenzène par le magnésium,⁹⁶ traitement du fluorobenzène par le butyllithium,⁹⁷ à partir d'oxadisiloles,⁹⁸ d'*ortho*-benzoate de iodonium⁹⁶ ou encore d'acide anthranilique traité par un nitrite.²³ C'est cette dernière méthode, déjà utilisée au

laboratoire, que nous avons choisi de suivre. Cependant, une fois le triptycène formé, la réactivité des têtes de pont (positions 9 et 10) est fortement diminuée.^{99,100} Pour obtenir des triptycènes substitués en ces positions, il est nécessaire de partir d'un anthracène déjà fonctionnalisé.

Dans notre cas, nous souhaitions former le 9,10-diéthynyltriptycène **40**. Nous avons tout d'abord fait réagir du (3-cyanopropyl)diméthylsilylacétylène (2.03 équivalents) avec le 9,10-dibromoanthracène dans les conditions de Sonogashira pour obtenir le diéthynylantracène protégé **41** correspondant avec un rendement de 30% (soit 55% par couplage). Nous l'avons ensuite fait réagir avec un benzyne formé *in situ* par décomposition d'acide anthranilique en présence de nitrite d'isopentyle, à reflux dans le 1,2-diméthoxyéthane (figure 73). L'utilisation du cyanopropyldiméthylsilyle en tant que groupe protecteur a été motivée par le fait que l'insertion du groupement polaire cyano facilite la séparation entre le dérivé anthracène et le dérivé triptycène à l'étape suivante.¹⁰¹ De plus, la réaction fonctionne très bien sur le 9-bromoanthracène (84% de rendement).²³ Malheureusement, il s'avère que la réaction sur le 9,10-dibromoanthracène n'est pas très satisfaisante puisque le triptycène correspondant a été obtenu avec un rendement 9% sur les 2 étapes, ne permettant pas d'aller plus loin dans cette voie.

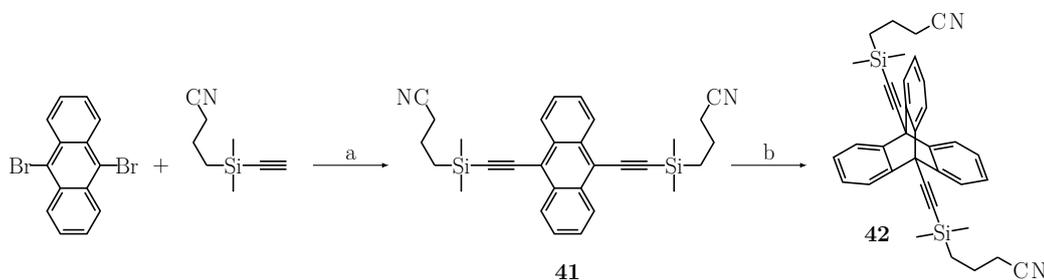


FIGURE 73 – a. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10%), CuI (20%), THF/pipéridine (1 : 1), reflux, 30% ; b. Acide anthranilique (10 éq.), nitrite d'isopentyle (10 éq.), DME, reflux, 30%.

Nous nous sommes alors orientés vers le triisopropylsilylacétylène (TIPSA), commercial, comme réactif. Le diéthynylantracène protégé **43** correspondant (figure 74) a été obtenu de manière quasi quantitative (98% de rendement). L'étape suivante, identique à celle réalisée à partir du composé **41**, a permis d'obtenir le 9,10-di(triisopropylsilyléthynyl)triptycène **44** avec un rendement de 48%. Ce faible rendement est dû à la difficulté de séparer le dérivé anthracène du dérivé triptycène, les molécules étant toutes deux très peu polaires.

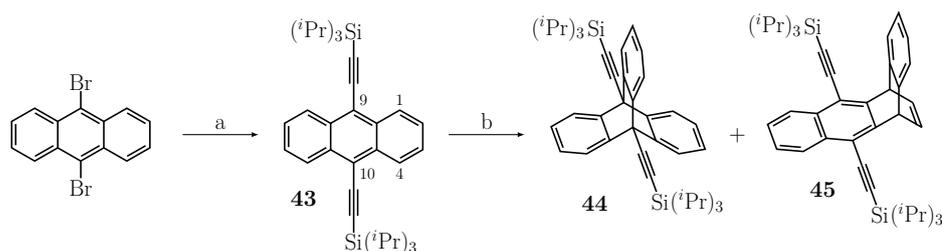


FIGURE 74 – a. Triisopropylsilylacétylène (2.1 éq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (1.7%), CuI (4%), NHEt₂, reflux, 98% ; b. Acide anthranilique (10 éq.), nitrite d'isopentyle (10 éq.), DME, reflux, 48%.

En effet, la séparation est relativement ardue par chromatographie sur colonne car tous les produits éluent presque ensemble avec le front du solvant, même en utilisant des solvants très peu polaires comme le *n*-hexane ou le pentane. Il est intéressant de noter que nous avons aussi observé la formation du composé **45**, produit secondaire résultant de l'addition du benzyne non pas sur les positions 9,10 de l'anthracène mais sur les positions 1,4.

Le 9,10-diéthynyltriptycène **40** a ensuite été obtenu par déprotection du composé **44** par réaction avec le fluorure de tétrabutylammonium avec un rendement quantitatif (figure 75).

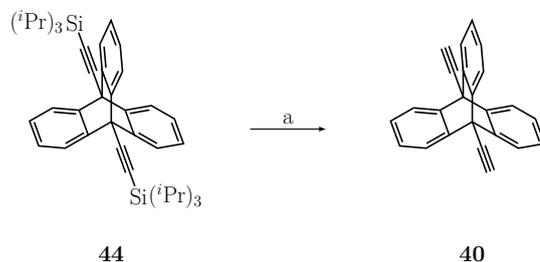


FIGURE 75 – a. Fluorure de tétrabutylammonium 1M dans le THF (2.4 éq.), THF, 0°C → T.A.

4.3.2 Synthone triptycène pour la reconnaissance homomoléculaire

Nous pensons au départ former le composé correspondant au double couplage du 9,10-diéthynyltriptycène **40** et de la *p*-bromo-*N*-méthylbenzamide (produit **46**) ou de la *p*-bromo-*N*-éthylbenzamide (produit **47**), présentant tous deux l'avantage d'améliorer la solubilité du composé final grâce à la présence de groupements alkyles sur la fonction amide. Toutefois, la *p*-bromobenzamide étant un produit commercial, nous avons tout d'abord testé la synthèse du composé diamide non fonctionnalisé **48** qui s'est avéré être suffisamment soluble pour être purifié et caractérisé (figure 76).

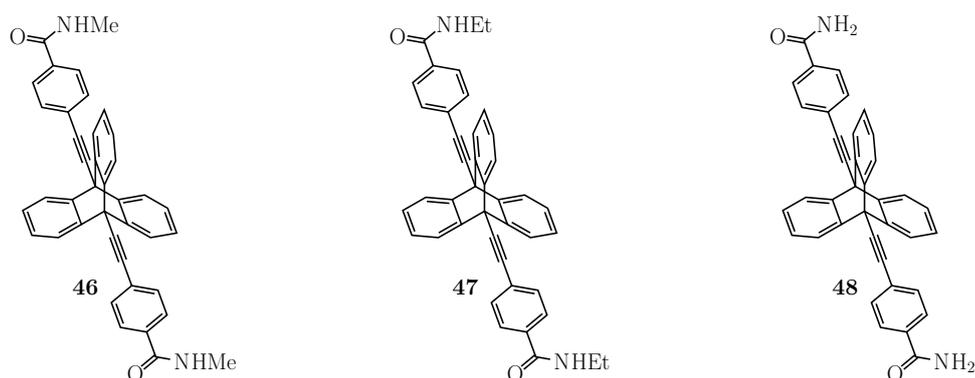
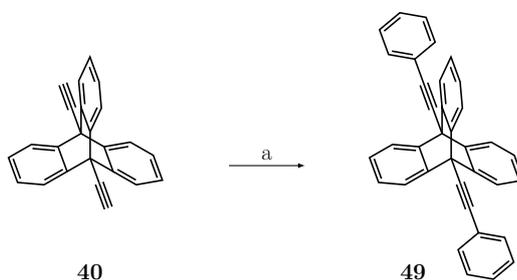


FIGURE 76 – Récapitulatif des cibles envisagées.

Nous avons pour cela tenté de réaliser un couplage de Sonogashira à reflux dans un mélange triéthylamine/THF (1 : 1), mais il s'est avéré que le chauffage provoquait la perte des fonctions amides, donnant lieu à la formation du 9,10-di(phényléthynyl)tritypcène **49** (figure 77).

FIGURE 77 – a. *p*-bromobenzamide (3 éq.), Pd(PPh₃)₄ (40%), CuI (80%), NEt₃/THF (1 : 1), reflux, 12h.

Afin d'obtenir le produit désiré **48**, nous nous sommes placés dans les conditions de couplage mises au point par Thomas Scanlan et ses collaborateurs¹⁰² : utilisation de Pd(PPh₃)₂Cl₂ en lieu et place de Pd(PPh₃)₄, changement de la base pour la diéthylamine avec une proportion différente par rapport au solvant (NHEt₂/THF 2 : 1) et surtout à température ambiante pendant 48 h au lieu du reflux pendant 12h (figure 78). De cette façon, les fonctions amide sont intactes en fin de réaction et la formation du produit **49** n'est pas observée. De plus, le composé **48** étant très peu soluble, sa purification est relativement aisée car il suffit d'évaporer les solvants de réaction, de resuspendre le solide obtenu dans l'acétate d'éthyle et de filtrer pour l'obtenir avec une pureté suffisante.

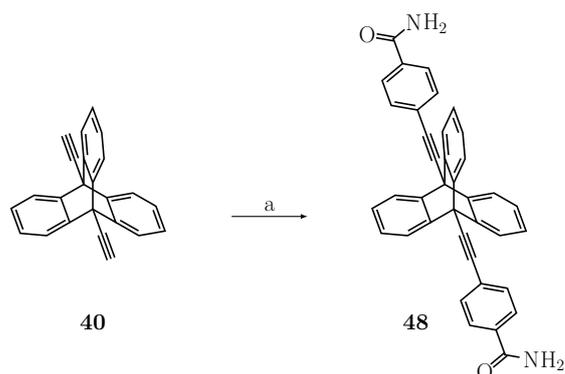


FIGURE 78 – a. *p*-bromobenzamide (2.5 éq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16%), CuI (32%), NHEt₂/THF (2 : 1), T.A., 59%.

4.3.3 Synthone triptycène pour la reconnaissance à motifs complémentaires

Pour les molécules à motifs complémentaires, nous nous sommes appuyés sur le travail de Davide Bonifazi et ses collaborateurs, qui ont mis au point des molécules capables de former des assemblages supramoléculaires par reconnaissance hétéromoléculaire⁹⁵ utilisant les motifs diaminopyridine et uracile (figure 79).

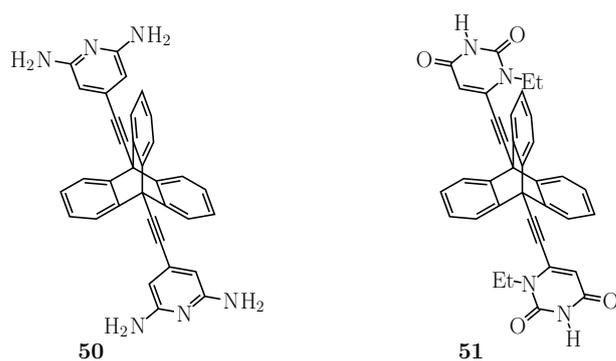


FIGURE 79 – Récapitulatif des cibles envisagées.

En ce qui concerne la synthèse du composé **50**, elle s'est déroulée en une seule étape, le réactif bromopyridine étant commercial (figure 80).

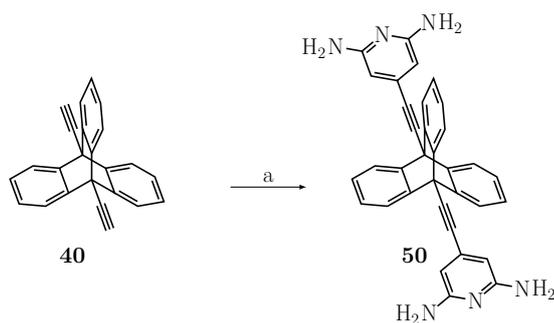


FIGURE 80 – a. 2,6-diaminopyridine (3 éq.), Pd(PPh₃)₄ (40%), CuI (80%), NEt₃/THF (1 : 1), reflux, 8%.

La synthèse en elle-même n'a pas présenté de difficultés, cependant la purification s'est avérée particulièrement délicate. Le composé **50** est très peu soluble et interagit fortement avec la silice, ce qui rend sa purification par chromatographie impossible. Ni la réprécipitation par l'acétate d'éthyle dans l'acétone (solvent dans lequel ce produit semble relativement soluble) ni sa recristallisation dans le méthanol n'ont donné de résultats satisfaisants. Cependant, il a pu être purifié par chromatographie en phase inverse, sur silice greffée C₁₈, en utilisant un éluant acétonitrile/acide trifluoroacétique 0.1 M dans l'eau (3 : 7) et obtenu avec un rendement de 8%, soit 28% par couplage. Ce faible rendement ne reflète sans doute pas l'efficacité de la réaction, beaucoup de produit ayant été perdu au cours de sa purification.

Afin d'améliorer la solubilité du composé **50**, nous avons réalisé la synthèse du dérivé tétraacétylé correspondant. Pour cela, le composé **52** est obtenu en une étape à partir de la 2,6-diamino-4-bromopyridine avec un rendement de 61%. La synthèse est relativement aisée, on se place en milieu anhydre afin de favoriser la formation de l'amide (l'anhydride acétique étant réactif vis à vis de l'eau) et le produit souhaité précipite. Il suffit alors de le filtrer pour l'obtenir suffisamment pur pour l'étape suivante de la synthèse. L'analyse des eaux-mères a mis en évidence la présence de la 2,6-diamino-4-bromopyridine (produit de départ), du produit monoacétylé majoritaire, et du produit diacétylé **52** en faible quantité. Le produit final **53** est alors obtenu par couplage de Sonogashira du cœur triptycène **40** avec le composé **52**. Ce produit est aussi obtenu avec un rendement faible qui reflète les difficultés rencontrées pour sa purification.

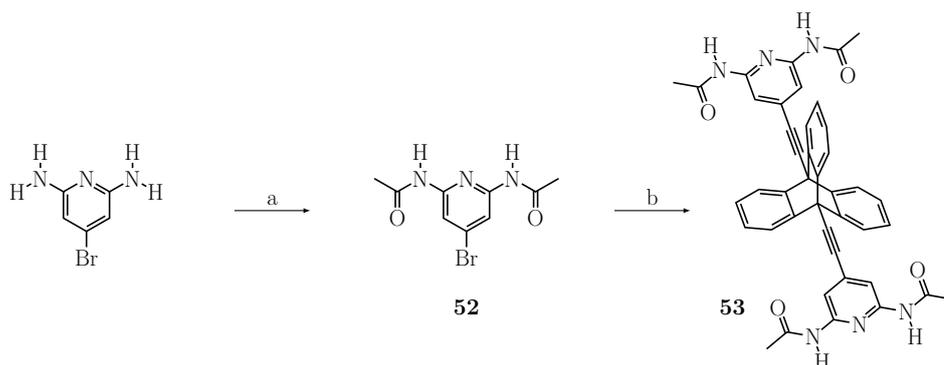


FIGURE 81 – a. Anhydride acétique, pyridine, T.A., 61% ; b. **40** (0.33 éq), Pd(PPh₃)₄ (20%), CuI (40%), NEt₃/THF/DMF (20 : 10 : 2), reflux, 12 h, 6%.

Pour la synthèse du composé **51**, nous souhaitons, à partir d'uracile, former le dérivé alkylé **54**, qui après iodation en position 6 et couplage avec **40**, conduit au composé **51** (figure 82).

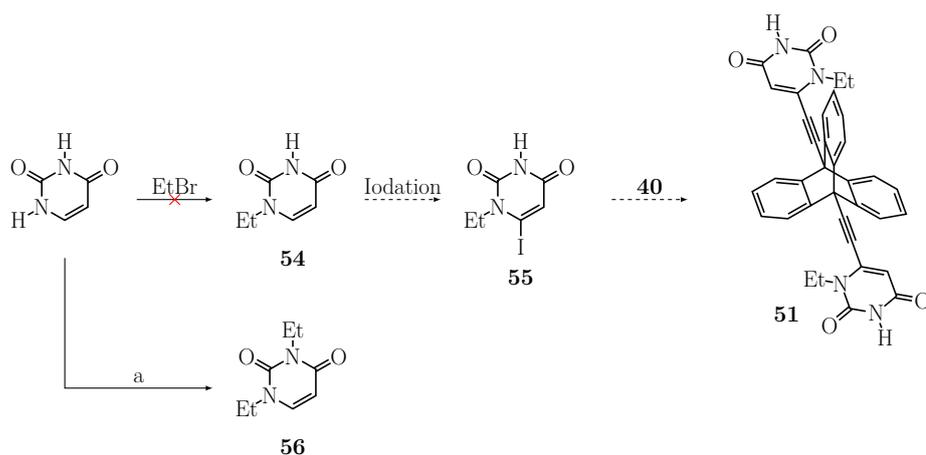


FIGURE 82 – Voie de synthèse envisagée pour le composé **51**. a. EtBr (1 éq.), K₂CO₃ (1.1 éq.), DMSO, 40°C, 20 h, 17%.

Nous avons tout d'abord tenté la substitution du bromure d'éthyle par l'uracile afin de former le composé **54**. Malheureusement, l'ajout d'un groupe éthyle ne rend pas le composé **54** suffisamment hydrophobe pour pouvoir l'extraire de la phase aqueuse, et c'est seulement le composé **56** qui a pu être isolé avec un rendement de 17%, bien que le composé **54** ait pu être détecté dans la phase aqueuse. Le faible rendement avec lequel le produit **56** est obtenu corrobore l'hypothèse selon laquelle le composé **54** n'est pas suffisamment hydrophobe pour pouvoir être extrait de la phase aqueuse.

Nous nous sommes donc orientés vers la synthèse du 1-hexyluracile **57** puis du dérivé iodé **58** correspondant (figure 83), qui ont été obtenus avec des rendements comparables à ceux présentés dans la littérature.⁹⁵

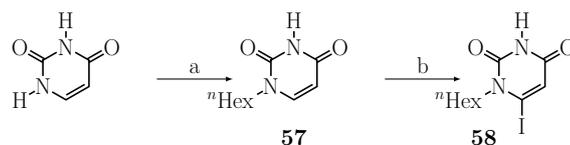


FIGURE 83 – a. 1-bromohexane (1 éq.), K_2CO_3 (1.1 éq.), DMSO, $40^\circ C$, 20 h, 43% ; b. 1) LDA, THF, $-78^\circ C$, 1.5 h ; 2) I_2 , 2 h ; 3) AcOH, T.A., 10 h.

Une fois le composé **58** obtenu, nous avons réalisé la réaction de couplage du diéthynyl-triptycène **40** avec 2.5 équivalents du composé iodé **58**, ce qui a conduit au composé **59** avec un rendement de 23%, soit 48% par couplage (figure 84).

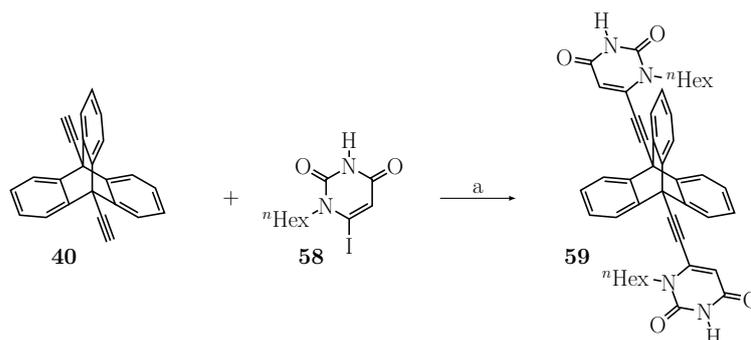


FIGURE 84 – a. $Pd(PPh_3)_4$ (10%), CuI (20%), NEt_3/THF (1 : 1), reflux, 12 h, 23%.

4.4 Étude physique sur surfaces semiconductrices

Ces molécules, amenées à être étudiées sur la surface Sm/Si(111) 8×2 , ont tout d'abord été déposées sur la surface $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Si(111)/B, afin de réaliser une étude préliminaire de leur comportement sur surfaces semiconductrices. En effet, il est expérimentalement plus aisé de travailler avec SiB, cette surface permettant de mettre au point des conditions de dépôt et d'imagerie extrapolables ensuite pour nos surfaces d'études qui, d'accès plus délicat, sont utilisées lorsque les conditions sont au point. La figure 85 présente une image STM préliminaire de la molécule **48** déposée sur une surface SiB.

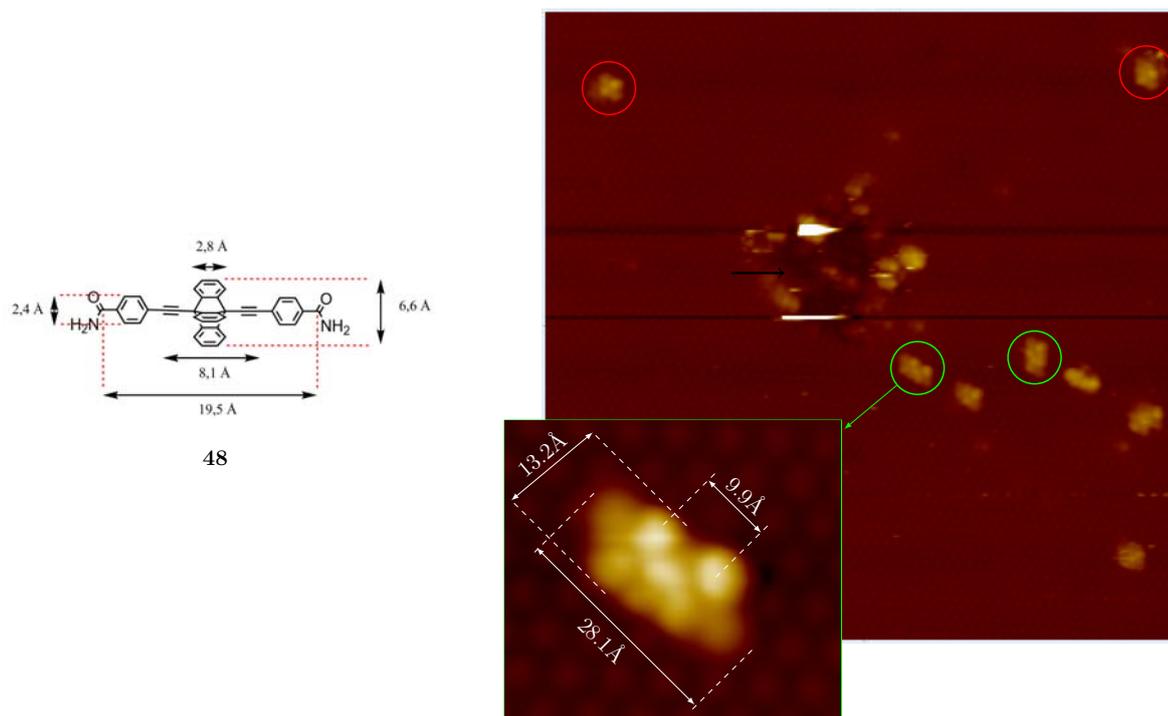


FIGURE 85 – Image STM de **48** (représenté à gauche) sur SiB, 45 nm × 45 nm, U = 1.8 V.

Sur cette figure, on peut observer différents types de motifs. La zone sombre signalée par une flèche au centre de l'image est un défaut de la surface dû à l'écrasement de la pointe sur celle-ci. Ce défaut sert de référence pour l'observation des objets sur la surface mais provoque une perte de résolution sur certaines lignes de scan (lignes noires). On peut aussi observer l'arrangement atomique de la surface SiB. Les objets entourés en rouge, de dimensions 19 Å × 15 Å, pourraient chacun représenter une molécule isolée de **48**. Ceux-ci présentent une traînée, signe qu'ils sont probablement en train de diffuser sur la surface. Les objets entourés en vert pourraient quant à eux représenter un dimère de cette molécule. Cependant, vu la complexité des structures observées, une étude théorique s'avère indispensable afin de pouvoir conclure quant à la nature des différents objets présents sur cette image.

4.5 Conclusion

Quatre molécules basées sur le fragment triptycène et capables de s'auto-assembler ont été synthétisées. L'une d'elles (capable de réaliser des assemblages par reconnaissance homomoléculaire) a été déposée sur surface SiB. Afin de pouvoir continuer à explorer la voie du nanotrain, il est nécessaire de continuer les études physiques en les appuyant par une simulation des images STM attendues. Il sera aussi intéressant d'observer le comportement des molécules déposées au cours de leur manipulation.

L'étude des autres molécules n'a pas encore commencé. Elles seront déposées lorsque

l'étude en cours sur **48** sera terminée.

Conclusion et perspectives

Un nanovéhicule à roues triptycènes a été obtenu et déposé sur surface semi-conductrice, substrat nouveau pour le groupe. L'étude théorique effectuée sur deux conformères semble en accord avec les images expérimentales, bien que le calcul d'images théoriques n'ait pu être mené à son terme.

Une seconde génération de roues, basées sur le fragment subphthalocyanine, a été synthétisée et étudiée sur surface métallique sous la forme d'un composé modèle (dimère de roues). Cette étude expérimentale a montré l'efficacité de l'étiquette (atome d'azote) pour la visualisation directe de la rotation de la roue, comme l'avait prévu l'étude théorique. Cependant, il n'a pas été possible d'intégrer cette roue à un nanovéhicule.

La synthèse d'une nouvelle génération de roues, les roues bisindénochryène (hydrocarbure polyaromatique sans hétéroatome), a été entamée. Une étude théorique montrant l'efficacité de l'étiquette en fonction de sa position dans la molécule a été réalisée. Bien que l'étiquette devrait être plus efficace dans certaines positions que dans d'autres, il semble que le contraste puisse être suffisant pour distinguer la position de l'étiquette par rapport à la surface, et ainsi suivre la rotation de la roue directement par imagerie STM. Des problèmes synthétiques ne nous ont pas permis d'obtenir ces nouvelles roues. Une nouvelle stratégie de synthèse a été proposée.

Enfin, la synthèse de quatre molécules capables de former des structures supramoléculaires linéaires par auto-assemblage a été réalisée. Leur étude physique sur surface semi-conductrice est en cours. Cela permettra de mettre au point un nouveau type de nanovéhicule auto-assemblé sur surface, dont la structure est comparable à un nanotrain.

En guise de perspectives, afin de confirmer l'observation du nanovéhicule à roues triptycènes, une étude théorique avec calcul d'image STM devra être menée à bien. Ce nanovéhicule pourra ensuite être étudié sur d'autres types de surfaces semi-conductrices, comme par exemple le système silicium/samarium, choisi pour le nanotrain.

L'étude physique du nanotrain devra être couplée à une étude théorique afin de pouvoir interpréter les images STM, qui semblent être plus complexes pour cette famille de molécules.

Experimental Section

1 Computational details

The calculations on the overcyclized chasis **5** were performed using the GAMESS program,¹⁰³ with the semi-empirical RM1 Hamiltonian model.¹⁰⁴ Geometry optimization was achieved in the gas phase without symmetry constraints. Calculation of vibrational frequencies confirmed that the optimized geometry corresponded to a minimum.

The optimized molecular conformations on the Au(111) and the SiB surfaces have been calculated using the ASIED semi-empirical technique completed by standard molecular mechanics calculations.

The STM transmission spectra on Au(111) have been calculated using the ESQC technique.

The N-phenylpyrrolidine rotational barrier calculations were performed using the GAMESS program.¹⁰³ DFT calculations were performed using the PBE0 functional¹⁰⁵ and the atoms were described using Pople's "triple split" 6-31G** basis set.¹⁰⁶ Geometry optimization was achieved in the gas phase without symmetry constraints. Calculation of vibrational frequencies confirmed that the optimized geometry corresponded to a minimum. After geometry optimization, single energy points were calculated for the different rotamers of the molecule in order to get the non-relaxed rotational barrier. For the relaxed rotational barrier, the geometry of each rotamer was optimized with a constraint on the dihedral angle between the phenyl fragment and the pyrrolidine fragment.

2 Synthesis

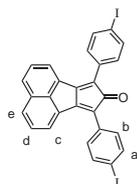
All commercially available chemicals were reagent grade and used without further purification. Copper iodide, Pd(PPh₃)₄, 9,10-dibromoanthracene, bis(triphenylphosphine)palladium (II) chloride, were purchased from Aldrich. Triisopropylsilylacetylene, anthranilic acid, isopentyl nitrite were purchased from Acros. Pyridine was purchased from Lancaster. Triethylamine was dried over KOH and THF over sodium with benzophenone. All reactions were carried out using standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. Flash column chromatography was carried out on silica gel 230–400 mesh from SDS.

3-bromo-2-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate¹⁰⁷ (**34**) and 1-hexyl-6-iodouracil⁹⁵ (**58**) were prepared according to literature procedures.

NMR Spectra were recorded on Bruker Avance 300 or Avance 500 spectrometers. Chemical shifts are defined with respect to TMS = 0 ppm for ¹H and ¹³C NMR spectra

and were measured relative to residual solvent peaks. The following abbreviations were used to describe the signals: s for singlet, d for doublet, t for triplet, q for quadruplet, m for multiplet, br for broad. MALDI, FAB and DCI (desorption chemical ionization) mass spectrometry were performed using a Nermag R10–10 spectrometer. Elemental analyses were measured on a Perkin-Elmer CHN 2400. UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a Varian Cary 5000 spectrometer (sh for shoulder).

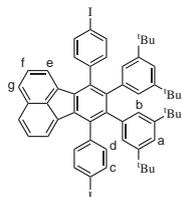
7,9-Bis(4-iodophenyl)-8*H*-cyclopenta-(α)-acenaphthylen-8-one (1)



To a solution of acenaphthenequinone (382 mg, 2.1 mmol, 1 eq.) and 1,3-di(4-iodophenyl)propan-2-one (1.07 g, 2.1 mmol, 1 eq.) in distilled MeOH (12 mL), was added potassium hydroxide (118 mg, 2.1 mmol, 1 eq.). The solution turned green immediately and was stirred at room temperature for a further 2 h. After evaporation of the solvent, the crude material was purified by trituration with MeOH. The product was obtained as 1.04 g of a blue solid (44% yield).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.07 (dd, 2H, $J=7.2, 0.6$ Hz; H^d), 7.97 (dd, 2H, $J=8.2, 0.6$ Hz; H^c), 7.92 (AA'BB', 4H, $J=8.6$ Hz; H^a), 7.63 (dd, 2H, $J=8.2, 7.2$ Hz; H^e), 7.61 (AA'BB', 4H, $J=8.6$ Hz; H^b); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 202.6, 155.4, 150.7, 146.7, 143.9, 131.0, 128.1, 126.4, 125.3, 123.3, 122.4, 122.3, 121.4, 93.5; MS (DCI/ NH_3): m/z : 1129.4 [M] $^+$ (calcd 1129.5); elemental analysis (%): C 53.12, H 2.21 (calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}$: C 53.32, H 2.32).

8,9-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-7,10-bis(4-iodophenyl)fluoranthene (2)

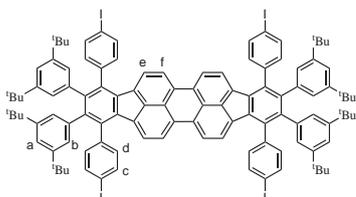


In a Schlenk flask, compound **1** (923 mg, 1.52 mmol, 1 equiv) and 1,2-di(4-*tert*-butylphenyl)ethyne (612 mg, 1.52 mmol, 1 eq.) were heated in diphenylether (5 mL) at 250°C under microwave irradiation (300 W) for 45 min. After evaporation of the solvent by Kugelrohr distillation, the crude material was purified by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2 /pentane, 0 to 10%). The product (760 mg) was obtained as a yellow solid (50% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77 (d, 2H, $J=7.9$ Hz; H^e), 7.66 (d, 4H, $J=8.1$ Hz; H^c), 7.42–7.33 (m, 2H; H^f), 7.15–7.03 (m, 4H, H^d), 6.92–6.90 (m, 4H; $\text{H}^{a,g}$), 6.65 (d, 4H, $J=1.8$ Hz; H^b), 1.03 (s, 36H; ^tBu); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 148.8,

141.6, 139.7, 138.1, 137.1, 136.2, 136.1, 133.2, 132.3, 129.6, 127.6, 126.6, 126.3, 123.1, 118.6, 92.4, 34.3, 31.2; MS (DCI/NH₃): m/z : 1000.2 [M]⁺(calcd 1000.8); elemental analysis (%): C 68.04, H 5.37 (calcd for C₅₆H₅₆I₂: C 68.43, H 5.74).

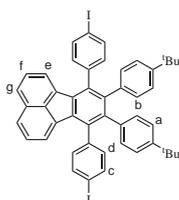
Tetraiodo chassis (3)



To a solution of compound (50 mg, 0.057 mmol, 1 eq.) in distilled CH₂Cl₂ (6 mL), was added dropwise a solution of iron (III) chloride (232 mg, 1.43 mmol, 25 eq.) in nitromethane (0.25 mL) at room temperature. An argon stream was bubbled through the reaction mixture during the reaction. After stirring the solution for 15 min at room temperature, MeOH was added and the precipitate was filtered. After drying under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂, 0 to 10%). The product (35 mg) was obtained as a purple solid (62% yield).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.92 (m, 4H; H^e), 7.65 (m, 8H; H^{a,f}), 7.05 (m, 8H; H^c), 6.89 (m, 8H; H^d), 6.59 (m, 8H; H^b), 0.98 (s, 72H; ^tBu); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): the sample was not soluble enough to obtain a satisfactory signal-to-noise ratio; MS (DCI/NH₃): m/z : 1961.5 [M]⁺(calcd 1961.6); HR-MS (FAB): m/z : 1960.4607 [M]⁺(calcd: 1960.4630).

8,9-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-7,10-bis(4-iodophenyl)fluoranthene (4)

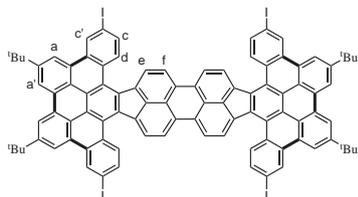


In a Schlenk flask, compound **1** (281 mg, 0.46 mmol, 1 eq.) and 1,2-di(4-*tert*-butylphenyl)ethyne (134 mg, 0.46 mmol, 1 eq.) were heated in diphenylether (2 mL) at 260°C under microwave irradiation (300 W) for 45 min. After evaporation of the solvent by using a Kugelrohr apparatus, the crude material was purified by column chromatography on silica gel (pentane/CH₂Cl₂ 6:4). The product was obtained as 176 mg of a yellow solid (44% yield).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 7.75 (dd, 2H, J=8.2, 1.9 Hz; H^e), 7.65 (AA'BB', 4H, J=8.3 Hz; H^c), 7.35 (t, 2H, J=8.2, 7.2 Hz; H^f), 7.07 (AA'BB', 4H, J=8.3 Hz; H^d), 7.05 (dd, 2H, J=8.2, 1.9 Hz; H^g), 6.88 (AA'BB', 4H; H^b), 6.71 (AA'BB', 4H; H^a), 1.13 ppm (s, 18H; ^tBu); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.1, 141.0, 139.4, 137.2, 136.2, 136.1, 136.1, 136.0, 133.1, 132.1, 130.7, 129.6, 127.6, 126.6, 123.4, 123.0, 92.5,

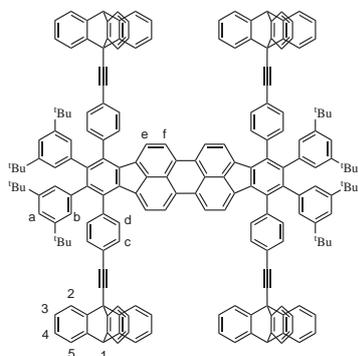
34.1, 31.1; MS (DCI/NH₃): m/z : 888.1 [M +NH₄]⁺(calcd 888.1); elemental analysis (%): C 66.22, H 4.63 (calcd for C₄₈H₄₀I₂: C 64.97, H 4.27).

Overcyclized chassis (5)



To a solution of compound **4** (50 mg, 0.057 mmol, 1 eq.) in distilled CH₂Cl₂ (6 mL) was added dropwise a solution of iron (III) chloride (232 mg, 1.43 mmol, 25 eq.) in nitromethane (0.25 mL) at room temperature. A stream of argon was bubbled through the reaction mixture during the reaction. After stirring for 15 min at room temperature, MeOH was added and the precipitate was filtered. After drying under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂, 0 to 10%). The product (9.3 mg) was obtained as a green solid (19% yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d, 4H, J=2.0 Hz), 7.90 (m, 4H), 7.80–7.55 (m, 16H), 7.21 (d, 4H, J=7.2 Hz), 1.28 ppm (s, 36H; ^tBu) ; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): the sample was not soluble enough to obtain a satisfactory signal-to-noise ratio; MS (DCI/NH₃): m/z : 1725.2 [M +H]⁺(calcd 1725.1); HR-MS (FAB): m/z : 1724.1166 [M]⁺(calcd 1724.1187).

Nanovehicle (6)

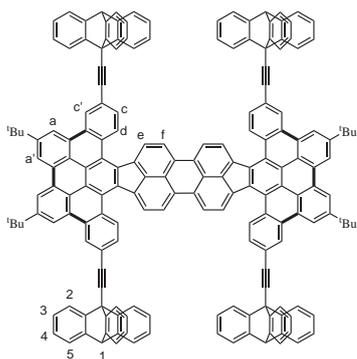


In a Schlenk tube, a solution of compound **3** (22 mg, 14 μ mol, 1 eq.) and 9-ethynyltriptycene (25 mg, 0.089 mmol, 8 eq.) in THF/piperidine (1:1, 4 mL) was degassed under argon for 20 min. Copper iodide (12 mg, 63 μ mol) and [Pd(PPh₃)₄] (12 mg, 10.4 μ mol) were added and the mixture was heated for 6 h at 80°C. After the solvent had been concentrated, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/toluene, 0 to 100%). The product (24 mg) was obtained as a purple solid (66% yield).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.07 (m, 12H; H⁵), 7.72 (d, 4H; J=7.8 Hz; H^e), 7.56 (d, 8H, J=8.3 Hz; H^c), 7.40 (t, 8H, J=8.3 Hz; H^d), 7.25–7.21 (m, 12H; H^{b,f}), 7.13 (d, 4H, J=1.8 Hz; H^a), 7.01–6.93 (m, 36H; H^{2,3,4}), 5.84 (s, 4H; H¹), 1.20 (s, 72H; ^tBu) ; ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 150.1, 145.8, 145.7, 142.1, 139.9, 138.4,

137.9, 137.7, 133.1, 132.0, 131.8, 127.8, 126.6, 126.2, 124.4, 123.6, 122.5, 93.9, 85.4, 54.9, 54.5, 35.3, 32.2, 32.1, 30.8, 30.7, 23.6, 15.0, 14.9; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm), ϵ (mol⁻¹.dm³.cm⁻¹) = 305, 33 300; 326, 12 900; 466sh, 3 460; 493, 5 980 : 527, 11 340; 569, 14 800; MS (DCI/NH₃): m/z : 2563.3 [M]⁻ (calcd 2563.4); HR-MS (FAB): m/z : 2561.2497 [M]⁺ (calcd 2561.2520).

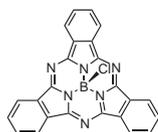
Overcyclized nanovehicle (7)



In a Schlenk tube, a solution of compound 4 (30 mg, 0.017 mmol, 1 eq.) and 9-ethynyltriptycene (25 mg, 0.089 mmol, 8 eq.) in THF/piperidine (1:1, 30 mL) was degassed under argon during 20 min. Copper iodide (15 mg, 78.7 mmol) and [Pd(PPh₃)₄] (15 mg, 13 mmol) were added and the mixture was heated for 6 h at 80°C. After the solvent had been concentrated, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/toluene, 0 to 100%). The product (67 mg) was obtained as a dark-green solid (34% yield).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.13 (d, 4H, J=2.0 Hz), 7.96 (d, 12H, J=8.0 Hz; H^b), 7.65 (dd, 4H, J=7.8, 1.1 Hz; H^c), 7.52 (m, 4H), 7.3–7.0 (m, 16H), 7.0–6.7 (m, 36H, H^{2,3,4}), 6.13 (s, 4H; H¹), 1.07 (s, 36H; ^tBu); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): the sample was not soluble enough to obtain a satisfactory signal-to-noise ratio; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm), ϵ (mol⁻¹.dm³.cm⁻¹) = 359sh, 40 800; 397, 36 300; 421, 37 300; 460sh, 40 800; 572sh, 57 600; 616, 40 800; 669, 57 600; MS (DCI/NH₃): m/z : 2324.7 [M]⁺ (calcd 2324.9); HR-MS (FAB): m/z : 2324.8957 [M]⁺ (calcd 2324.9077).

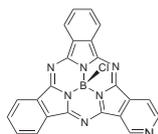
Boron subphthalocyanine chloride (8)



A solution of boron trichloride 1 M in hexane (3.9 mL, 3.90 mmol, 1 eq.) was added to a solution of 1,2-dicyanobenzene (500 mg, 3.90 mmol, 1 eq.) in anhydrous *o*-xylene (4 mL). The medium was heated at 140°C for 20 min and the subphthalocyanine was extracted with toluene. After evaporation of solvents, the crude material was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂). Target compound was obtained as a purple solid (24% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.92 (dd, 6H, $J=3.0, 5.9$ Hz), 7.92 (dd, 6H, $J=3.0, 5.9$ Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 133.5, 133.1, 115.9, 115.2; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$) = 302, 32 900; 511, 19 900; 562, 72 400; MS (DCI/ NH_3): m/z : 431.0 [$M+H$] $^+$ (calcd 431.1); elemental analysis (%): C 66.14, H 2.54, N 18.97 (calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{BClN}_6$: C 66.93, H 2.81, N 19.51).

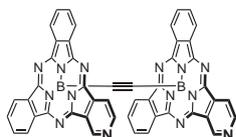
Boron subphthalocyanine chloride with nitrogen tag (9)



In a dry schlenk flask, 1,2-dicyanobenzene (992 mg, 7.74 mmol, 2 eq.) and 3,4-pyridinedicarbonitrile (500 mg, 3.87 mmol, 1 eq.) were mixed together and put under argon. Boron trichloride (1M in *p*-xylene, 11.6 mL, 11,6 mmol, 3 eq.) was added and the mixture is allowed to reflux at 140°C during 20 minutes. Solvent was then evaporated, resulting solid was resuspended in toluene, hot filtered and washed with dichloromethane. The mixture was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford 150 mg of a purple solid (9% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.15–8.05 (m, 2H), 7.99–7.96 (m, 1H), 7.85–7.81 (m, 4H), 7.78–7.74 (m, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.1, 147.6, 133.8, 132.4, 116.6, 115.9, 112.4, 110.2; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$) = 305, 33 300; 512, 22 500; 572, 79 000; MS (DCI/ NH_3): m/z : 432.0 [$M+H$] $^+$ (calcd 432.1); elemental analysis (%): C 64.8, H 2.69, N 22.86 (calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{BClN}_7$: C 64.0, H 2.57, N 22.71).

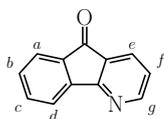
Wheel dimer (1,2-di((B-subphthalocyanine)boron)ethyne) (12)



A solution of ethynylmagnesium bromide in tetrahydrofuran (1.18 mL, 0.59 mmol, 1.7 eq.) was added to a solution of subphthalocyanine wheel (150 mg, 0.35 mmol, 1 eq.) in freshly distilled tetrahydrofuran (3 mL). The medium was heated at 100°C for 15 min in a microwave at 200 W. After evaporation of the solvent, the crude material was purified by flash chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 3:7), affording 15 mg of a purple solid (10% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.87–8.86 (m, 4H), 8.06–7.98 (m, 6H), 7.63–7.62 (m, 2H), 7.56–7.48 (m, 4H), 7.25–7.21 (m, 4H), 7.09–7.06 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.9, 152.8, 136.4, 135.2, 119.4, 118.4, 116.9, 115.1; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$) = 305, 32 800; 512, 22 100; 558 *sh*, 65 700; 572, 77 900; HR-MS (FAB): m/z : 422.1311 [$M + H - \text{SubPc}$] $^+$ (calcd 422.1325); elemental analysis (%): C 70.36, H 2.57, N 24.62 (calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_{14}$: C 70.62, H 2.72, N 24.02).

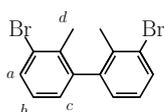
4-aza-fluoren-9-one (24)



In a two neck flask, benzo[h]quinoline (2 g, 11.2 mmoles) and KOH (2 g, 35.6 mmoles) were dissolved in 150 mL of water and heated under reflux. Hot KMnO_4 aqueous solution (5 g in 80 mL, 0.4 M) were added dropwise during 3 hours. After addition, the reaction mixture was maintained to reflux other 10 minutes and then allowed to come back at room temperature. 250 mL of CHCl_3 were then added, the mixture was filtered and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CHCl_3 (3 x 50 mL). Combined organic layers were dried with MgSO_4 and after evaporation of the solvent, a yellow solid was obtained and purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to obtain the title compound (150 mg, 0.83 mmoles) with a 7% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.66 (dd, 5.1 Hz, 1.6 Hz, H_a), 7.94 (dd, 7.5 Hz, 1.6 Hz, H_e), 7.90 (d, 7.5 Hz, H_a), 7.78 (d, 7.5 Hz, H_d), 7.65 (dt, 7.5 Hz, 1.2 Hz, H_b), 7.48 (dt, 7.5 Hz, 1.2 Hz, H_c), 7.25 (dd, 7.5 Hz, 5.1 Hz, H_f); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 255.77, 165.03, 153.94, 135.40, 134.78, 131.48, 131.06, 128.24, 124.21, 123.32, 121.04, 103.26; MS (DCI/ NH_3): m/z : 182.1 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 182.06), 199.1 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 199.09).

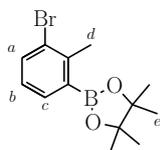
3,3'-dibromo-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (35)



3-bromo-2-methylbenzenediazonium tetrafluoroborate (1.5 eq.), 3-bromo-2-methylphenylboronic pinacolate (1 eq.) and palladium (II) diacetate (10% mol) were dissolved in methanol (15 mL) and maintained at reflux during 1h. The reaction mixture was then allowed to cool at room temperature, filtered through Celite and diluted with 50 mL water. Aqueous layer was then extracted with diethyl ether (4 x 50 mL). Combined organic layers were dried over MgSO_4 and evaporated to afford a dark red oil which was further purified by flash chromatography (SiO_2 , n-hexane). The desired compound was obtained as a transparent solid with a 70% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.61 (dd, 2H, $J=7.7$, 1.6 Hz; H^a), 7.13 (t, 2H, $J=7.6$ Hz; H^b), 7.07 (dd, 2H, $J=7.6$, 1.8 Hz; H^c), 2.17 (s, 6H; H^d); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.0, 135.8, 131.9, 128.5, 126.9, 125.9, 20.4; MS (DCI/ NH_3): m/z : 336.9 [$M-\text{H}$] $^-$ (calcd 336.9).

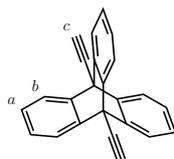
3-bromo-2-methylphenylboronic acid pinacol ester (37)



B_2Pin_2 (3.05 g, 12 mmol, 1.5 eq.), dibenzoyl peroxyde (40 mg, 0.16 mmol, 2% mol), *tert*-butylnitrite (1.07 mL, 12 mmol, 1.5 eq.) and 3-bromo-2-methylaniline (1 mL, 8.1 mmol, 1 eq.) were dissolved in MeCN in a round bottom flask and allowed to stir at room temperature during 3h. The solvent was then evaporated and the crude purified by flash chromatography (SiO_2 , n-hexane/dichloromethane 4:1). The desired compound was obtained as 1 g of a red-orange oil (40% yield).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.73 (dd, 1H, $J=7.3, 1.1$ Hz; H^a), 7.65 (dd, 1H, $J=7.9, 1.3$ Hz; H^c), 7.06 (t, 1H, $J=7.7$ Hz; H^b), 2.67 (s, 3H; H^d), 1.39 (s, 12H; H^e); MS (DCI/ NH_3): m/z : 295.0 [$M-H$] $^-$ (calcd 295.1).

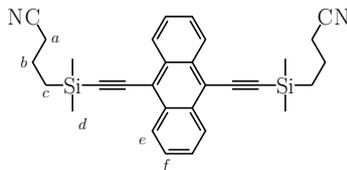
9,10-diethynyltriptycene (40)



9,10-di(triisopropylsilylethynyl)triptycene (150 mg, 0.24 mmol) was dissolved in THF and cooled at 0°C. Tetrabutylammonium bromide solution (1M in THF, 600 μ L, 0.6 mmol) was added dropwise and the reaction was monitored by TLC. After total consumption of the reactants, the solvent was evaporated, the resulting solid was dissolved in dichloromethane, washed with a solution of sodium carbonate in water (10%w), dried with $MgSO_4$ and evaporated. After purification by column chromatography (SiO_2 , n-hexane/dichloromethane 1:1) 70 mg of a white solid were obtained (quantitative yield).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.80 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^a), 7.15 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^b), 3.34 (s, 2H; H^c); ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 143.1, 126.0, 122.4, 81.2; MS (DCI/ NH_3): m/z : 320.1 [$M+NH_4$] $^+$ (calcd 320.1).

9,10-di([(3-cyanopropyl]dimethylsilyl)ethynyl)anthracene (41)

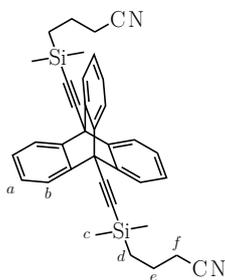


In a schlenk flask, 9,10-dibromoanthracene (1.21 g, 3.6 mmol, 1 eq.), copper iodide (266 mg, 1.4 mmol, 0.4 eq.) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (808 mg, 0.7 mmol, 0.2 eq.) were suspended under argon in distilled THF (25 mL) and piperidine (20 mL). The mixture was degassed with argon during 15 minutes. Cyanopropyldimethylethynylsilane (1.1 g, 7.2 mmol, 2 eq.) was then added with a syringe. The reaction mixture was kept

under reflux overnight. The dark brown solution was then treated with a saturated NH_4Cl solution (200 mL). The blue aqueous layer was washed three times with dichloromethane (150 mL) and combined organic layers were washed with 1M hydrochloric acid (200 mL) and dried with magnesium sulfate. After evaporation of the solvent, a black solid was obtained, adsorbed on silica and purified by column chromatography (SiO_2 , hexane - Et_2O , 0 to 50%). The desired product was obtained as 500 mg of an orange solid (29% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (m, 4H, H_e); 7.62 (m, 4H, H_f); 2.47 (t, 4H, H_a , 6.9 Hz); 1.95 (m, 4H, H_b); 1.03 (m, 4H, H_c); 0.42 (s, 12H, H_d); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 132.40, 127.32, 127.21, 119.84, 118.43, 106.34, 102.87, 20.99, 20.76, 16.02, -1.45; MS (DCI/ NH_3): m/z : 494.3 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 494.2).

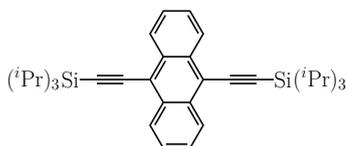
9,10-di([(3-cyanopropyl)dimethylsilyl]ethynyl)anthracene (42)



9,10-di([(3-cyanopropyl)dimethylsilyl]ethynyl)anthracene (200 mg, 0.4 mmol, 1 eq.), anthranilic acid (549 mg, 4 mmol, 10 eq.) and isopentyl nitrite (0.8 mL, 4 mmol, 10 eq.) were dissolved in 5 mL of 1,2-dimethoxyethane. Anthranilic acid and isopentyl nitrite solutions were slowly added to the refluxing solution of 9,10-di([(3-cyanopropyl)dimethylsilyl]ethynyl)anthracene, using a syringe pump, during 3 h. After addition, the mixture was allowed to reflux 1 h and then allowed to come back at room temperature. The solvent was then evaporated and the black solid purified by column chromatography (SiO_2 , *n*-hexane) to afford 70 mg of a yellow oil (30% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^b), 7.15 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^a), 2.55 (t, 4H, $J=7.0$ Hz; H^f), 2.10–1.96 (m, 4H; H^c), 1.14–1.08 (m, 4H; H^d), 0.52 (s, 12H; H^e); MS (DCI/ NH_3): m/z : 570.3 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 570.3).

9,10-di((triisopropylsilyl)ethynyl)anthracene (43)

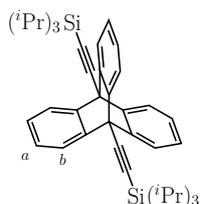


9,10-dibromoanthracene (3 g, 8.9 mmol), copper (I) iodide (138 mg, 0.72 mmol) and bis(triphenylphosphine)palladium (II) chloride (249 mg, 0.35 mmol) were mixed in a dry schlenk flask and put under argon. TIPSA (4.3 mL, 19.2 mmol) and diethylamine (freshly distilled over KOH, 125 mL) were added. The mixture was then degassed 10 minutes with argon, and kept at reflux overnight. After allowing the mixture to cool, diethylamine was evaporated. The solid obtained was dissolved in dichloromethane and washed with

1M HCl and water. Organic layer was then dried with MgSO_4 , evaporated and the solid was purified by column chromatography (SiO_2 , n-hexane). 4.9 g of a yellow solid were obtained (90% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.68 (dd, 4H, $J=6.7, 3.2$ Hz), 7.64 (dd, 4H, $J=6.7, 3.2$ Hz), 1.31 (m, 42H); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 132.6, 127.5, 127.0, 105.0, 103.6, 19.1, 11.8; HR-MS (DCI/ CH_4): m/z : 538.3451 [M] $^+$ (calcd 538.3451).

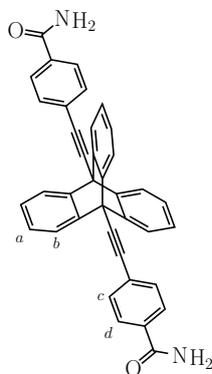
9,10-di(triisopropylsilylethynyl)tritycene (44)



9,10-di(triisopropylsilylethynyl)anthracene (3 g, 5.6 mmol, 1 eq.), anthranilic acid (5.4 g, 39 mmol, 7 eq.) and isopentyl nitrite (7.5 mL, 56 mmol, 10 eq.) were dissolved in 20 mL of 1,2-dimethoxyethane each. Anthranilic acid and isopentyl nitrite solutions were slowly added to the refluxing solution of 9,10-di(triisopropylsilylethynyl)anthracene, using a syringe pump, during 3h. After addition, the mixture was allowed to reflux 1h and then allowed to come back at room temperature. The solvent was then evaporated and the black solid purified by column chromatography (SiO_2 , n-hexane) to afford 1.65 g of a light yellow solid (48% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.81 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz, H^b), 7.14 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz, H^a), 1.35 (m, 42H, ^iPr); ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.7, 125.8, 122.4, 101.4, 94.2, 53.5, 19.0, 11.6; MS (DCI/ NH_3): m/z : 615.4 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 615.4), 643.4 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (643.4); HR-MS (DCI/ CH_4): m/z : 615.3846 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 615.3842).

9,10-di(4-ethynylbenzamide)tritycene (48)



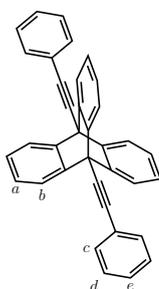
In a dried schlenk flask, 9,10-diethynyltritycene (400 mg, 1.32 mmol, 1 eq), 4-bromobenzamide (660 mg, 3.31 mmol, 2.5 eq), bistrisphenylphosphine palladium (II) dichloride (150 mg, 0.21 mmol, 16%) and copper (I) iodide (80 mg, 0.42 mmol, 32%) were dissolved

in a 2:1 mixture of diethylamine/THF (40 mL/20 mL). The mixture was flushed 3 times (vacuum/argon cycles) and allowed to stir at room temperature during 72h.

Solvents were then evaporated and the resulting solid resuspended in AcOEt (300 mL). The resulting suspension was filtered to afford 420 mg of a light brown solid (59% yield, corresponding to 79% per coupling).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.20 (b, 2H; CONHH), 8.07 (s, 4H; H^d), 8.06 (s, 4H; H^c), 7.85 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^b), 7.60 (b, 2H; CONHH), 7.26 (dd, 6H, $J=5.5, 3.1$ Hz; H^a); ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 143.0, 142.8, 134.7, 123.2, 128.1, 126.4, 124.4, 122.3, 122.2, 122.0; MS (DCI/ NH_3): m/z : 541.2 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 541.2), 558.2 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 558.2); HR-MS (DCI/ CH_4): m/z : 541.1890 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 541.1916).

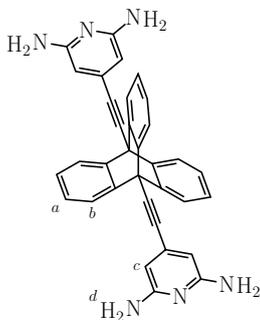
9,10-di(phenylethynyl)tritycene (49)



In a dried schlenk flask, 9,10-diethynyltritycene (350 mg, 1.16 mmol, 1 eq), 4-bromobenzamide (696 mg, 3.48 mmol, 3 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (266 mg, 0.23 mmol, 20%) and copper (I) iodide (88 mg, 0.46 mmol, 40%) were dissolved in a 1:1 mixture of triethylamine/THF (10 mL/10 mL). The mixture was flushed 3 times (vacuum/argon cycles) and kept at reflux at 75°C for 12 h. The mixture was then filtered on Celite, evaporated and purified by flash chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 with 2% $i\text{PrOH}$).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.90–7.86 (m, 8H; $\text{H}^{b,e}$), 7.52 (dd, 8H, $J=5.0, 2.0$ Hz; $\text{H}^{c,d}$), 7.17 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^a); MS (DCI/ CH_4): m/z : 455.2 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 455.2).

9,10-di(*p*-2,6-diaminopyridinylethynyl)tritycene (50)

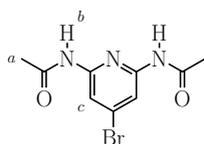


9,10-diethynyltritycene (350 mg, 1.16 mmol, 0.5 eq.), 2,6-diamino-4-bromopyridine (654 mg, 3.46 mmol, 1.5 eq.), tetrakis(triphenylphosphine) palladium (266 mg, 0.23 mmol,

10%) and copper (I) iodide (88 mg, 0.46 mmol, 20%) were dissolved altogether in a mixture of 10 mL of triethylamine and 10 mL of distilled THF. The mixture was flushed 3 times (vacuum/argon cycles) and kept under reflux overnight (75°C). Solvents were then evaporated, the crude solid resuspended in a mixture of acetone/dichloromethane (1:1) and filtered on Celite. After evaporation of the solvents, the crude mixture was purified by flash chromatography using reverse-phase C₁₈ silica and a mixture of 30% acetonitrile and 70% 0.1M TFA solution in water, affording 100 mg of a brown solid (8% yield).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.73 (dd, 6H, J=5.5, 3.2 Hz; H^a), 7.25 (dd, 6H, J=5.4, 3.2 Hz; H^b), 6.11 (s, 4H; H^c), 5.70 (s, wide, 8H; H^d); ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 159.3, 143.0, 130.7, 126.3, 122.0, 97.6, 93.0, 82.2; MS (DCI/NH₃): *m/z*: 517.2 [*M*+H]⁺(calcd 517.2), 538.1 [*M*+NH₄]⁺(calcd 538.2); HR-MS (MALDI): *m/z*: 517.2114 [*M*+H]⁺(calcd 517.2297).

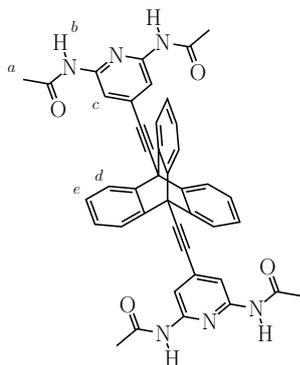
4-bromo-2,6-diacetylamino pyridine (52)



In a dried schlenk flask, 4-bromo-2,6-aminopyridine (450 mg, 2.4 mmol) was dissolved in anhydrous pyridine (1.4 mL) under argon. Acetic anhydride (5 mL) was then added and the mixture was kept under stirring overnight at room temperature under argon. Solvents were then evaporated, and the solid obtained resuspended in diethyl ether, filtered and washed with diethyl ether. 400 mg of a light beige solid were afforded (61% yield).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.30 (s, 2H; H^b), 7.96 (s, 2H; H^c), 2.11 (s, 6H; H^a); MS (DCI/NH₃): *m/z*: 271.9 [*M*+H]⁺(calcd 272.0).

9,10-di(*p*-2,6-diacetylamino pyridinylethynyl)tritycene (53)

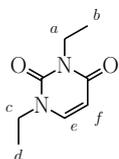


In a dried schlenk flask, 9,10-diethynyltritycene (300 mg, 1 mmol), 4-bromo-2,6-diacetylpyridine (700 mg, 2.6 mmol) tetrakis(triphenylphosphine) palladium (74 mg, 4%) and copper (I) iodide (24 mg, 8%) were dissolved in freshly distilled triethylamine (40 mL). THF (6 mL) and DMF (1 mL) were added. The solution was degassed and kept under reflux under stirring overnight.

Solvents were then evaporated, the resulting solid dissolved in AcOEt (150 mL) and the mixture washed with HCl 1M (2×100 mL) and water (3×100 mL). The organic layer was then dried over MgSO_4 and the resulting solid was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2 to 10% MeOH in CH_2Cl_2) to afford 39 mg of desired product (yield 6%).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.35 (s, 4H; H^c), 7.87 (dd, 6H, $J=5.4, 3.2$ Hz; H^d), 7.82 (br, 4H; H^b), 7.22 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^e), 2.27 (s, 12H; H^a); ^{13}C NMR (500 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 169.6, 150.9, 142.9, 133.9, 126.5, 122.3, 110.9, 91.7, 86.2, 52.7, 23.7; MS (DCI/ NH_3): m/z : 685.2 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 685.3); HR-MS (DCI/ CH_4): m/z : 685.2604 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 685.2485).

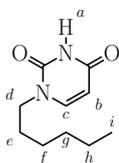
1,3-diethyluracil (56)



In a round-bottom flask, uracil (2.8 g, 25 mmol) and K_2CO_3 (3.8 g, 27.5 mmol) were mixed in DMSO and the suspension was stirred during 20 minutes. 1-bromoethane (1.9 mL, 25 mmol) was then added with a syringe and the mixture was allowed to stir during 21 h at 40°C . The resulting mixture was then diluted with 50 mL of CHCl_3 and 0.1 M HCl solution was added until pH 7. 150 mL CHCl_3 were added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CHCl_3 (2 x 80 mL). The organic layers were combined, washed with water (2 x 100 mL) and brine (2 x 100 mL), dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated. The oil obtained was purified by flash chromatography (SiO_2 , 20% AcOEt/80% cyclohexane) to afford 700 mg of a colourless oil (17% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.14 (d, 1H, $J=7.8$ Hz; H^f), 5.75 (d, 1H, $J=7.8$ Hz; H^e), 4.03 (q, 2H, $J=7.1$ Hz; H^a), 3.83 (q, 2H, $J=7.2$ Hz; H^c), 1.34 (t, 3H, $J=7.2$ Hz; H^d), 1.25 (t, 3H, $J=7.1$ Hz; H^b) MS (DCI/ NH_3): m/z : 169.1 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 169.1), 186.1 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 186.1).

1-hexyluracil (57)



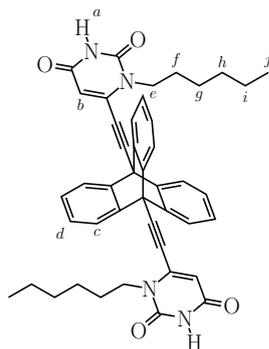
Uracil (2.8 g, 25 mmol) was dissolved in DMSO in a round-bottom flask. Potassium carbonate (3.8 g, 27.5 mmol) was added and the mixture stirred at room temperature during 20 minutes. 1-bromohexane (3.5 mL, 25 mmol) was then added and the mixture was kept at 40°C for 17h.

The mixture was then diluted in 100 mL chloroform, washed with HCl 0.1M (2×100 mL), water (2×100 mL) and brine (2×100 mL). The organic layer was then dried with magnesium sulfate and reduced under vacuum to 10 mL. This solution was then poured in cold

n-hexane under stirring. The white precipitate obtained was filtered to give the desired compound (2.12 g, 43% yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.14 (br, 1H; H^a), 7.18 (d, 1H, $J=7.9$ Hz; H^b), 5.73 (d, 1H, $J=7.9$ Hz; H^c), 3.75 (t, 2H, $J=7.4$ Hz; H^d), 1.71 (m, 2H; H^e), 1.35 (m, 6H; H^f , H^g , H^h), 0.92 (t, 3H, $J=6.5$ Hz; H^i); MS (DCI/ NH_3): m/z : 197.2 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 197.2), 214.2 [$M+\text{NH}_4$] $^+$ (calcd 214.2).

9,10-di(1-hexylurac-6-ylethynyl)tritycene (59)



In a dried schlenk flask, 9,10-diethynyltritycene (300 mg, 1 mmol), 1-hexyl-6-iodouracil (800 mg, 2.5 mmol), tetrakis(triphenylphosphine) palladium (116 mg, 0.1 mmol) and copper (I) iodide (38 mg, 0.2 mmol) were dissolved in a mixture of THF and triethylamine (15 mL each). Argon was bubbled in the solution under stirring for 30 minutes and the mixture was kept under reflux overnight. The solvents were then evaporated and the resulting solid dissolved in dichloromethane (80 mL), washed with water (3×50 mL) and brine (50 mL), dried over magnesium sulfate and evaporated. The crude solid was then purified by reverse phase chromatography (C_{18} SiO_2 , $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0 to 100%). The product was obtained as 160 mg of a white powder (mass, yield).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.32 (s, 2H; H^a), 7.68 (dd, 6H, $J=5.5, 3.3$ Hz; H^c), 7.23 (dd, 6H, $J=5.5, 3.2$ Hz; H^d), 6.40 (s, 2H; H^b), 4.33 (t, 4H, $J=7.8$ Hz; H^e), 2.00 (q, 4H, $J=7.4$ Hz; H^f), 0.92–0.81 (m, 12H; $\text{H}^{g,h,i}$), 0.06 (s, 6H; H^j); MS (MALDI): m/z : 691.5 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 691.3); HR-MS (DCI/ CH_4): m/z : 691.3298 [$M+\text{H}$] $^+$ (calcd 691.3284).

Bibliographie

- [1] G.E. MOORE. “Progress in digital integrated electronics”. Dans : *Electron Devices Meeting, 1975 International*. T. 21. 1975, p. 11–13.
- [2] R. A. ROBISON, *World Neurosurgery* **2012**, *78*, p. 399–403.
- [3] F. SANCHEZ et K. SOBOLEV, *Construction and Building Materials* **2010**, *24*, p. 2060–2071.
- [4] G. RAPENNE, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, p. 1165–1169.
- [5] J. DENG, C. TROADEC, F. AMPLE et C. JOACHIM, *Nanotechnology* **2011**, *22*, p. 275307.
- [6] T. R. KELLY, I. TELLITU et J. P. SESTELO, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, p. 1866–1868.
- [7] T. R. KELLY, J. P. SESTELO et I. TELLITU, *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, p. 3655–3665.
- [8] A. M. STEVENS et C. J. RICHARDS, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, p. 7805–7808.
- [9] M. OKI, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1976**, *15*, p. 87–93.
- [10] D. K. FRANTZ, A. LINDEN, K. K. BALDRIDGE et J. S. SIEGEL, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, p. 1528–1535.
- [11] J.-P. COLLIN, C. DIETRICH-BUCHECKER, P. GAVIÑA, M. C. JIMENEZ-MOLERO et J.-P. SAUVAGE, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, p. 477–487.
- [12] J. D. BADJIĆ, V. BALZANI, A. CREDI, S. SILVI et J. F. STODDART, *Science* **2004**, *303*, p. 1845–1849.
- [13] J. D. BADJIĆ, C. M. RONCONI, J. F. STODDART, V. BALZANI, S. SILVI et A. CREDI, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, p. 1489–1499.
- [14] J. BERNA, D. A. LEIGH, M. LUBOMSKA, S. M. MENDOZA, E. M. PEREZ, P. RUDOLF, G. TEOBALDI et F. ZERBETTO, *Nature Materials* **2005**, *4*, p. 704–710.
- [15] T. R. ALBRECHT, P. GRUTTER, D. HORNE et D. RUGAR, *Journal of Applied Physics* **1991**, *69*, p. 668–673.
- [16] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER et E. WEIBEL, *Physical Review Letters* **1982**, *49*, p. 57–61.
- [17] B. CALMETTES. “Étude par Microscopie à Effet Tunnel à basse température de l’adsorption moléculaire sur Ag(111) : de la molécule unique aux assemblages complexes”. Thèse de doct. Université Toulouse III Paul Sabatier, 2010.

- [18] D. M. EIGLER et E. K. SCHWEIZER, *Nature* **1990**, *344*, p. 524–526.
- [19] F. CHIARAVALLOTI, L. GROSS, K.-H. RIEDER, S. M. STOJKOVIC, A. GOURDON, C. JOACHIM et F. MORESCO, *Nature Materials* **2007**, *6*, p. 30–33.
- [20] S.-W. HLA, K.-F. BRAUN, B. WASSERMANN et K.-H. RIEDER, *Physical Review Letters* **2004**, *93*,
- [21] L. GRILL, K.-H. RIEDER, F. MORESCO, G. RAPENNE, S. STOJKOVIC, X. BOUJU et C. JOACHIM, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, p. 95–98.
- [22] G. JIMENEZ-BUENO et G. RAPENNE, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, p. 6261–6263.
- [23] G. RAPENNE et G. JIMENEZ-BUENO, *Tetrahedron* **2007**, *63*, p. 7018–7026.
- [24] L. GRILL, K.-H. RIEDER, F. MORESCO, G. JIMENEZ-BUENO, C. WANG, G. RAPENNE et C. JOACHIM, *Surface Science* **2005**, *584*, p. L153–L158.
- [25] G. RAPENNE, L. GRILL, T. ZAMBELLI, S.M. STOJKOVIC, F. AMPLE, F. MORESCO et C. JOACHIM, *Chemical Physics Letters* **2006**, *431*, p. 219–222.
- [26] T. ZAMBELLI, P. JIANG, J. LAGOUTE, S. E. GRILLO, S. GAUTHIER, A. GOURDON et C. JOACHIM, *Physical Review B* **2002**, *66*, p. 075410.
- [27] M. SCHUNACK, F. ROSEI, Y. NAITOH, P. JIANG, A. GOURDON, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, C. JOACHIM et F. BESENBACHER, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, p. 6259–6265.
- [28] G. VIVES et J. M. TOUR, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, p. 473–487.
- [29] T. SASAKI et J. M. TOUR, *Organic Letters* **2008**, *10*, p. 897–900.
- [30] J. F. MORIN, Y. SHIRAI et J. M. TOUR, *Organic Letters* **2006**, *8*, p. 1713–1716.
- [31] P.-T. CHIANG, J. MIELKE, J. GODOY, J. M. GUERRERO, L. B. ALEMANY, C. J. VILLAGOMEZ, A. SAYWELL, L. GRILL et J. M. TOUR, *ACS Nano* **2012**, *6*, p. 592–597.
- [32] J. GODOY, G. VIVES et J. M. TOUR, *ACS Nano* **2011**, *5*, p. 85–90.
- [33] Y. SHIRAI, A. J. OSGOOD, Y. M. ZHAO, Y. X. YAO, L. SAUDAN, H. B. YANG, Y. H. CHIU, L. B. ALEMANY, T. SASAKI, J. F. MORIN, J. M. GUERRERO, K. F. KELLY et J. M. TOUR, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, p. 4854–4864.
- [34] C. JOACHIM et G. RAPENNE, *ACS Nano* **2013**, *7*, p. 11–14.
- [35] G. VIVES et J. M. TOUR, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, p. 1427–1430.
- [36] Y. SHIRAI, A. J. OSGOOD, Y. M. ZHAO, K. F. KELLY et J. M. TOUR, *Nano Letters* **2005**, *5*, p. 2330–2334.
- [37] J.-F. MORIN, T. SASAKI, Y. SHIRAI, J. M. GUERRERO et J. M. TOUR, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, p. 9481–9490.
- [38] P.-L. E. CHU, L.-Y. WANG, S. KHATUA, A. B. KOLOMEISKY, S. LINK et J. M. TOUR, *ACS Nano* **2013**, *7*, p. 35–41.

- [39] T. KUDERNAC, N. RUANGSUPAPICHAT, M. PARSCHAU, B. MACIA, N. KATSONIS, S. R. HARUTYUNYAN, K.-H. ERNST et B. L. FERINGA, *Nature* **2011**, *479*, p. 208–211.
- [40] N. KOUMURA, R. W. J. ZIJLSTRA, R. A. van DELDEN, N. HARADA et B. L. FERINGA, *Nature* **1999**, *401*, p. 152–155.
- [41] R. A. van DELDEN, M. K. J. ter WIEL, M. M. POLLARD, J. VICARIO, N. KOUMURA et B. L. FERINGA, *Nature* **2005**, *437*, p. 1337–1340.
- [42] H.-P. JACQUOT DE ROUVILLE. “Synthèse de molécules technomimétiques pour des applications en nanomécanique”. Thèse de doct. Université Toulouse III Paul Sabatier, 2010.
- [43] H.-P. JACQUOT DE ROUVILLE, R. GARBAGE, R. E. COOK, A. R. PUJOL, A. M. SIRVEN et G. RAPENNE, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, p. 3023–3031.
- [44] Y. MAKOUDI, E. DUVERGER, M. ARAB, F. CHÉRIOUX, F. AMPLE, G. RAPENNE, X. BOUJU et F. PALMINO, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, p. 1437–1441.
- [45] S. KONO, *Surface Review and Letters* **1994**, *01*, p. 359–368.
- [46] H. Q. SHI, M. W. RADNY et P. V. SMITH, *Physical Review B* **2002**, *66*, p. 085329.
- [47] P. BEDROSSIAN, R. D. MEADE, K. MORTENSEN, D. M. CHEN, J. A. GOLOVCHENKO et D. VANDERBILT, *Physical Review Letters* **1989**, *63*, p. 1257–1260.
- [48] I.-W. LYO, E. KAXIRAS et P. AVOURIS, *Physical Review Letters* **1989**, *63*, p. 1261–1264.
- [49] R. L. HEADRICK, I. K. ROBINSON, E. VLIEG et L. C. FELDMAN, *Physical Review Letters* **1989**, *63*, p. 1253–1256.
- [50] R. CAO, X. YANG et P. PIANETTA, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1993**, *11*, p. 1817–1822.
- [51] F. BOZSO et Ph. AVOURIS, *Physical Review B* **1991**, *44*, p. 9129–9132.
- [52] T. M. GREHK, P. MÅRTENSSON et J. M. NICHOLLS, *Physical Review B* **1992**, *46*, p. 2357–2362.
- [53] P. J. CHEN, M. L. COLAIANNI et J. T. YATES, JR., *Journal of Applied Physics* **1991**, *70*, p. 2954–2957.
- [54] A. V. ZOTOV, M. A. KULAKOV, S. V. RYZHKOV, A. A. SARANIN, V. G. LIFSHITS, B. BULLEMER et I. EISELE, *Surface Science* **1996**, *345*, p. 313–319.
- [55] F. AMPLE et C. JOACHIM, *Surface Science* **2006**, *600*, p. 3243–3251.
- [56] J. H. AMMETER, H. B. BUERGI, J. C. THIBEAULT et R. HOFFMANN, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, p. 3686–3692.
- [57] R. H. SUMMERVILLE et R. HOFFMANN, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, p. 7240–7254.
- [58] C. ZHENG, R. HOFFMANN et D. R. NELSON, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, p. 3784–3791.

- [59] A. STOCKIS et R. HOFFMANN, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, p. 2952–2962.
- [60] P. SAUTET et C. JOACHIM, *Physical Review B* **1988**, *38*, p. 12238–12247.
- [61] A. MELLER et A. OSSKO, *Monatshefte für Chemie* **1972**, *103*, p. 150–155.
- [62] C. G. CLAESSENS, D. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, B. del REY, T. TORRES, G. MARK, H.-P. SCHUCHMANN, C. von SONNTAG, J. G. MACDONALD et R. S. NOHR, *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, *2003*, p. 2547–2551.
- [63] C. G. CLAESSENS, U. HAHN et T. TORRES, *The Chemical Record* **2008**, *8*, p. 75–97.
- [64] T. FURUYAMA, Y. OGURA, K. YOZA et N. KOBAYASHI, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, p. 11110–11114.
- [65] H.-P. JACQUOT DE ROUVILLE, R. GARBAGE, F. AMPLE, A. NICKEL, J. MEYER, F. MORESCO, C. JOACHIM et G. RAPENNE, *Chemistry — A European Journal* **2012**, *18*, p. 8925–8928.
- [66] A. NICKEL, J. MEYER, R. OHMANN, H.-P. JACQUOT DE ROUVILLE, G. RAPENNE, F. AMPLE, Christian JOACHIM, G. CUNIBERTI et F. MORESCO, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2012**, *24*, p. 404001.
- [67] N. JIANG, Y. WANG, Q. LIU, Y. ZHANG, Z. DENG, K.-H. ERNST et H.-J. GAO, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, p. 1318–1322.
- [68] M. A. PETRUKHINA et L. T. SCOTT, édés. *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Wiley, Hoboken (NJ), USA, 2012.
- [69] G. P. MOSS, *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, p. 143–216.
- [70] S. HAGEN, U. NUECHTER, M. NUECHTER et G. ZIMMERMANN, *Polycyclic Aromatic Compounds* **1995**, *4*, p. 209–217.
- [71] H. E. BRONSTEIN, N. CHOI et L. T. SCOTT, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, p. 8870–8875.
- [72] H.-I. CHANG, H.-T. HUANG, C.-H. HUANG, M.-Y. KUO et Y.-T. WU, *Chemical Communications* **2010**, *46*, p. 7241–7243.
- [73] J. E. MCMURRY et M. P. FLEMING, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, p. 4708–4709.
- [74] H. A. REISCH, M. S. BRATCHER et L. T. SCOTT, *Organic Letters* **2000**, *2*, p. 1427–1430.
- [75] H. E. BRONSTEIN et L. T. SCOTT, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, p. 88–93.
- [76] M. MAGGINI, G. SCORRANO et M. PRATO, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, p. 9798–9799.
- [77] S. KOMIYA, T. A. ALBRIGHT, R. HOFFMANN et J. K. KOCHI, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, p. 7255–7265.
- [78] M. P. JOHANSSON et J. OLSEN, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, p. 1460–1471.

- [79] S. K. SRIVASTAVA, P. M. S. CHAUHAN et A. P. BHADURI, *Chemical Communications* **1996**, p. 2679–2680.
- [80] G. MAJETICH, R. HICKS et S. REISTER, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, p. 4321–4326.
- [81] M. J. PLATER, S. KEMP et E. LATTMANN, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2000**, p. 971–979.
- [82] I. F. ECKHARD et L. A. SUMMERS, *Australian Journal of Chemistry* **1973**, *26*, p. 2727–2728.
- [83] M. K. ROBINSON, V. S. KOCHURINA et J. M. HANNA JR., *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, p. 7687–7690.
- [84] C. SELLERS et H. SUSCHITZKY, *Journal of the Chemical Society* **1965**, p. 6186–6188.
- [85] F. MO, Y. JIANG, D. QIU, Y. ZHANG et J. WANG, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, p. 1846–1849.
- [86] S. SENGUPTA et S. BHATTACHARYYA, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, p. 3405–3406.
- [87] Y. SASSON, G. D. ZAPPI et R. NEUMANN, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, p. 2880–2883.
- [88] H. A. CHIONG, Q.-N. PHAM et O. DAUGULIS, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, p. 9879–9884.
- [89] T. NAKAI, T. IWAI, M. MIHARA, T. ITO et T. MIZUNO, *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, p. 2225–2227.
- [90] N. HIRAI, N. SAWATARI, N. NAKAMURA, S. SAKAGUCHI et Y. ISHII, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, p. 6587–6590.
- [91] F. PALMINO et E. DUVERGER, *Surface Science* **2009**, *603*, p. 2771–2776.
- [92] R. BARATTIN et A. GOURDON, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, p. 1022–1026.
- [93] J.-M. LEHN, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, p. 4763–4768.
- [94] K. SONOGASHIRA. *In Metal-catalyzed cross-coupling reactions*. Sous la dir. de F. DIEDERICH et P.J. STANG. Wiley-VCH : Weinheim, 1997, p. 203–229.
- [95] A. LLANES-PALLAS, C.-Andres PALMA, L. PIOT, A. BELBAKRA, A. LISTORTI, M. PRATO, P. SAMORÌ, N. ARMAROLI et D. BONIFAZI, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, p. 509–520.
- [96] V. R. SKVARCHENKO, V. K. SHALAEV et E. I. KLABUNOVSKII, *Russian Chemical Reviews* **1974**, *43*, p. 951.
- [97] G. WITTIG, W. STILZ et E. KNAUSS, *Angewandte Chemie* **1958**, *70*, p. 166–166.
- [98] B.-J. PEI, W.-H. CHAN et A. W. M. LEE, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, p. 7332–7337.

- [99] C. W. JEFFORD, R. M. MCCREADIE, P. MULLER et B. SIEGFRIED, *Journal of Chemical Education* **1971**, *48*, p. 708–710.
- [100] S. H. GOH et L. Y. GOH, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1980**, p. 1641–1645.
- [101] S. HÖGER et K. BONRAD, *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, p. 2243–2245.
- [102] N.-H. NGUYEN, J. W. APRILETTI, J. D. BAXTER et T. S. SCANLAN, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, p. 4599–4608.
- [103] M. W. SCHMIDT, K. K. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, M. S. GORDON, J. H. JENSEN, S. KOSEKI, N. MATSUNAGA, K. A. NGUYEN, S. SU, T. L. WINDUS, M. DUPUIS et J. A. MONTGOMERY, *Journal of Computational Chemistry* **1993**, *14*, p. 1347–1363.
- [104] G. B. ROCHA, R. O. FREIRE, A. M. SIMAS et J. J. P. STEWART, *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, p. 1101–1111.
- [105] C. ADAMO et V. BARONE, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, p. 6158–6170.
- [106] R. KRISHNAN, J. S. BINKLEY, R. SEEGER et J. A. POPLE, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, p. 650–654.
- [107] M. BOULOUARD, P. SCHUMANN-BARD, S. BUTT-GUEULLE, E. LOHOU, S. STIEBING, V. COLLOT et Rault S., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2007**, *17*, p. 3177–3180.

Résumé

Du fait de sa symétrie et de sa rigidité, le fragment triptycène est très intéressant à utiliser dans le domaine des nanomachines. Ainsi, il a été utilisé comme roue pour préparer des nanovéhicules mais interagissant trop fortement avec les surfaces d'études, nous avons exploré d'autres fragments en tant que roues moléculaires potentielles. Ces roues moléculaires présentent une structure en bol permettant de diminuer l'interaction avec la surface, augmentant ainsi leur mobilité. De plus, elles possèdent une étiquette permettant de visualiser directement la rotation de la roue par imagerie STM. Ce comportement a été prédit par les études théoriques et observé expérimentalement pour la roue basée sur le fragment subphthalocyanine. La synthèse des roues subphthalocyanine a été réalisée, mais leur connexion via l'atome de bore apical s'est avérée instable sur les surfaces métalliques utilisées. Nous avons donc exploré la synthèse de roues de type bis-indénochrysène.

Le nanovéhicule à roue triptycène a aussi été étudié sur surface semi-conductrice. Des calculs ont été effectués pour interpréter les images obtenues expérimentalement. Différentes conformations ont été optimisées sur surface semi-conductrice et la conformation la plus stable semble confirmer l'orientation de la molécule sur la surface.

Parallèlement à ces recherches sur les nanovéhicules à roues triptycène, nous avons découvert que sur une surface Sm/Si, les triptycènes s'arrangeaient sur les rangées de samarium. Dans le but d'aider à l'auto-organisation unidimensionnelle de ces fragments sur la surface, nous avons synthétisé des dérivés du triptycène fonctionnalisés par des groupes permettant de former des liaisons hydrogène.

Mots clés : Triptycène, subphthalocyanine, bis-indénochrysène, nanovéhicule, roue moléculaire, molécule unique, auto-assemblage.

Abstract

Due to its rigidity and symmetry, very interesting is to use the triptycene fragment in the synthesis of nanomachines. Thus, it has been used as a wheel in nanovehicles but it was found that its interaction with the surface was too strong, so we explored other fragments as new molecular wheel candidates. These new wheels have a bowl-shaped structure in order to decrease the interaction with the surface, improving their mobility. Furthermore, they contain a tag which allows us to directly visualize the rotation of the wheel by STM imaging. This behaviour, which was predicted by theoretical studies was observed experimentally with the subphthalocyanine-based wheel. Subphthalocyanine wheels were synthesized, but it was found that their connexion through the boron atom was unstable on the metallic surfaces used for the STM experiments. This is the reason why we decided to explore the synthesis of wheels based on the bis-indenochrysene fragment.

A nanovehicle with four triptycene wheels was also studied on a semiconductor surface. Calculations were carried out in order to interpret the experimental images. Different conformations were optimized on the surface and the most stable conformation seems to confirm the molecule orientation on the surface.

In the meantime, it was also discovered that, on Sm/Si surfaces, triptycenes form 1D networks along the samarium rows. In order to promote this 1D organisation, we synthesized functionalized triptycenes capable of self-assembling via hydrogen bonds.

Keywords: Triptycene, subphthalocyanine, bis-indenochrysene, nanovehicle, molecular wheel, single molecule, self-assembly.