

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE présentée par :

Jimmy RICHARD

soutenue le : **20 septembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Cyclophanes de viologènes
adressables pour stockage de
charges**

THÈSE dirigée par :

M. WEISS Jean

Directeur de recherches, Université de Strasbourg

Mme WYTKO Jennifer

Chargée de recherches, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. CHERIOUX Frédéric

Directeur de recherches, Université de Franche-Comté

M. SALLÉ Marc

Professeur, Université d'Angers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs : Professeur Marc Sallé de l'Université d'Angers et Docteur Frédéric Chérioux, directeur de recherches à l'Université de Franche-Comté.

Je souhaite particulièrement remercier Jean et Jennifer pour m'avoir offert l'opportunité et la confiance de réaliser cette thèse au sein de votre équipe. Jean, ton optimisme et ton amabilité m'ont permis d'évoluer et de progresser sereinement au cours de ces travaux malgré le fait que la chimie ne nous ait pas rendu la vie facile. Tu m'as également fait découvrir et apprécier la culture alsacienne, surtout les vins blancs ! Hélas, pour l'instant, je n'ai toujours pas atteint ton niveau aux mots fléchés, mais je progresse petit à petit. Jennifer, je te remercie pour ton calme, ton incroyable gentillesse, ta patience et ta disponibilité. Votre humanité à tous les deux m'a permis de passer trois années superbes malgré les nombreux échecs de la chimie.

Je remercie tous les collaborateurs de cette thèse. Je remercie particulièrement le Dr. Can Wang et le Dr. Artur Cielski pour les études STM, ainsi que le Pr. Corinne Boudon et le Pr. Laurent Ruhlmann pour les études électrochimiques.

Mes remerciements vont aussi aux autres membres du laboratoire : Romain, Christophe et Jean-Claude, qui font vivre le laboratoire CLAC avec une très bonne ambiance, ce qui est très bénéfique pour nous doctorants.

Je remercie aussi tous les doctorants et étudiants du laboratoire qui ont partagé des moments de ma vie : Raph, toujours serviable et d'une grande gentillesse, je suis sûr que tout se passera bien pour toi, Maxime mon camarade du laboratoire, Vincent du laboratoire voisin. Le voyage à Lyon était bien chaleureux et convivial. Je remercie également Hervé, Mary-Ambre et Thomas, qui ont tous obtenu leur thèse avant moi. Bonne chance à tous pour la suite. Je n'oublie pas Christophe le post-doc, Ayumu le doctorant japonais, Agnese venue d'Italie, Jing arrivée de Chine, Nathan des USA, Jordan nouveau doctorant venu d'Angleterre et Ahmed le stagiaire.

Je souhaite aussi remercier tous le personnel des services d'analyses RMN, Masse et Analyse élémentaire pour la qualité de leur travail : Lionel Allouche, Bruno Vincent et Maurice Coppe, Hélène Nierengarten, Stéphanie Kouaho, Martine Heinrich, Noémie Bourgeois.

Je souhaite remercier tous les membres des laboratoires voisins, le groupe de Valérie Heitz : Stéphanie, H.P., Charly, Alex ainsi que Ryan, avec qui j'ai passé un séjour à Lisbonne particulièrement amusant. Seb, j'adore ton humour. Je remercie également nos ex-voisins le laboratoire de Peter Faller : Laurent, Vincent, Angélique, Alice et Paulina.

Je souhaite également remercier tous mes amis. Tinh, félicitations encore pour ton mariage. J-B, mon ami rencontré à Bordeaux, je lui souhaite bonne chance pour la suite. Je tiens particulièrement à remercier Killian et Laurent mes deux amis théoriciens. Nous avons passé de nombreuses et extraordinaires soirées. Je remercie Damien et Berthaud (Julien) pour tous les repas partagés le midi et toutes les soirées. Je remercie tous mes autres amis et toutes les autres personnes que j'ai oubliées.

Pour finir, je souhaite remercier toute ma famille : mes deux sœurs Mélanie et Floriane, et particulièrement mes parents qui m'ont toujours aidé, que ce soit financièrement ou émotionnellement au cours de ces années d'études. Sans eux, je ne saurais probablement pas là aujourd'hui.

Sommaire

Liste des Abréviations	1
Introduction générale	2
CHAPITRE 1 : Introduction	4
I. Les cyclophanes bis-viologènes	4
I. 1. Introduction sur les cyclophanes	4
I. 1. a. Définition et historique	4
I. 1. b. Différents types de cyclophanes	5
I. 2. Les cyclophanes bis-viologènes	12
I. 2. a. Propriétés des viologènes	13
I. 2. b. Les cyclophanes bis-viologènes rigides	16
I. 2. c. Les cyclophanes bis-viologènes flexibles	19
II. Les cyclophanes sur surfaces	23
II. 1. Principe de la STM	23
II. 2. Interactions de van der Waals et organisation sur HOPG	25
II. 3. Cyclophanes à double face sur surface	28
III. Commutativité sur surfaces	32
III. 1. Induction non sélective sur surfaces	33
III. 2. Commutation sélective sur molécule unique par STM	36
IV. Projet de thèse	41
CHAPITRE 2 : Cyclophanes bis-viologènes	43
I. Introduction	43
II. Synthèse de bipyridines substituées en positions 2, 2', 6, 6'	45
II. 1. Synthèse de pyridines substituées en positions 2 et 6	45
II. 1. a. Fonctionnalisation par substitution nucléophile	46

II. 1. b. Fonctionnalisation par réaction de Wittig.....	48
II. 2. Couplages de pyridines substituées en position 2 et 6	50
II. 3. Organisation de la tétraalkyle-4,4'-bipyridine à l'interface liquide/solide	51
II. 4. Tentatives de quaternisation de bipyridine substituée par de grandes chaînes alkyles	52
III. Synthèse de bipyridines substituées en position 2 et 2'	55
III. 1. Validation de l'approche	55
III. 2. Choix du substituant R des nouvelles molécules cibles	56
III. 3. Synthèse du dialdéhyde.....	58
III. 4. Synthèse du sel de phosphonium	61
III. 5. Réaction de Wittig	62
III. 6. Organisation de la bipyridine substituée en positions 2 et 2' à l'interface liquide/solide.....	64
III. 7. Tentatives de quaternisation des bipyridines substituées par des dérivés de gallol	65
IV. Synthèse de viologènes substituée en 2 et 2' par une chaîne alkyle	67
IV. 1. Synthèse de 2, 2'-dialkyl-4, 4'-bipyridines	67
IV. 2. Organisation de la bipyridine substituée en positions 2 et 2' à l'interface liquide/solide.....	69
IV. 3. Quaternisation de la 2,2'-dialkyl-4,4'-bipyridines	69
CHAPITRE 3 : Cyclophanes diazapyrénium-viologène	76
I. Introduction	76
II. Cyclophanes diazapyrénium-viologènes non substitués.....	77
II. 1. Synthèse du 2,7-diazapyrène	77
II. 2. Synthèse du cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur pentan-1,5-diyl	79
II. 2. a. Synthèse.....	79

II. 2. b. Électrochimie	80
II. 3. Approche synthétique de cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur hexan-1,6-diyl.....	82
II. 3. a. Synthèse par substitution nucléophile	82
II. 3. b. Synthèse par sel de Zincke	84
III. Approches synthétiques de cyclophanes diazapyrénium substitués-viologènes	86
III. 1. Synthèse de 2,7-diazapyrène substitué	86
III. 2. Synthèse à partir de NTCDA	89
IV. Conclusion et perspective	91
Conclusion générale	93
Experimental part	95
I. General methods and materials	95
II. Experimental procedures	98
Annexe : Bipyridinium tétraester, an air stable radical cation	121
Liste des figures	127
Liste des schémas	131
Liste des tableaux	133
Références bibliographiques	134

Liste des Abréviations

AcOH : Acide acétique

Ac₂O : Anhydride acétique

AFM : Microscopie à force atomique

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

CPP : Cycloparaphénylène

CTB : Cyclotribenzène

CTV : Cyclotrivératrylène

DMF : *N,N*-Diméthylformamide

EtOH : Ethanol

ECS (SCE) : Electrode au Calomel Saturée

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite (graphite pyrolytique hautement orienté)

IBM : International Business Machines Corporation

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MeCN : Acétonitrile

MeOH : Méthanol

NMP : *N*-Méthyl-2-pyrrolidone

MV : Méthyl Viologène

PDC : Pyridinium DiChromate

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital

STM : Microscopie à effet tunnel

t.a. : Température ambiante

THF : TétraHydroFuran

TTF : TétraThiaFulvalène

UHV : Ultra High Vacuum

UV : Ultra-Violet

Introduction générale

La loi de Moore est une loi empirique prédisant un doublement croissant du nombre de transistors des microprocesseurs sur puce de silicium tous les deux ans. Cette loi a été régulée par une augmentation similaire des capacités des systèmes de stockage de données. En 1982, un disque dur de 14 pouces pouvait stocker 1,02 Go alors que maintenant les fabricants sont capables de construire des disques durs de 2,5 pouces pouvant stocker 16 To. Certains experts pensent que la validité de la loi de Moore commence à faiblir. En février 2016 l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) annonce officiellement la fin de la loi de Moore. Les systèmes électroniques sont maintenant si petits qu'il est difficile de physiquement les réduire.

Une des solutions à ce problème consiste à utiliser des espèces moléculaires dans la fabrication de composants électroniques. On parle alors d'électronique moléculaire. L'électronique moléculaire est un secteur des nanotechnologies qui peut être divisé en deux catégories : les matériaux moléculaires utilisant les propriétés des molécules à l'échelle massique et l'électronique à l'échelle moléculaire se focalisant sur des applications à une seule molécule. Un exemple d'application est l'utilisation d'espèces moléculaires comme élément de stockage de données, appelées mémoires moléculaires. Le composé moléculaire est alors un interrupteur moléculaire, c'est-à-dire une molécule qui peut osciller entre deux états ou plus en réponse à un stimulus externe (changement de pH, lumière, courant électrique,...). L'interrupteur moléculaire peut stocker des données par plusieurs mécanismes : par photochromisme, par une modification de la capacité électrique ou par stockage de charge. L'approche de la mémoire moléculaire utilisant le stockage de charge est basée sur des interrupteurs moléculaires du type redox qui sont capables de stocker une charge électrique. Une fois qu'un certain seuil de tension est atteint, les espèces moléculaires s'oxydent ou se réduisent, tout en relâchant une charge électrique. Le processus est réversible, créant alors un condensateur électrique. Dans un dispositif idéal de mémoire moléculaire, il serait possible de stocker des données sur chaque molécule individuellement, conduisant à une très grande capacité de stockage. Afin que de tels dispositifs soient envisageables, il est nécessaire d'avoir différents états de systèmes stables dans le temps.

Le projet de cette thèse s'inscrit dans cette thématique, à savoir la conception d'interrupteurs moléculaire oscillant par des stimuli redox et étant lisibles sans altérer les différents états pour permettre la création de mémoire moléculaire. Les viologènes sont des interrupteurs moléculaires redox très utilisés dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Des travaux du laboratoire ont montré que les cyclophanes bis-viologènes peuvent être contractés lors d'un mouvement intramoléculaire réversible lors de la formation de π -dimères sous contrôle redox. Les cyclophanes bis-viologènes sont donc des candidats potentiels pour la création de dispositif de stockage d'informations qui pourraient être écrites de façon réversible et lues de nombreuses manières grâce aux propriétés magnétiques, optiques et conductrices des π -dimères.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à une introduction sur la chimie des cyclophanes et sur l'utilisation des surfaces dans la chimie des cyclophanes et des interrupteurs moléculaires. Le second chapitre portera sur la synthèse de cyclophanes bis-viologènes. Le troisième chapitre sera ensuite consacré à la synthèse de cyclophanes diazapyrénium-viologènes, alternatives possibles des cyclophanes bis-viologènes.

CHAPITRE 1 : Introduction

I. Les cyclophanes bis-viologènes

I. 1. Introduction sur les cyclophanes

I. 1. a. Définition et historique

Les premiers cyclophanes **1** et **2** ont été synthétisés par Pellegrin en 1899¹ puis par Parekh et Guha en 1934.² Cependant, la chimie des cyclophanes naît véritablement lors de l'isolation du cyclophane **3** en 1949 par Brown et Farthing (Figure 1).³ Ce cyclophane est composé de deux cycles aromatiques reliés de chaque côté par un espaceur (ou pont) éthylène formant alors un cycle. Brown et Farthing ont appelé cette molécule **3** di-*p*-xylène. Ce cyclophane est obtenu comme sous-produit de la pyrolyse du *p*-xylène et en quantité très faible. Brown et Farthing ont alors tenté de synthétiser ce cyclophane en plus grande quantité sans jamais y parvenir. C'est en 1951 que Cram trouve une voie de synthèse pour obtenir ce cyclophane qu'il nomme [2,2] paracyclophane.⁴ Cram décrit aussi la synthèse de plusieurs cyclophanes, notamment dans la classe des paracyclophanes. Cette dénomination a donné lieu au développement de la nomenclature de cette nouvelle classe de composés par Vögtle et Neumann.⁵ D'après cette nomenclature, un cyclophane est défini comme toutes molécules comportant au moins un cycle aromatique ponté par au moins un pont aliphatique. Le nom cyclophane vient de la contraction de **cyclophenylène alcane**.

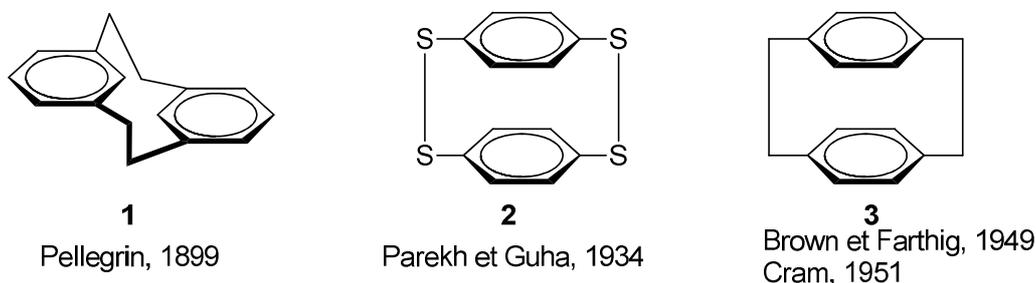


Figure 1 : Premiers cyclophanes décrits dans la littérature.

Depuis, la chimie des cyclophanes s'est largement développée. Les cyclophanes ont investi la plupart des domaines de la chimie, notamment la chimie supramoléculaire et, de ce fait, de nombreux cyclophanes ont été synthétisés.

À l'heure actuelle, d'après la définition de l'IUPAC,⁶ un cyclophane désigne tout composé contenant :

- Un système aromatique ou un assemblage de système aromatique
- Un atome ou une chaîne (saturée ou insaturée) alternant avec ce système, formant un large cycle

Avec cette définition, un grand nombre de molécules peuvent être appelées cyclophanes et il est possible d'en distinguer plusieurs types.

I. 1. b. Différents types de cyclophanes

I. 1. b. i. Les cyclophanes tendus

Les cyclophanes tendus correspondent aux cyclophanes les plus élémentaires, c'est-à-dire un arène avec un pont, ou un arène relié à un autre arène formant un cycle. Dans le cas des arènes avec un pont, deux sortes de cyclophanes sont distinguées : les [n]métacyclophanes **4** et les [n]paracyclophanes **5** (Figure 2).⁷ Les préfixes méta et para sont utilisés comme dans la nomenclature usuelle des arènes et n correspond au nombre d'atomes du pont. Il est à noter que, dans ce cas, « un [n]orthocyclophane » est équivalent à deux cycles juxtaposés et par conséquent ne rentre pas dans la définition d'un cyclophane.



Figure 2 : [n]métacyclophanes et [n]paracyclophanes.

Les exemples précédents représentent seulement les cas les plus simples, c'est-à-dire, les cas où il y a un seul arène. Il est possible d'augmenter le nombre de ponts ou le nombre

d'arènes.⁸ Lorsqu'un second arène est présent (Figure 3), il est distingué de la même manière que précédemment et dans les [n,m]métacyclophanes **6**, les [n,m]paracyclophanes **7** et les [n,m]orthocyclophanes **8**, où n et m désignent le nombre d'atomes de chaque côté du pont ou de l'espaceur. Si n est égal à m, le cyclophane est dit symétrique tandis que si n est différent de m, le cyclophane est dit dissymétrique. L'espaceur peut être lié sur les deux cycles de manière différentes, par exemple lié méta à un arène et para à l'autre. Le cyclophane est alors appelé [n,m]métaparacyclophane **9**.

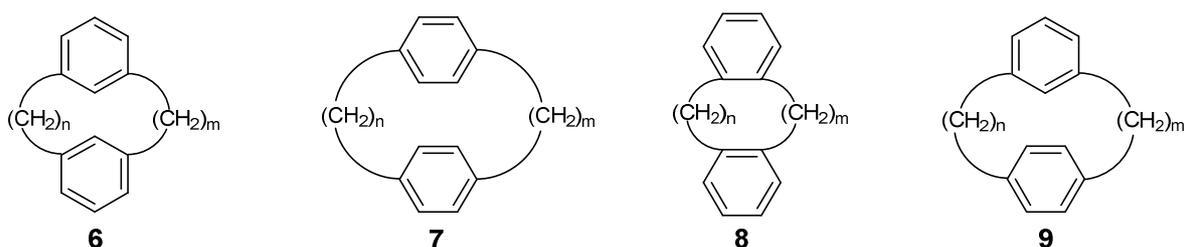


Figure 3 : Différents cyclophanes contenant deux arènes.

Donald Cram, colauréat du Prix Nobel de chimie 1987, a décrit les dérivés du [2,2]paracyclophane comme des «molécules torturées de manière interne avec des tendances suicidaires inhérentes entre isolabilité et auto-destruction».⁹ La proximité des deux cycles benzéniques dans ce système conduit à des propriétés structurales et électroniques uniques.

Si un autre système aromatique remplace l'arène, le nombre de pontages possibles augmente considérablement (Figure 4 composés **10-13**).¹⁰ Il est également possible de faire intervenir des hétérocycles aromatiques (Figure 4 composé **14**)¹¹ et changer des atomes du pont (Figure 4 composés **15** et **16**).¹² Par conséquent, selon les combinaisons de systèmes aromatiques et les diverses combinaisons de pontage, il existe une multitude de cyclophanes pouvant entrer dans la catégorie des cyclophanes tendus (Figure 4).

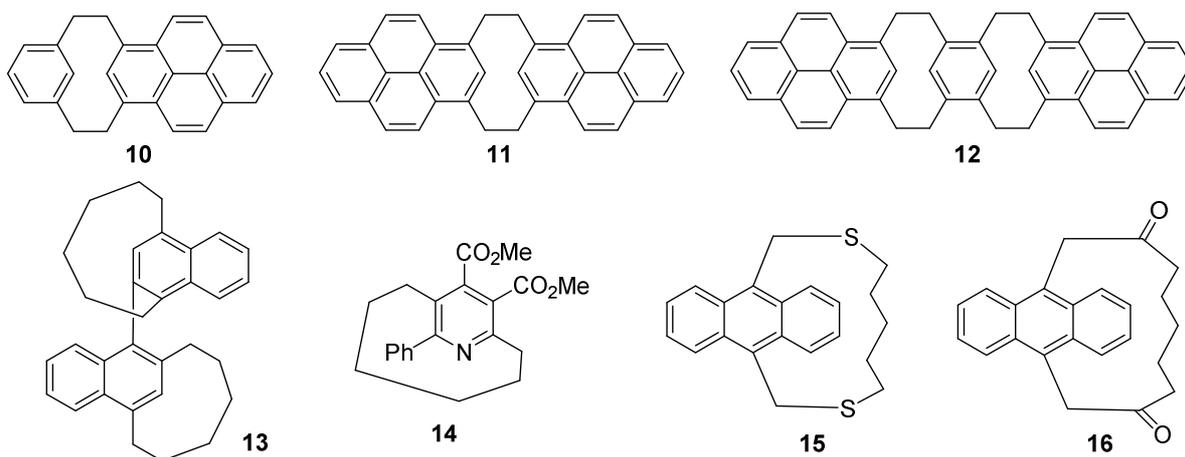


Figure 4 : Quelques exemples de cyclophanes tendus dans la littérature.

Au-delà du défi synthétique, certains de ces composés présentent des comportements dynamiques intéressants. En fonction d'une rotation plus ou moins facile du pont, il est possible d'observer des changements de conformations sur des cyclophanes simples. Selon la température, le type de pont et sa longueur, des inversions de cycles peuvent s'opérer.^{9,13}

I. 1. b. ii. Les métallocyclophanes

De nombreux cyclophanes peuvent se lier avec des métaux et former des complexes.¹⁴ La coordination des cyclophanes peut modifier leurs propriétés chimiques, structurales et conformationnelles. La coordination métallique facilite souvent la synthèse des métallocyclophanes.^{15,16} Le métal peut être complexé dans la cavité du cyclophane (Figure 5 composé **17**)¹⁷ ou à l'extérieur du cyclophane (Figure 5 composé **18**).¹⁸

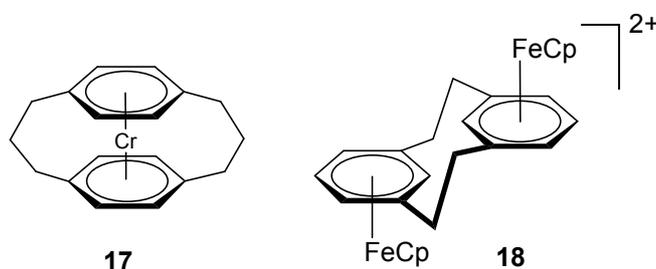


Figure 5 : Métal complexé à l'intérieur ou à l'extérieur du cyclophane.

I. 1. b. iii. Les calixarènes

Les calixarènes sont des oligomères cycliques constitués de 4 à 16 phénols refermés sur eux-mêmes et reliés par un pont méthyle (CH_2) (Figure 6). A l'issue de leur synthèse, les calixarènes sont substitués en position para le plus souvent par un groupement tertiobutyl.¹⁹ Le nombre d'unités phénoliques dont le calixarène est constitué est indiqué entre crochet entre calix et arène, ainsi un calixarène qui contient six phénols sera appelé : calix[6]arène. Si les phénols sont remplacés par des résorcinols, les cyclophanes sont appelés résorcinarène.

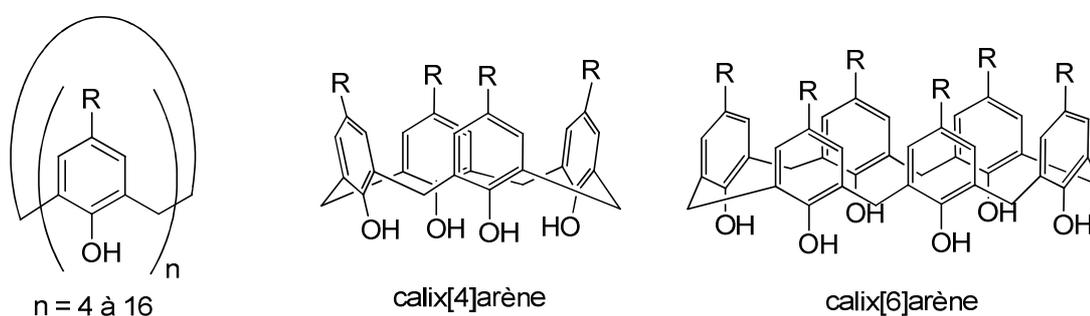


Figure 6 : Des calixarènes.

Du fait de leur forme de vase (calice), les calixarènes possèdent une cavité pouvant inclure un grand nombre de molécules. Ils forment des complexes d'inclusion avec de petites molécules dans leur cavité hydrophobe et des complexes de coordination avec des ions alcalins surtout et alcalino-terreux sur la couronne des groupements hydroxyles (Figure 7). Il est possible d'en moduler les propriétés d'inclusion en jouant sur la nature de R ou en alkylant les alcools.

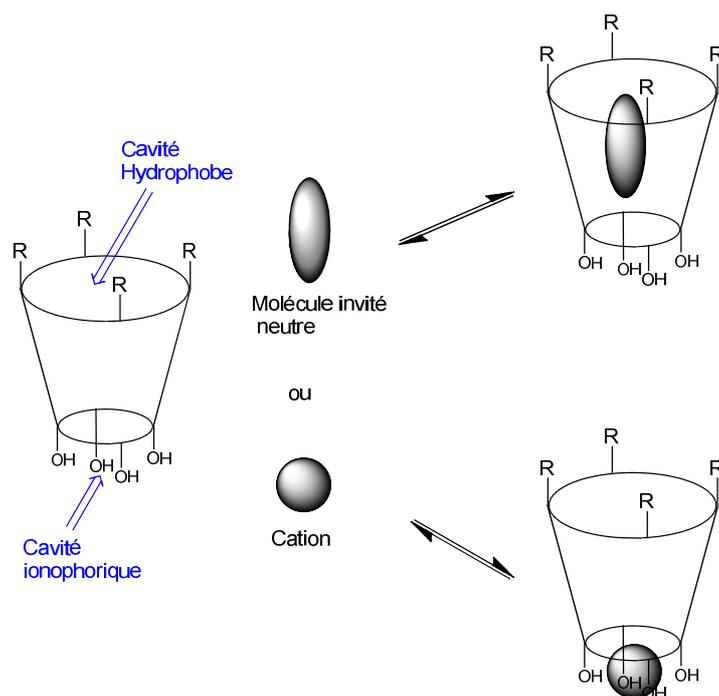


Figure 7 : Capacité d'inclusion et de complexation des calixarènes.

Grâce à leurs grandes capacités d'inclusion, les calixarènes ont plusieurs applications : dans le domaine biologique avec des calixarènes fonctionnalisés pouvant piéger des cibles biologiques,²⁰ et en tant qu'agents thérapeutiques.²¹ Les calixarènes peuvent aussi être employés pour l'extraction d'ions métalliques.²² Par exemple, ils sont communément utilisés pour l'extraction du césium radioactif dans l'industrie nucléaire, en général par extraction liquide/liquide.²³

I. 1. b. iv. Les CTVs et les cryptophanes

Le nom cyclotrivrérylène (CTV) est attribué à un trimère en forme de bol, composé de trois benzènes substitués chacun par deux groupements méthoxyles, et liés par des ponts méthylènes. De façon plus générale, le terme cyclotribenzène (CTB) désigne tous les trimères formés de trois benzènes substitués ou non, et reliés par des ponts méthyles (Figure 8).²⁴ Contrairement aux résorcinarènes ou aux calixarènes, le CTB et ses dérivés adoptent quasi exclusivement une conformation rigide, stable, mise en évidence par RMN du proton et par des structures cristallographiques.²⁵ De par leur rigidité et leur chiralité dans certains cas (lorsqu'ils possèdent des groupements X et Y différents) les CTBs et leurs dérivés peuvent être

optiquement actifs.²⁶ Les dérivés de CTBs sont utilisés comme sondes moléculaires pour les fullerènes²⁷ ou pour des molécules neutres (NO₂Me, Et₂, etc.) et des anions (BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, ReO₄⁻, etc.).^{28,29}

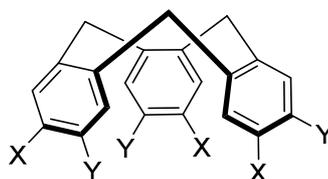


Figure 8 : Un CTB (CTV : X = Y = OMe).

La combinaison de deux unités CTBs par trois espaceurs donne des cages moléculaires appelées cryptophanes.²⁴ La majorité des cryptophanes possèdent deux formes diastéréoisomères *syn* et *anti* selon le type de symétrie (Figure 9). Les cryptophanes sont étudiés principalement pour leurs propriétés d'encapsulation. L'ensemble des substituants R₁, R₂ et Y permet de moduler leurs caractéristiques géométriques et chimiques et donc leurs propriétés d'encapsulation. Des applications biologiques et biochimiques (biosondes et biocapteurs par exemple) sont envisageables grâce à leurs propriétés remarquables de reconnaissance moléculaires.³⁰

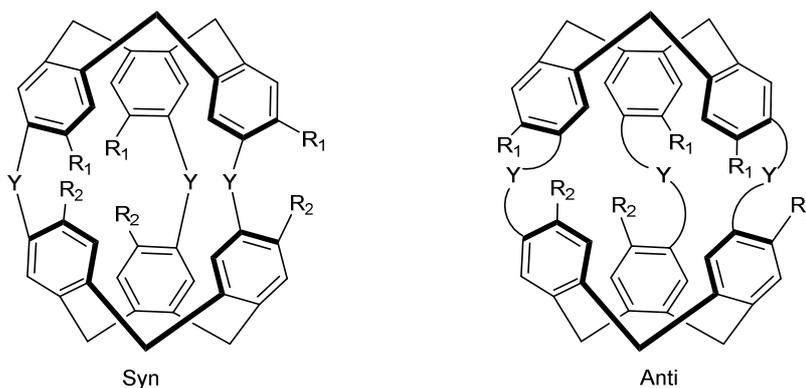


Figure 9 : Structure de cryptophanes.

I. 1. b. v. Les pillararènes

Les pillararènes sont des cyclophanes composés d'unités d'hydroquinones reliées entre eux par un pont méthyle en position para (Figure 10).³¹ Leur structure, de forme cylindrique symétrique, présente deux cavités identiques, contrairement aux calixarènes. En raison de la proximité des hydroquinones riches en électrons, les pillararènes sont capables de former des complexes d'inclusion avec des espèces pauvres en électron. Des dérivés de pillararènes peuvent être générés en modifiant un ou plusieurs hydroxyles.³² L'orientation des groupements hydroxyles entraîne une chiralité planaire du cyclophane. Outre leurs propriétés en chimie supramoléculaire, les pillararènes ont des applications potentielles en synthèse de nanoparticules³³ ou de cristaux liquides,³⁴ comme vecteurs non viraux de l'ADN³⁵ et comme liquides ioniques.³⁶

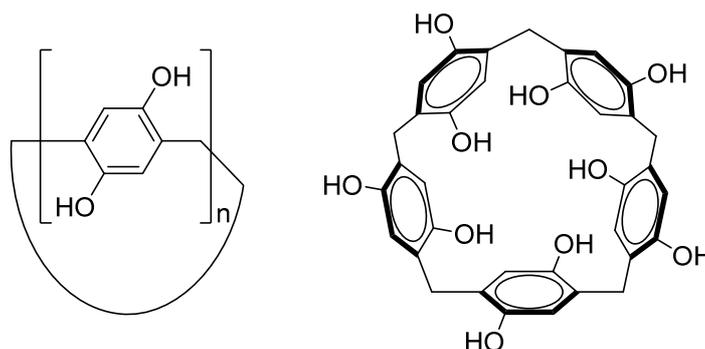


Figure 10 : Les pillararènes et le pillar[5]arène.

I. 1. b. vi. Les cycloparaphénylènes

Les cycloparaphénylènes (CPPs) sont des molécules constituées de plusieurs benzènes connectés par liaison covalente en position para pour former une structure en anneau (Figure 11). Ces composés sont habituellement notés $[n]$ CPP, où n correspond au nombre de benzènes. Les éléments phénylènes ne sont pas plans, mais conservent leur aromaticité.³⁷ Par conséquent, les CPPs peuvent rentrer dans la catégorie des cyclophanes tendus. Cette chimie est relativement récente. La première synthèse de CPP ($[9]$ CPP, $[12]$ CPP et $[18]$ CPP) a été publiée en 2008.³⁸ Les CPPs ont un grand potentiel en chimie hôte-invité. Par leurs structures

et leurs tailles, ils peuvent inclure des systèmes π -conjugués, en particulier les fullerènes et les nanotubes de carbone.³⁹



Figure 11 : Les cycloparaphénylènes.

I. 2. Les cyclophanes bis-viologènes

Les cyclophanes peuvent adopter des conformations inhabituelles dues aux tensions de structure tout en conservant l'aromaticité des constituants.⁷ Ces propriétés uniques font que depuis 50 ans les chimistes ont largement étudié les cyclophanes en général. Plus particulièrement, ils se sont intéressés à la combinaison de la structure cyclophane avec des molécules variées pour générer de nouvelles propriétés. On trouve par exemple dans les premiers exemples des combinaisons de porphyrine et de quinone,^{40,41} ou de porphyrines et multiples quinones,^{42,43} pour l'étude de transferts d'électrons photo-induits. Une large gamme d'applications, qui ne peut pas être couverte de manière exhaustive dans cette introduction, a été explorée. Certains cyclophanes ont été utilisés en catalyse asymétrique,⁴⁴⁻⁴⁶ en électronique moléculaire,^{47,48} comme chromophores⁴⁹⁻⁵¹ ou incorporés dans des polymères.^{52,53}

Les cyclophanes sont beaucoup utilisés dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Les cyclophanes possèdent généralement une cavité, au moins partielle, et sont donc de bonnes molécules hôtes. Les cyclophanes possédant une cavité permettent notamment d'accéder à des édifices supramoléculaires comme des rotaxanes et des caténanes.⁵⁴

Dans le cas particulier des cyclophanes incorporant des espèces électro-actives,⁵⁵⁻⁵⁸ de nombreux groupes se sont intéressés à la création de machines moléculaires, c'est-à-dire des composés qui peuvent être animés d'un mouvement en réponse à un stimulus externe.⁵⁹ Le mouvement moléculaire est alors induit par des changements d'états redox.⁶⁰ Nous allons

nous concentrer particulièrement sur les cyclophanes bis-viologènes et les viologènes qui sont connus pour leurs propriétés redox et qui constituent le cœur de notre sujet.

I. 2. a. Propriétés des viologènes

Les viologènes (dérivés de 4,4'-bipyridinium) possèdent les caractéristiques d'un interrupteur (switch) moléculaire puisqu'ils peuvent exister dans au moins deux états et être réversiblement transformés de l'un en l'autre. Les viologènes possèdent trois états redox (Figure 12) : l'état dicationique (MV^{2+}), l'état radical-cation ($MV^{+\bullet}$), l'état neutre ($MV^{\bullet\bullet}$).^{61,62} Selon ces états, cette famille de composés a la capacité de changer fortement de couleur.⁶³

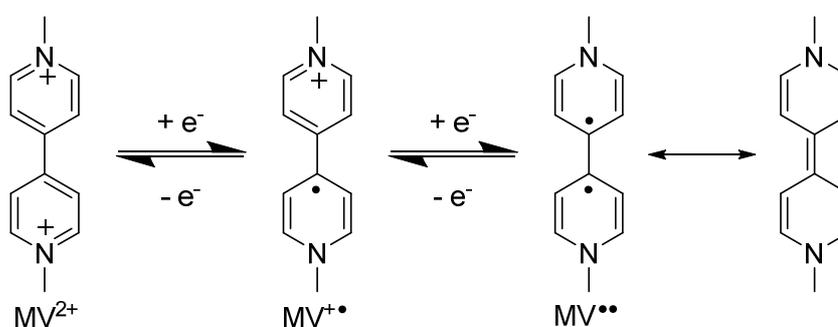


Figure 12 : Trois états redox stables du méthylviologènes : l'état dicationique MV^{2+} , l'état radical-cation $MV^{+\bullet}$, l'état neutre $MV^{\bullet\bullet}$.

L'état radical-cation a la particularité de pouvoir former des π -dimères résultant d'un recouvrement orbitalaire entre les orbitales SOMO (Semi Occupied Molecular Orbital) de deux radicaux-cations distincts. Cette propriété leur confère la faculté de développer des interactions intermoléculaires réversibles sous contrôle redox (Figure 13).^{64,65} La liaison entre les deux radicaux ne correspond pas à une liaison covalente conventionnelle. L'orbitale SOMO est délocalisée sur plusieurs centres. La liaison se fait donc entre plus que deux atomes. C'est pourquoi la liaison entre les deux radicaux s'apparente plus à une liaison multicentree qu'une liaison covalente.⁶⁶ De ce fait, les π -dimères présentent des caractéristiques typiques d'interactions de van der Waals, notamment les distances interatomiques, d'un viologène à l'autre (3,29 Å pour $MV^{+\bullet}$), qui sont plus grandes que des liaisons covalentes conventionnelles.⁶¹

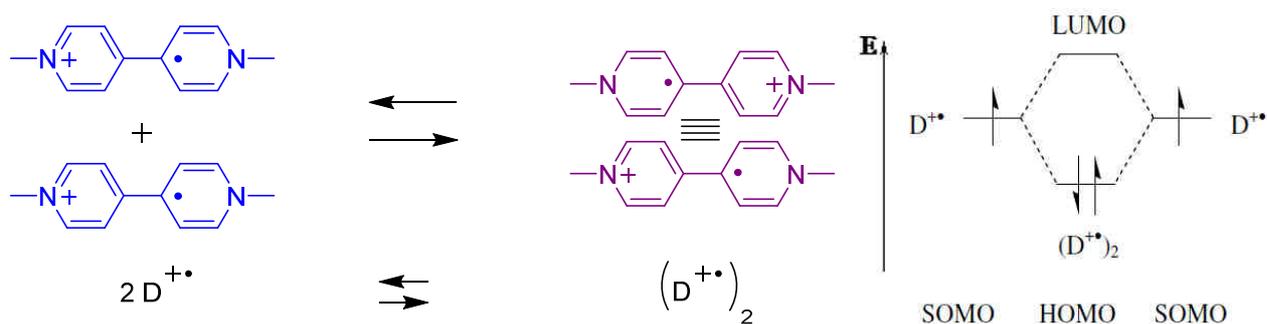


Figure 13 : à gauche : Formation de π -dimères ; à droite : diagramme énergétique des orbitales frontières de π -dimères.

Les π -dimères sont diamagnétiques et peuvent donc être observés en RMN sous atmosphère inerte. Cependant, le signal peut être perturbé par des résidus d'espèces radicalaires rendant la caractérisation difficile et, par conséquent, les études RMN de π -dimères sont rares.^{67,68}

La RPE est très utile pour mettre en évidence leur formation. Les π -dimères sont silencieux en RPE contrairement aux radicaux seuls. Il est donc possible de quantifier la proportion de radicaux π -dimères par rapport aux radicaux libres. Ainsi, durant la formation de π -dimères, Kosower et ses collaborateurs ont d'ailleurs observé une décroissance réversible de l'intensité du signal RPE correspondant au $MV^{+\bullet}$ avec la température.^{64,69}

Les π -dimères sont aussi caractérisés par l'apparition d'une large bande d'absorption dans le proche infrarouge.⁷⁰ Cette bande d'absorption ne correspond ni au spectre du radical libre ni aux spectres des espèces issues de la réduction ou de l'oxydation. Elle correspond à la promotion HOMO-LUMO d'un électron situé dans les orbitales générées par la combinaison des SOMOs durant la π -dimérisation. Par conséquent, les spectroscopies UV-visible et proche infrarouge sont des techniques très utilisées pour caractériser les π -dimères.

Les π -dimères restent néanmoins le résultat d'interactions faibles. Leur formation, résultant partiellement d'interactions hydrophobes entre les pyridiniums, requiert le plus souvent l'utilisation de solvants aqueux, de basses températures ou de fortes concentrations. Leur formation est favorisée d'un point de vue enthalpique, mais défavorisée d'un point de vue entropique.^{71,72} Afin de favoriser les interactions électroniques et hydrophobes, plusieurs stratégies peuvent être adoptées. Ces stratégies se basent sur la formation d'un lien covalent

entre les viologènes, d'un lien mécanique, sur l'accumulation d'interactions faibles ou sur l'utilisation d'un environnement confiné.

En introduisant un espaceur (un lien covalent) entre deux unités viologènes, la formation de π -dimères intramoléculaires peut être favorisée. Un espaceur assez souple est tout de même requis pour privilégier la π -dimérisation intramoléculaire. Les bis-viologènes avec un espaceur souple alkyle forment des π -dimères en solution même dans les solvants organiques polaires comme l'acétonitrile.⁷³ L'espaceur le plus approprié pour une π -dimérisation intramoléculaire est une chaîne propyle (Figure 14). À l'état tétracationique, une conformation « ouverte » du viologène **19** résulte des répulsions électrostatiques alors qu'à l'état dicationique-diradical la conformation est fermée par la formation de π -dimère intramoléculaire. Un mouvement moléculaire est alors observé quand il y a changement d'état redox.

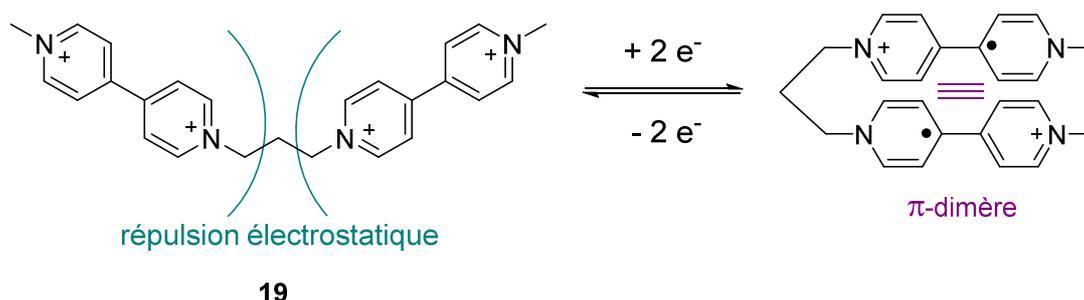


Figure 14 : π -dimérisation d'un bis-viologène avec un espaceur propyle.

La formation de π -dimères peut aussi être favorisée par un confinement de l'environnement. Cet effet a d'abord été mis en évidence par l'augmentation de la constante de la π -dimérisation des radicaux cations d'alkyles viologènes en présence de γ -cyclodextrines.⁷⁴ L'influence de l'environnement est encore plus prononcée avec le cucurbit[8]uril. Des analyses électrochimiques et spectroscopiques permettent d'estimer que la constante de π -dimérisation du méthyl viologène $MV^{+\bullet}$ en milieu aqueux est 10000 fois supérieure en présence d'un équivalent de cucurbit[8]uril.⁷⁰ Cet effet est dû aux interactions charges-dipôles entre la charge positive des radicaux cations et les oxygènes du cucurbit[8]uril. Le cucurbit[8]uril a également une affinité avec le méthyl viologène sous la

forme dicationique par sa cavité qui ne lui permet d'accueillir qu'une seule molécule (Figure 15).

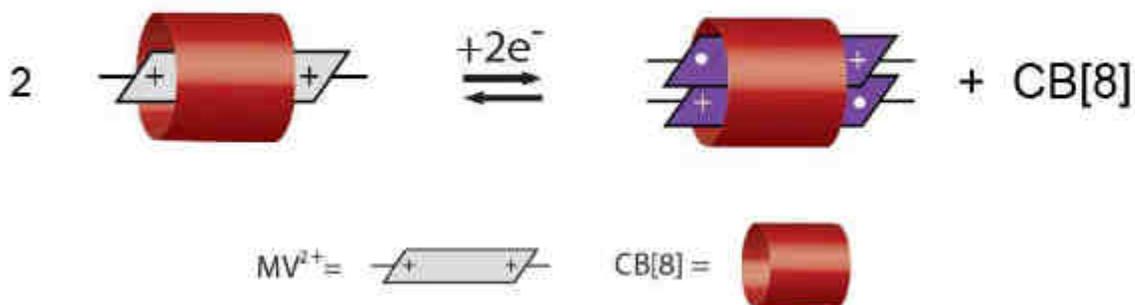


Figure 15 : Représentation schématique des complexes formés entre le cucurbit[8]uril (CB[8]) et les méthyl viologènes.⁷⁰

Une autre stratégie permettant de favoriser les interactions de π -dimérisation consiste à construire une liaison mécanique entre deux viologènes. Les cyclophanes bis-viologènes ont été et sont toujours beaucoup utilisés dans la préparation de caténanes et rotaxanes, principalement par le groupe de Sir J. F. Stoddart, colauréat du Prix Nobel de Chimie 2016.

I. 2. b. Les cyclophanes bis-viologènes rigides

La «Blue-Box» de Stoddart (Figure 16) est un édifice connu pour son utilisation dans la conception de machines moléculaires à stimulus redox.⁷⁵⁻⁷⁹ La « Blue Box », de son véritable nom : cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) est un cyclophane bis-viologène.⁸⁰

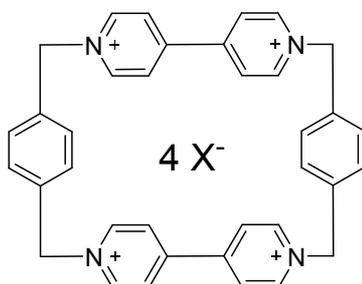


Figure 16 : Représentation schématique de la « Blue-Box ».

La « Blue-Box » est un cyclophane composé de deux viologènes reliés par des espaceurs xylyles. Ces espaceurs rigides ne permettent donc pas le développement d'interactions intramoléculaires entre les viologènes. Cependant, ces espaceurs confèrent des propriétés d'inclusion à la « Blue-Box ». Celle-ci possède à l'état tétracationique une affinité pour les molécules planes, riches en électrons comme les dérivés de dihydroxynaphtalène,⁸¹ de dihydroxybenzène⁸² et de tétrathiafulvalène (TTF).⁸³ Sous forme réduite à deux électrons, chaque viologène étant dans l'état radical-cation, « la Blue-Box » ne présente plus d'affinité pour ces molécules riches en électrons. Néanmoins, elle développe une affinité par π -dimérisation avec d'autres viologènes (qui s'insèrent dans la cavité de la « Blue-Box ») à l'état radical cation.⁸⁴ Ces affinités différentes selon l'état redox ont fait de la « Blue-Box » un candidat de choix pour la conception de machines moléculaires.

Le groupe de Stoddart a notamment utilisé les propriétés électrochimiques des viologènes pour induire un mouvement moléculaire sous contrôle redox dans un rotaxane (Figure 17).⁸⁵ Le rotaxane **20** est constitué de la « Blue-Box » qui est enfilée sur un axe comprenant un TTF et un viologène, qui servent de stations d'arrêt pour la « Blue-Box ».

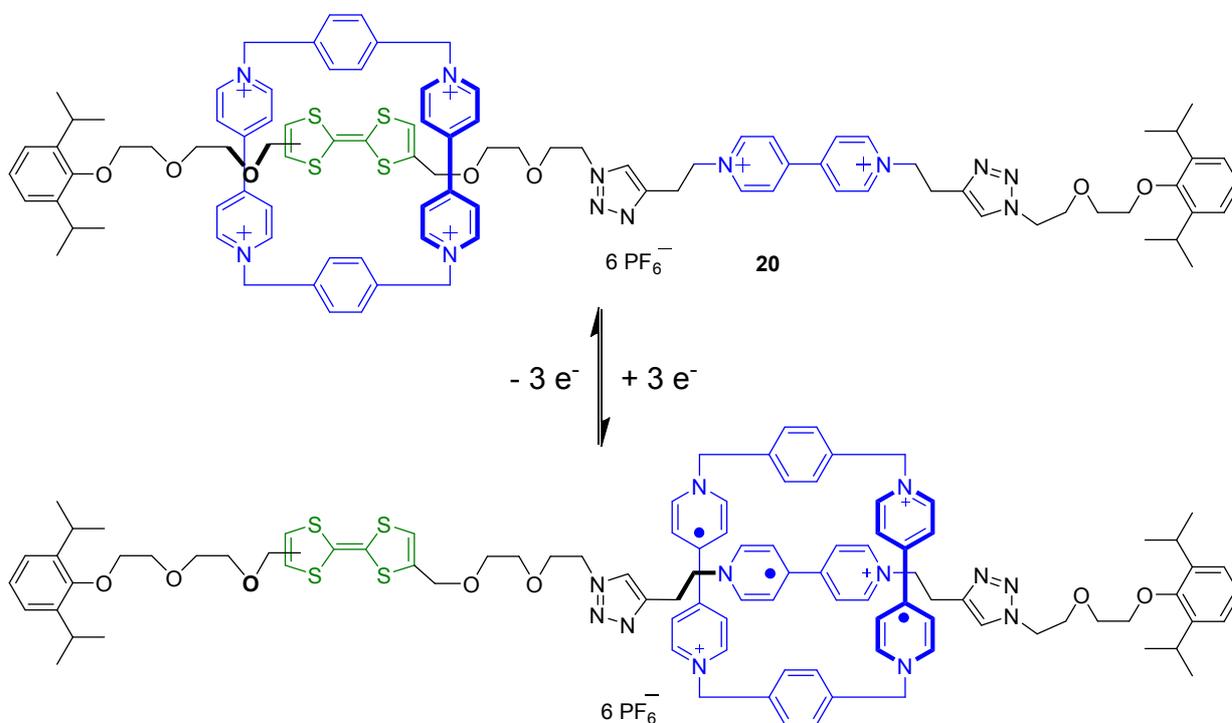


Figure 17 : Rotaxane à deux stations selon l'état redox.

La position de la « Blue-Box » sur l'axe moléculaire est déterminée par l'état redox du rotaxane. À l'état hexacationique (trois viologènes oxydés), la « Blue-Box » possède une affinité pour les molécules riches en électrons et entoure le TTF. À l'état triradical-trication (trois viologènes réduits en radicaux-cations), la « Blue-Box » entoure le viologène de l'axe pour former un complexe d'inclusion de type π -dimère. La position de la « Blue-Box » sur l'axe a été déterminée par des études électrochimiques et spectroscopiques.

Se basant sur le même principe, le caténane **21** comprenant la « Blue-Box » et générant une rotation par impulsion électrique a été étudié (Figure 18).⁸⁶ Ces études montrent que le dérivé de dihydronaphtalène est inclus dans la « Blue-Box » à l'état hexacationique alors qu'à l'état triradical-trication, c'est le viologène qui est inclus dans la « Blue-Box ». Il est bon de noter que les rotations ne sont pas directionnelles.

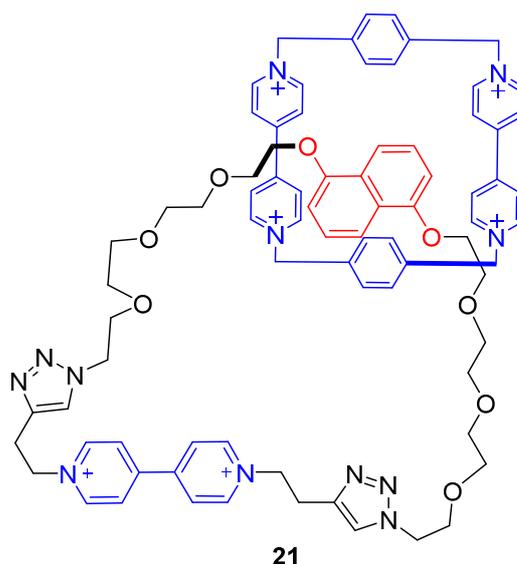


Figure 18 : Caténane à rotation induite par un stimulus redox.

En plus de leur caractère électro-actif, il a été possible de concevoir des systèmes avec des mouvements moléculaires stimulés par le pH⁸⁷ ou par la lumière.⁸⁸ Le groupe de Stoddart a également mis au point des cyclophanes de bis-viologènes étendus (composés **22-25** Figure 19). Les viologènes étendus sont des viologènes où un ou plusieurs noyaux aromatiques sont insérés entre les pyridiniums.⁸⁹ Cette connexion allongée doit permettre d'obtenir un système conjugué et incorpore généralement des groupes aryles (composés **22** et **25** Figure 19), alcyniques (composé **24** Figure 19) ou du thiazole (composé **23** Figure 19). Selon la

nature et le nombre de groupements, il est possible de moduler la taille de la cavité et certaines propriétés. L'augmentation de la taille de la cavité permet l'inclusion d'hydrocarbures polyaromatiques.⁹⁰ La molécule **22** peut par exemple inclure des aromatiques tel que le pyrène et le coronène avec des constantes d'associations de l'ordre de 10^3 à 10^5 M^{-1} dans l'acétonitrile.⁹¹

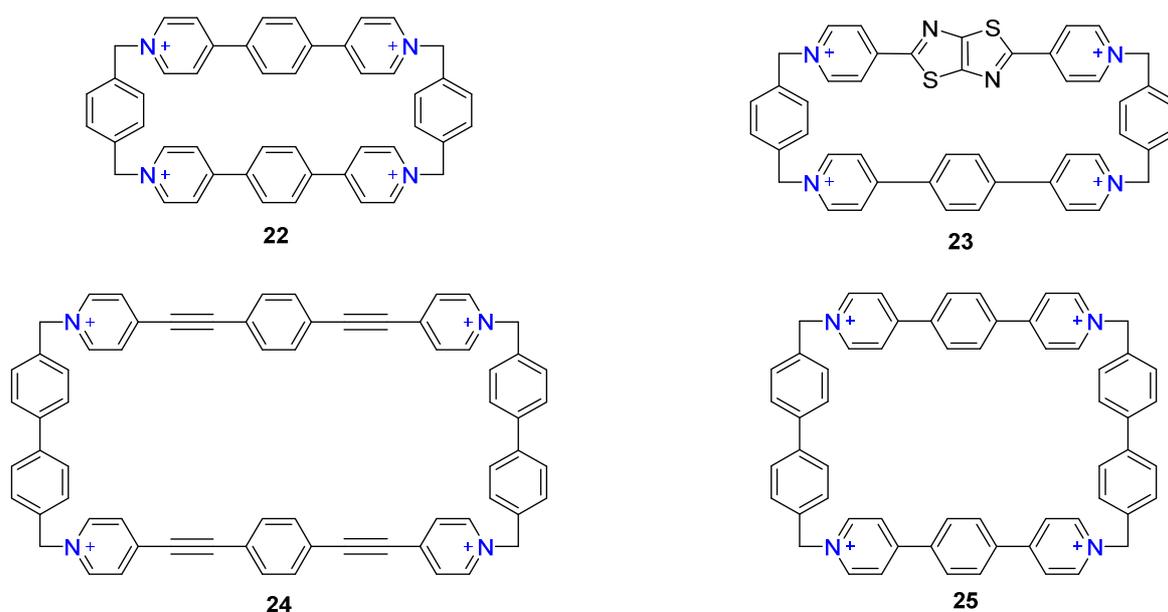


Figure 19 : Exemples de cyclophanes bis-viologènes étendus.⁹¹

Le cyclophane **23** possède des propriétés fluorescentes et pourrait être un premier pas pour la création d'une nouvelle classe de sondes pour la bio-imagerie.⁹² D'autres applications des cyclophanes bis-viologènes étendus ont été étudiées pour la catalyse,⁹¹ de nouvelles machines moléculaires,⁹³ des transferts d'électrons⁹⁴ et en électronique moléculaire.⁹⁵

I. 2. c. Les cyclophanes bis-viologènes flexibles

Comme indiqué plus haut, la « Blue-Box » est un cyclophane rigide et ne permet pas le développement d'interactions intramoléculaires. Si les espaceurs rigides xylyles sont remplacés par des espaceurs alkyles, alors il est possible d'obtenir des cyclophanes beaucoup plus flexibles permettant l'observation de comportements nouveaux.

Dans les travaux précédents du laboratoire, des bis-viologènes cycliques flexibles ont été synthétisés dans le but d'obtenir réversiblement des π -dimères intramoléculaires et générer un mouvement moléculaire induit par un changement d'état redox en s'affranchissant de l'utilisation d'architectures complexes comme des rotaxanes ou des caténanes.⁹⁶ Ce mouvement directionnel devait entraîner une modification de la distance entre les deux unités viologènes permettant d'obtenir deux états stables : une forme contractée et une forme étendue (Figure 20).

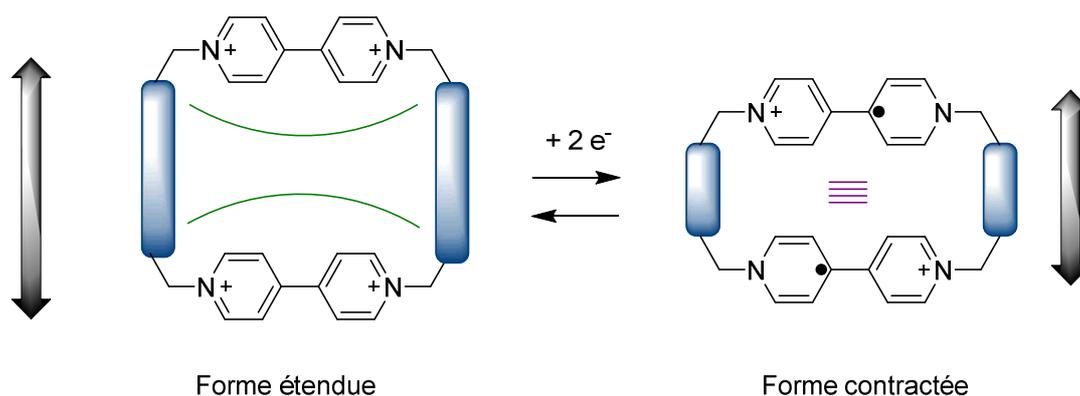


Figure 20 : Représentation du mouvement moléculaire dans un cyclophane bis-viologène flexible.

Trois cyclophanes **26-28** ont été synthétisés avec des espaceurs pentan-1,5-diyl, hexan-1,6-diyl et heptan-1,7-diyl. Lors de la synthèse, un effet pair/impair a été observé. En effet, les cyclophanes **26** et **27** aux espaceurs comportant un nombre de carbones impairs ont été synthétisés par l'intermédiaire de viologènes **29** ou **30**, quaternisés avec des chaînes bromées (Figure 21). Cette méthode ne fonctionne pas pour des cyclophanes aux espaceurs comportant un nombre de carbones pairs comme le composé **28**. Ils sont alors obtenus par l'intermédiaire d'un sel de Zincke **31**.

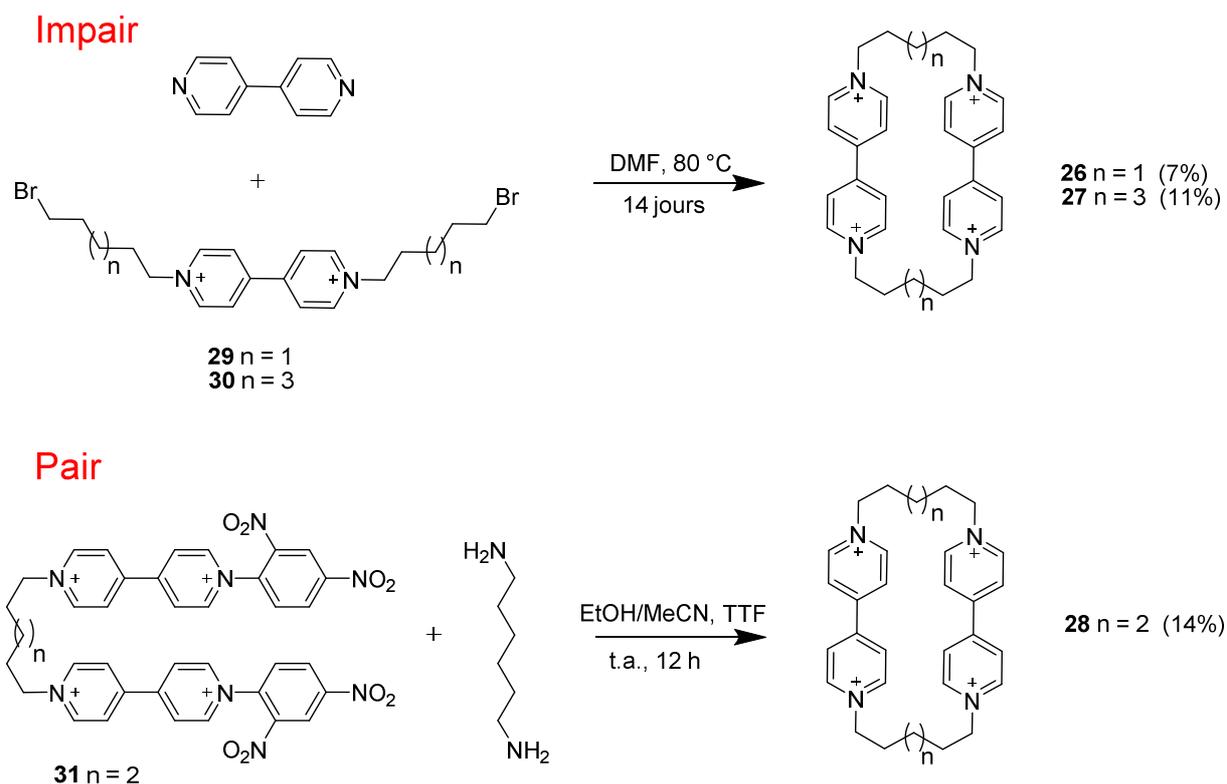


Figure 21 : Effet pair/impair lors de la synthèse de cyclophanes bis-viologènes flexibles.

Des études spectroscopiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques ont été réalisées.^{96,97} Dans le cas des cyclophanes **26**Cl₄ et **28**Cl₄ (2.10⁻² M) durant la voltampérométrie cyclique de 0,25 à -0,80 V à 0,01 Vs⁻¹ dans l'eau, une bande d'absorption dans le proche infrarouge apparaît (Figure 22). Cette bande est caractéristique de la formation de π -dimère. Il peut alors s'agir de π -dimère intramoléculaire ou intermoléculaire. Dans les mêmes conditions pour **27**Cl₄, aucune bande n'apparaît dans le domaine du proche infrarouge. Cette absence indique qu'il n'y a ni formation de π -dimères intermoléculaires ni formation de π -dimères intramoléculaires pour ce cyclophane car à la même concentration, le MV²⁺ ne π -dimérise pas. Par conséquent, la bande d'absorption dans le proche infrarouge des cyclophanes **26**Cl₄ et **28**Cl₄ est attribuée à la formation de π -dimères intramoléculaires. Les cyclophanes **26**Cl₄ et **28**Cl₄ sont donc capables de π -dimériser de manière intramoléculaire. Un espaceur heptan-1,7-diyl entre les deux viologènes est alors trop grand pour permettre la formation de π -dimères intramoléculaires.

Expérimentalement, il a été déterminé que la production de π -dimère se fait plus facilement pour **28**Cl₄ que **26**Cl₄. Pour observer la bande dans le proche infrarouge, pour **26**Cl₄

il est nécessaire de maintenir le potentiel à $-0,75$ V, contrairement à 28Cl_4 où la formation de π -dimères est rapide à l'échelle de la voltamétrie cyclique. La distance n'est donc pas le seul paramètre à influencer la π -dimérisation. Un effet pair/impair du nombre de CH_2 de l'espaceur s'ajoute également aux paramètres à prendre en compte.

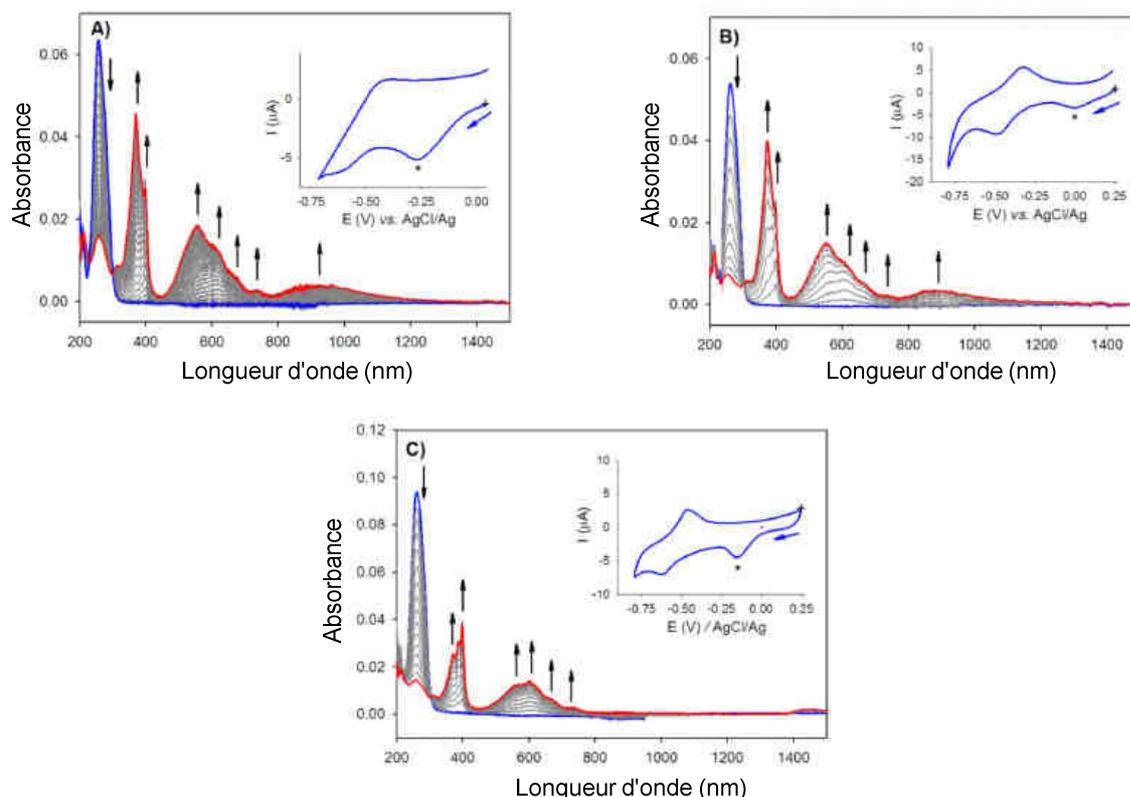


Figure 22 : Spectres UV-visible-proche infrarouge enregistré au cours de la réduction à deux électrons des composés A) 26Cl_4 , B) 28Cl_4 , C) 27Cl_4 , à 2.10^{-4} M dans l'eau en présence de 0,1 M de KCl (électrode de travail : grille de platine, voltampérométrie cyclique de 0,25 à $-0,80$ V (vs AgCl/Ag), vitesse de balayage de $0,01$ VS^{-1} , $l = 1$ mm).

Néanmoins, il faut préciser que toutes ces expériences sont réalisées dans un solvant aqueux et avec des ions chlorures comme contre-ions. Des expériences avec comme contre-ions des ions hexafluorophosphate ont montré qu'aucune π -dimérisation n'est obtenue en solvants organiques polaires (MeCN).

Ce travail de thèse va s'intéresser à la visualisation du mouvement de contraction sur une surface. La suite de cette introduction va se concentrer sur le dépôt de cyclophanes sur des surfaces et leur visualisation.

II. Les cyclophanes sur surfaces

À l'heure où les nanotechnologies se développent à l'échelle moléculaire, l'interfaçage nécessaire d'objets moléculaires avec des surfaces est un des défis majeurs pour les chimistes et les physiciens. Par conséquent, contrôler les arrangements spatiaux entre les nano-objets et les surfaces est encore un sujet de recherche fondamentale. Pour cela, l'utilisation de techniques de caractérisation avec une résolution à l'échelle moléculaire ou atomique est nécessaire. Ces caractérisations sont effectuées à l'aide de microscopies à sondes locales comme la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM). L'AFM est principalement utilisée pour des études topologiques de surfaces, alors que la STM est utilisée essentiellement pour mesurer la densité électronique de nano-objets. La STM est la technique de caractérisation des surfaces la plus utilisée, mais nécessite un échantillon conducteur. L'utilisation de ces méthodes rend certains paramètres structuraux indispensables dans la conception des objets à étudier. Afin de comprendre les choix synthétiques qui ont été faits durant ce travail, les principes régissant la STM et l'organisation de molécules sur des surfaces vont être succinctement exposés dans les paragraphes qui suivent.

II. 1. Principe de la STM

La STM est inventée en 1981 par G. Binnig et H. Rohrer⁹⁸ qui ont été récompensés par le prix Nobel de la physique en 1986. Il s'agit d'une microscopie en champ proche qui utilise l'effet tunnel.⁹⁹ Un microscope à effet tunnel (Figure 23) est constitué d'une pointe métallique alimentée électriquement.¹⁰⁰ Cette pointe est soutenue par un matériau piézo-électrique, pour un système de positionnement précis, qui contrôle la distance entre la pointe et l'échantillon. Une tension est continuellement appliquée à la pointe et le courant entre la pointe et la surface est mesuré simultanément. Si la distance pointe-échantillon est suffisamment courte, cette tension provoquera l'établissement d'un courant tunnel, c'est-à-dire que des électrons circulent de la surface à la pointe, ou inversement en fonction de la polarisation appliquée. Dans la plupart des cas, ce courant décroît très rapidement (en

fonction de la distance pointe-surface). Pour remédier à ce problème, l'échantillon est déplacé de manière à conserver une intensité constante au moyen d'une boucle rétroactive.

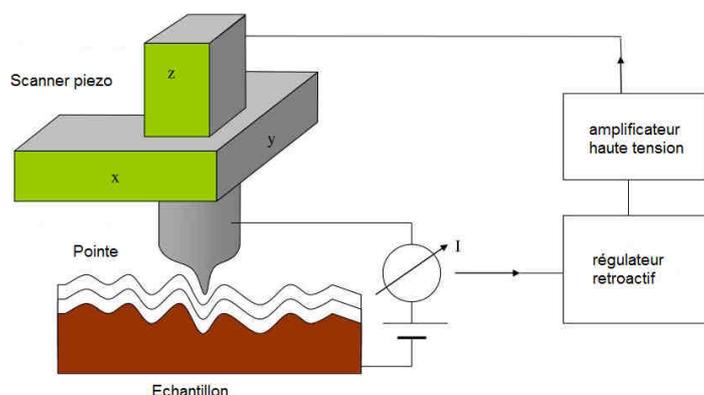


Figure 23 : Schéma d'un microscope à effet tunnel.¹⁰⁰

La STM est dépendante de la température, de la pression et de l'environnement. Les expériences peuvent être effectuées en ultravide (UHV : Ultra-High Vacuum), permettant ainsi d'obtenir une très haute résolution grâce à l'absence d'interférence entre la pointe et la surface. Cependant, cette technique est assez coûteuse et il est aussi possible d'analyser des échantillons à température ambiante à l'interface air/solide ou solide/liquide. À l'interface solide/liquide, les molécules observées sous la pointe sont solubilisées dans un solvant aussi apolaire que possible pour éviter des interférences. L'expérience peut durer plusieurs heures, mais la concentration de l'échantillon doit être maintenue constante.

Pour préparer les échantillons, le substrat doit être adsorbé sur la surface. Il y a deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. La différence entre ces deux approches est la manière dont les molécules sont liées à la surface. La chimisorption est basée sur des interactions fortes, souvent de liaisons covalentes irréversibles entre la surface et le substrat. Les principaux exemples de « structures chimisorbées » sont les monocouches auto-assemblées dites SAMs (Self-Assembled Monolayers).¹⁰¹ Contrairement à la chimisorption, la physisorption résulte d'interactions faibles à caractère supramoléculaire. Dans certains cas, ces interactions réversibles entre molécules et surfaces donnent lieu à des phénomènes d'auto-assemblage ou d'auto-organisation supramoléculaire. En conséquence, les molécules auront tendance à reposer parallèlement à la surface, afin d'optimiser leurs interactions avec

elle. Cette organisation est dirigée par deux types d'interactions : interactions molécule/surface et molécule/molécule. Ces interactions supramoléculaires dépendent de la nature du substrat et de la surface. Ce sont par exemple des interactions faibles de van der Waals entre des chaînes alkyles et/ou des interactions CH- π entre les chaînes alkyles et le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG)¹⁰² ou des interactions plus fortes de couplage électronique entre les systèmes π et les substrats métalliques.¹⁰³

II. 2. Interactions de van der Waals et organisation sur HOPG

Les interactions de van der Waals se développent principalement entre des chaînes alkyles et le réseau hexagonal du feuillet supérieur du HOPG ; elles font partie des interactions supramoléculaires les plus faibles. Le caractère directionnel des interactions CH- π sur HOPG donne un caractère épitaxial à ces interactions, caractère qui se traduit par la formation de réseaux orientés relativement stables. Le nombre et la longueur des chaînes alkyles jouent un rôle important : de nombreuses chaînes conduisent à des associations fortes entre molécules en raison de l'augmentation des interactions. Ainsi, la modification de ces deux paramètres peut avoir un impact direct sur la stabilité du réseau ou modifier complètement l'auto-assemblage.

Le travail de Xu et son équipe est un bon exemple pour illustrer cet aspect.¹⁰⁴ Le (E, E, E) 1,3,5-tris[2-(3,4,5-trialkoxypényl)éthényl]benzène (Figure 24) a été synthétisé avec des chaînes de différentes tailles. Ces molécules ont été déposées sur une surface de HOPG. Les études STM ont ensuite été effectuées à l'interface phényloctane/HOPG.

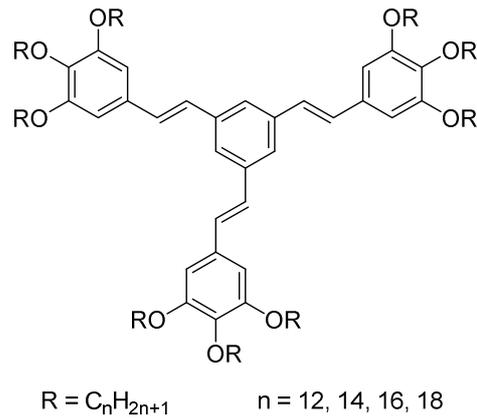


Figure 24 : Structure du (E, E, E) 1,3,5-tris[2-(3,4,5-trialkoxyphényl)éthényl]benzène.

Plusieurs réseaux peuvent être formés, stabilisés par interdigitation des neuf chaînes alkyles. Le dérivé dodécyle forme un réseau en nid d'abeille (Figure 25a) alors que le dérivé tétradécyle s'auto-assemble avec des chaînes alkyles presque parallèles l'un à l'autre (Figure 25b). Cependant, aucune image STM n'est obtenue pour des molécules possédant des chaînes de 16 carbones ou plus, car ces molécules s'agrègent entre elles avant l'auto-assemblage.

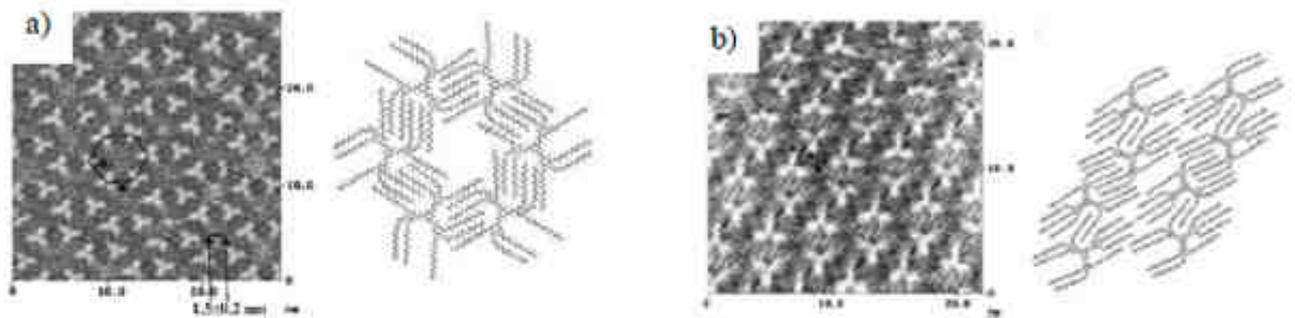


Figure 25 : Images STM de l'auto-assemblage (E, E, E) 1,3,5-tris[2-(3,4,5-trialkoxyphényl)éthényl]benzène ; a) dérivé dodécyle ; b) dérivé tétradécyle.

Afin de prédire le type d'adsorption, le groupe d'Attias a conçu une unité moléculaire appelée « clip » pouvant agir en tant que groupe de liaison fonctionnel capable de forcer des interactions (interdigitations) intermoléculaires sur surface (Figure 26).¹⁰⁵

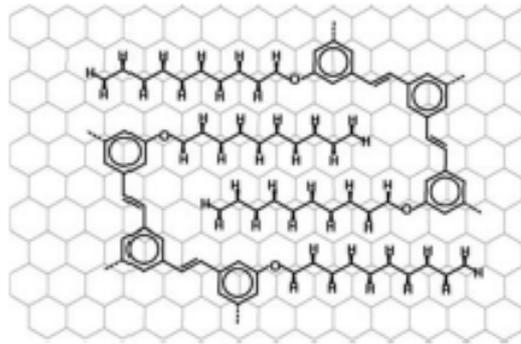


Figure 26 : Un des plus simples « clips » moléculaires d'Attias.

La même équipe a synthétisé quelques molécules fonctionnalisées par ces « clips ». Comme le prouvent les images STM, trois types d'auto-assemblages ont été obtenus comme ils l'avaient prévu (Figure 27). Sur HOPG, le premier composé (Figure 27a) présente une structure semblable à un dimère, le deuxième paraît former un réseau similaire à des polymères (Figure 27b). Le troisième (Figure 27c) s'auto-assemble en un réseau supramoléculaire en 2D analogue à un « nid d'abeille ».

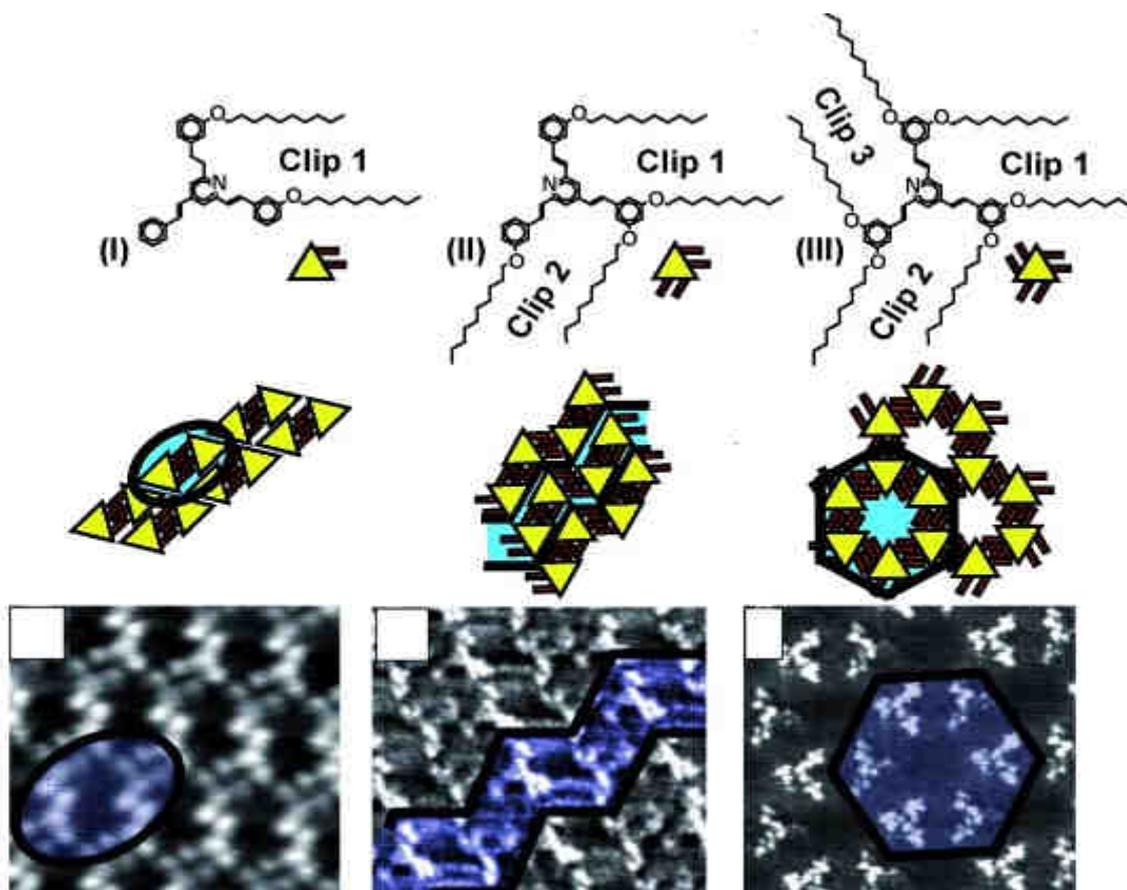


Figure 27 : Images STM montrant le rôle du clip dans l'auto-assemblage sur surface. Images STM réalisées à l'interface phényloctane/HOPG à température ambiante ($I_t = 15 \text{ pA}$; $V_t = -1,0 \text{ V}$).

En équipant des molécules avec des « clips », il est donc possible de créer différents réseaux sur surfaces. Ce concept a ensuite été étendu à des molécules à trois dimensions.

II. 3. Cyclophanes à double face sur surface

Plusieurs architectures en trois dimensions ont été développées pour des applications en photonique et en électronique organique. Ces architectures possèdent deux parties. Une partie sert à « fixer » l'édifice moléculaire sur la surface et l'autre partie, qui est découplée de la surface, est la partie fonctionnelle de l'édifice. La plus simple classe de molécules à correspondre à ce type est celle des molécules comprenant un centre polyaromatique découplé de la surface et plusieurs groupes agissant comme des pattes qui interagissent avec la surface.¹⁰⁶ Ces composés sont généralement adsorbés sur une surface métallique.

Une autre stratégie pour obtenir un édifice en trois dimensions consiste à déposer sur surfaces des cyclophanes possédant deux unités, planes, π -conjuguées et arrangées face à face. Watson et son équipe ont étudié un dérivé de cyclophane hexa-peri-hexabenzocoronene substitué par des chaînes alkyles **32** déposés sur surface de HOPG à température ambiante (Figure 28).¹⁰⁷ Ils ont démontré par des études STM, scanning tunneling spectroscopy (STS) et RMN qu'une seule face est adsorbée sur la surface. Les résultats STS ont révélé un comportement similaire à une diode, faisant de ces architectures des composants pour de l'électronique moléculaire à l'échelle de la molécule unique.

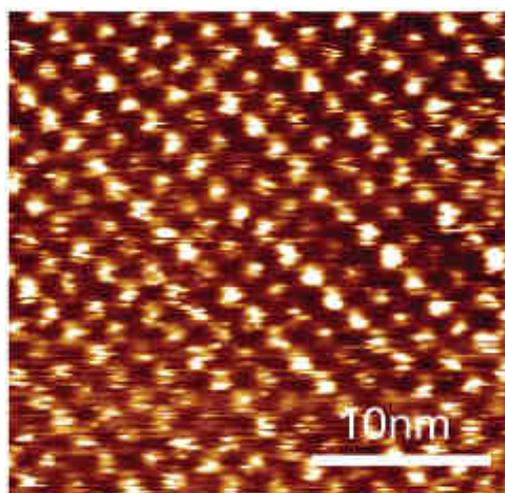
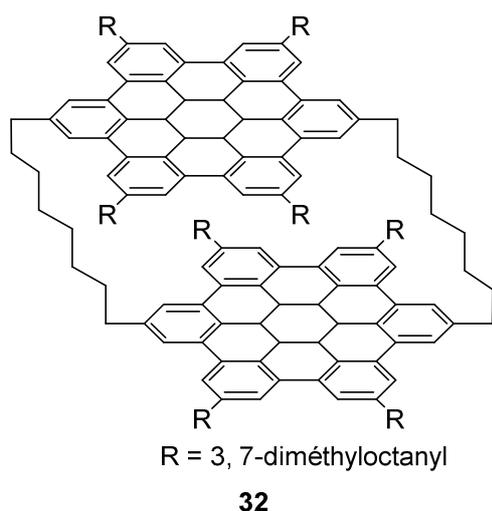


Figure 28 : Image STM à l'interface solution/HOPG exposant un empilement hexagonal (à température ambiante, $V_t = -1.4$ V, $I_t = 50$ pA).¹⁰⁷

Dans le même esprit, Martino et son équipe ont étudié le cyclophane **33** constitué de deux chromophores naphthalène diimide (NDI).¹⁰⁸ Seulement un de ces chromophores NDI (une face) peut être adsorbé sur surfaces d'or Au(111), tandis que l'autre NDI est découplé de la surface métallique. L'image STM enregistrée en conditions ultravide UHV à basse température confirme une organisation face à face des cyclophanes sur la surface avec une face adsorbée et une face découplée de la surface (Figure 29).

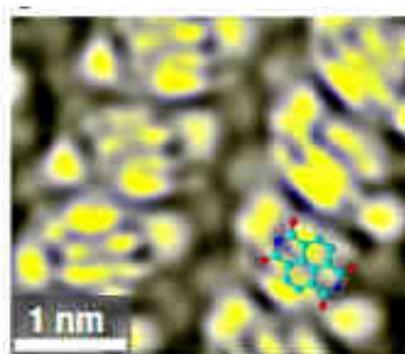
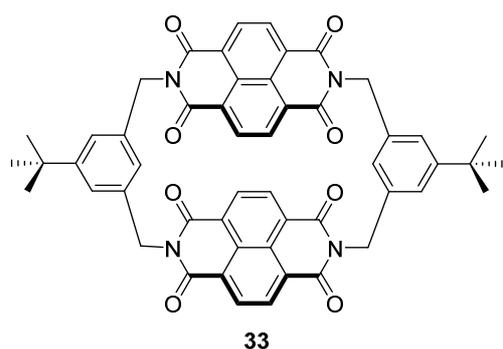


Figure 29 : Cyclophane à deux unités NDI et son image STM sur surface d' Au(111) ($I_t = 50$ pA, $V_t = 1.7$ V).

Dans ces exemples, les deux faces sont exactement les mêmes et les différentes propriétés sont dues uniquement aux molécules et non aux auto-assemblages sur surfaces. Pour pallier à cet inconvénient, Attias et son équipe ont développé des architectures 3D constituées de deux faces différentes liées par un espaceur, nommées « tecton Janus » (Figure 30).¹⁰⁹ Une des faces est appelée « piédestal » (en noir Figure 30) et son adsorption sur une surface de HOPG est contrôlée grâce à de longues chaînes alkyles. L'autre face, la face découplée, permet d'incorporer une fonctionnalité désirée à l'édifice (en bleu Figure 30). L'espaceur entre les deux unités est appelé « pilier ». La construction du tecton Janus est effectuée à l'aide de dérivés du [2,2']paracyclophane qui est alors utilisé comme pilier. Ce pilier est globalement constitué par des clips moléculaires vus précédemment, permettant l'adsorption sur surfaces HOPG.

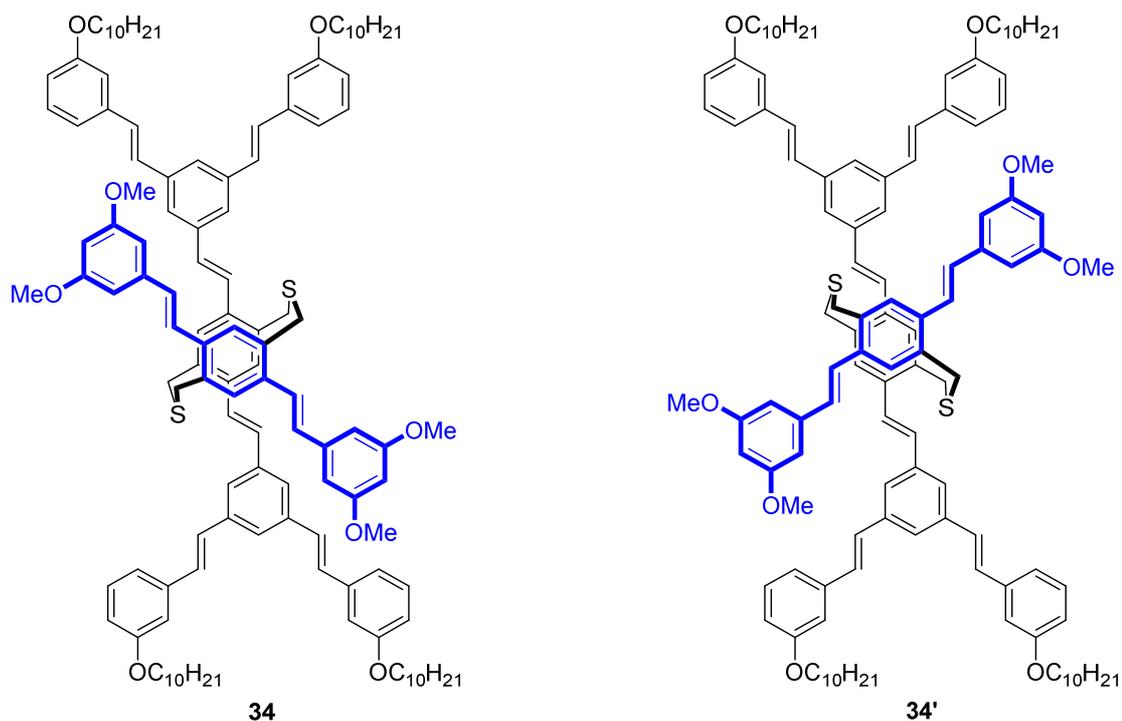


Figure 30 : Exemple d'un tecton Janus.¹⁰⁹

L'image STM de l'auto-assemblage des tectons Janus est obtenue sur une surface de HOPG à l'interface solide/liquide en solution dans le phényloctane (Figure 31b et c).¹⁰⁹ Les deux niveaux du composé de type Janus sont alors distinctement observés. Les unités les plus brillantes correspondent aux quatre bras caractéristiques du niveau inférieur et sont donc attribuées aux systèmes conjugués. Les zones plus sombres, qui alternent avec les zones brillantes, correspondent aux chaînes alkyles. Les zones correspondant aux quatre bras sont partiellement masquées par des ellipsoïdes brillants (Figure 31b et c). De telles caractéristiques ne sont pas visibles avec une image STM du piédestal seul (Figure 31a)¹¹⁰ et sont donc attribuées au niveau supérieur (face bleue). Il est possible d'observer sur surfaces deux orientations différentes dues à la chiralité du système.

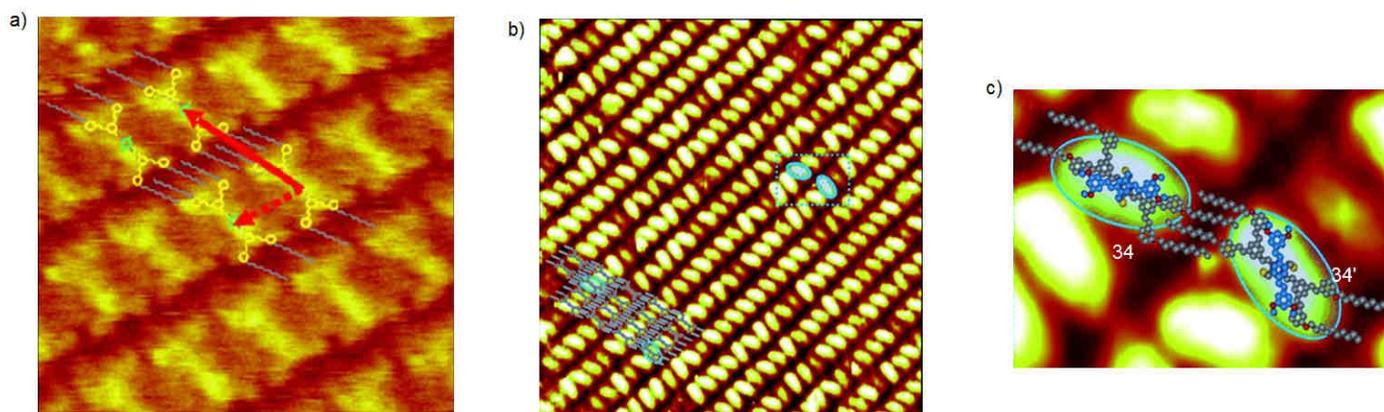


Figure 31 : a) Image STM du piédestal seul à l'interface phényloctane/HOPG, courant de tunnel $I_t = 55$ pA, tension de bias et $V_t = -1,55$ V, taille du scan $12,5$ nm² ; b) Image STM de la molécule **34** et **34'** $V_t = -1,56$ V et $I_t = 27,0$ pA, taille du scan $49,3$ nm² ; zoom de l'image STM de la molécule **34** et **34'**.

La face haute du tecton Janus est modifiable et il est possible de donner des propriétés particulières à l'édifice. Les molécules **34** et **34'** possèdent des propriétés de chromophore. Il est aussi possible de concevoir des architectures portant un ou plusieurs sites de coordination comme le cyclophane **35** (Figure 32).¹¹¹

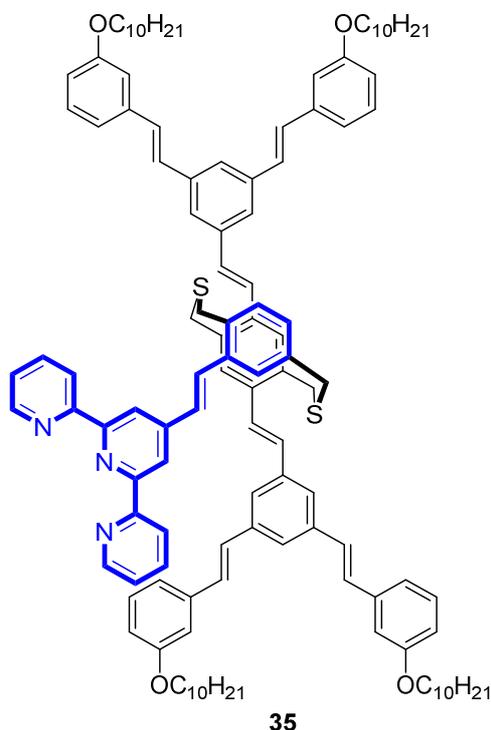


Figure 32 : Tecton Janus avec un site de coordination.¹¹¹

En utilisant cette approche, Attias et son équipe ont conçu le premier auto-assemblage supramoléculaire de fluorophores sur une surface de graphène.¹¹² Pour éviter de piéger la

fluorescence, un tecton 3D est synthétisé avec un groupement PTCDI (3,4,9,10-perylenetétracarboxylic diimide) lié au piédestal (composé **36**, Figure 33). Le piédestal empêche l'adsorption du PTCDI sur le graphène et ainsi supprime le processus d'inactivation de la fluorescence dû à la surface.

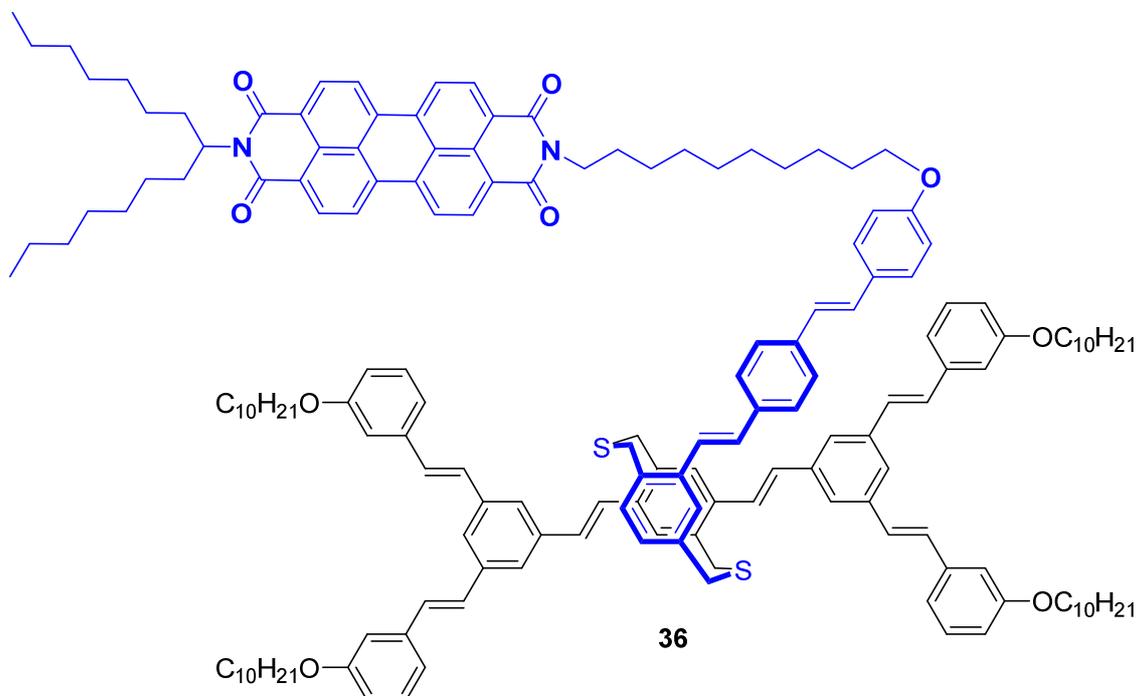


Figure 33 : Premier fluorophore supramoléculaire utilisé en auto-assemblage.¹¹²

III. Commutativité sur surfaces

Bien que la microscopie STM soit utilisée majoritairement comme technique de caractérisation des surfaces, d'autres applications de la STM existent. Il est notamment possible d'utiliser la pointe dans le but de modifier la topographie des échantillons. La STM dispose d'un système de positionnement à la précision atomique qui permet une manipulation très précise à cette échelle. De plus, une fois que la surface est modifiée par la pointe, il est possible de créer une image avec la même pointe, sans changer d'instrument. En 1989, les chercheurs d'IBM ont mis au point un moyen de manipuler les atomes de xénon adsorbés sur une surface de nickel.¹¹³ Ils ont pu écrire « les premières lettres » de l'histoire de la nanotechnologie, en disposant 35 atomes de xénon sur une surface de nickel. Ces 35 atomes dessinant les trois lettres IBM. Ils ont aussi créé en 2013 un court film réalisé par déplacement d'atome de monoxyde de carbone par microscope STM sur surface de cuivre.¹¹⁴

La manipulation de la pointe à l'échelle atomique est aussi très attrayante dans les domaines de la chimie supramoléculaire et de l'électronique moléculaire. Par manipulation STM, il est possible d'agir sur une seule molécule ou de visualiser une modification sur quelques molécules. Ceci est particulièrement intéressant pour les interrupteurs moléculaires, c'est-à-dire des molécules pouvant osciller réversiblement entre plusieurs états selon différents stimuli (redox, lumière, pH,...). En effet, par STM, il est possible de visualiser un changement d'état de molécules sur surface ou alors par exemple modifier à l'aide de la pointe, une seule molécule. Ces modifications déclenchées par divers stimulus peuvent être non sélectives, c'est-à-dire que le changement d'état se fait sur une ou des molécules non choisies par stimulus extérieur à la STM. Ces modifications peuvent aussi être sélectives si la molécule est directement modifiée par la pointe.

III. 1. Induction non sélective sur surfaces

En fixant quatre groupements tert-butyles à un azobenzène (interrupteur photochromique), Comstock et son équipe ont montré une commutation réversible induite par la lumière entre les états trans et cis de la molécule **37** sur une surface d'or Au(111).¹¹⁵ Avant une exposition aux rayons UV, les molécules d'azobenzènes sont réunies sous forme d'une « île » ou « ilot » (Figure 34). Ces molécules sont toutes sous forme trans, état le plus stable. Après une exposition de trois heures sous des rayons UV, l'isomère cis de l'azobenzène (unités brillantes) peut être vu dans l'île. L'efficacité de la commutation reste tout de même inférieure comparée à la commutation classique en solution.

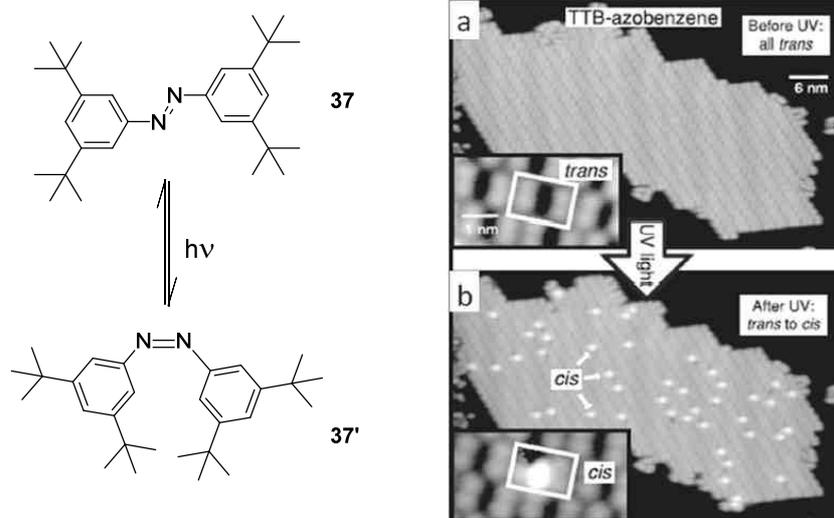


Figure 34 : a) Ilot de molécules de tétra-tert-butyl-azobenzène trans avant l'exposition aux rayons UV ; b) Même ilot après 3 h d'exposition de rayons UV à 375 nm.

En utilisant la même molécule d'azobenzène, Alemani et son équipe ont observé une isomérisation réversible trans/cis induite par un champ électrique (champ électrique induit par STM).¹¹⁶ Les expériences d'isomérisation ont été réalisées en plaçant la pointe de la STM à une hauteur fixe au-dessus d'un îlot moléculaire et en appliquant une tension d'impulsion au centre de l'îlot (Figure 35). Le processus d'isomérisation se produit même à de très grandes distances entre la pointe et l'échantillon (36 Å) où aucun courant dû à l'effet tunnel n'est produit. Toutes ces observations conduisent à la conclusion que l'isomérisation trans/cis est induite par le champ électrique à la jonction STM. Ces expériences montrent que différents stimuli peuvent être utilisés pour adresser la même molécule.

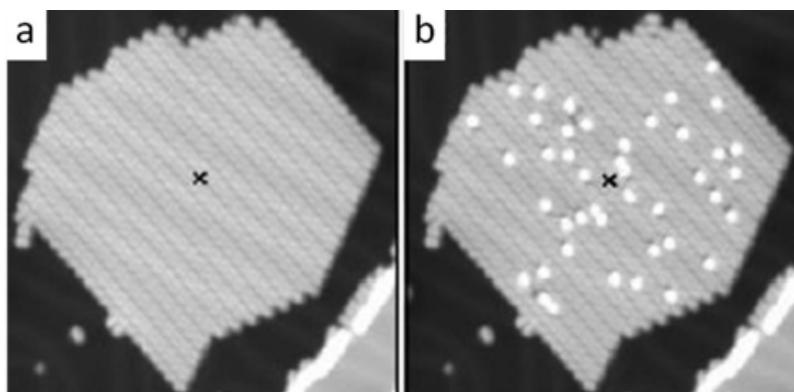


Figure 35 : a) Ilot contenant environ 400 molécules de trans, les impulsions de tensions ((20 s, $V_{\text{pointe}} = 2 \text{ V}$, hauteur de pointe = 6 Å) sont appliquées à la position indiquée par la croix. (b) Image STM après neuf impulsions : 43 molécules trans ont été modifiées en forme cis.

Rabe et son équipe ont conçu un cyclophane (Figure 36) qui peut s'isomériser *in situ* sur surface de HOPG par induction à une lumière.¹¹⁷ La conversion se fait *in situ* à l'interface solide/liquide. Sur les images STM, des cyclophanes à l'interface solide/liquide, les systèmes conjugués observés sont des ellipsoïdes pour l'isomère **38 Z,Z** (Figure 36a) et deviennent circulaires après irradiation pour l'isomère **38 E,E** (Figure 36b). Les paramètres a et b sont légèrement modifiées quand il y a photo-isomérisation. Le processus est réversible, pour passer du **38 Z,Z** en **38 E,E**, il faut irradier l'échantillon à une autre longueur d'onde.

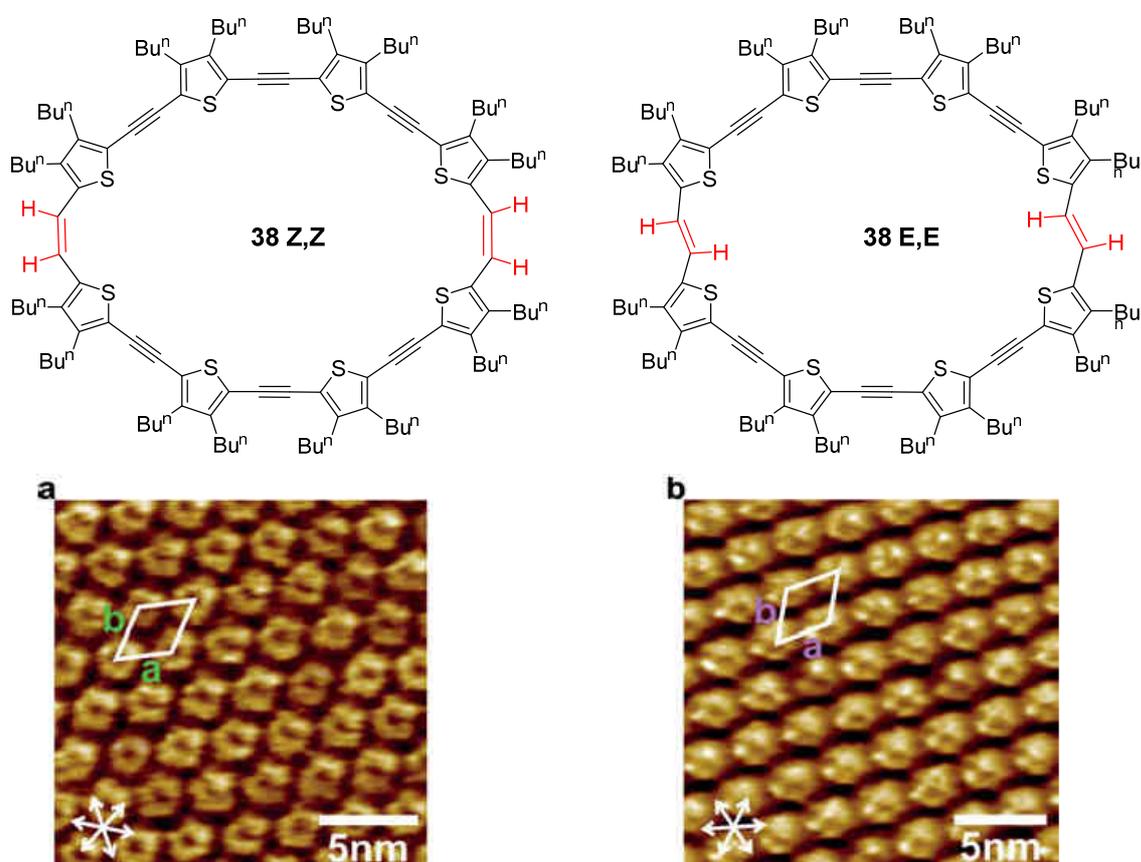


Figure 36 : Images STM a) **38 Z,Z** : $a = (2,81 \pm 0,04)$ nm, $b = (2,78 \pm 0,03)$ nm ($V_t = -1.14$ V et $I_t = 95$ pA) ; b) $a = (2,92 \pm 0,03)$ nm $b = (2,89 \pm 0,02)$ nm ($V_t = -0.77$ V et $I_t = 100$ pA).

Une autre façon de modifier une molécule sur surface est d'utiliser un stimulus chimique. Strozecka et son équipe ont synthétisé la phtalocyanine de manganèse **39** qui a été ensuite déposée sur surface de bismuth Bi(110) (Figure 37a).¹¹⁸ Après exposition à du monoxyde de carbone gazeux, plusieurs molécules présentes des hauteurs plus grandes (Figure 37b). Il s'agit alors de la phtalocyanine de manganèse **40** liée à un seul CO (CO se

coordine directement au Mn). Cette modification est réversible et peut être contrôlée par élimination sélective des molécules de CO à l'aide de la pointe STM.

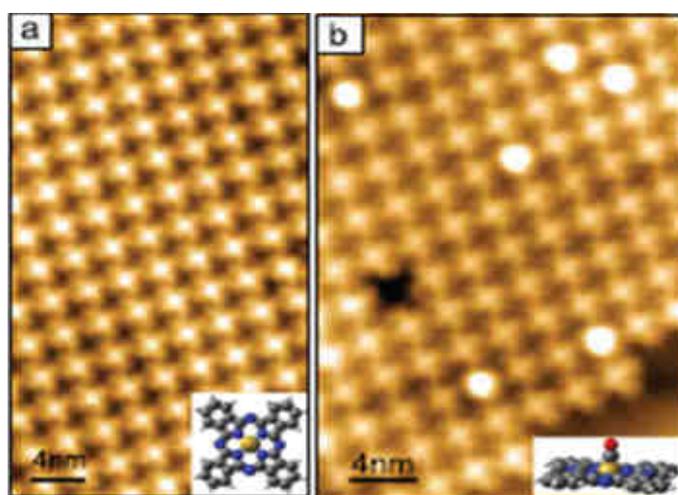
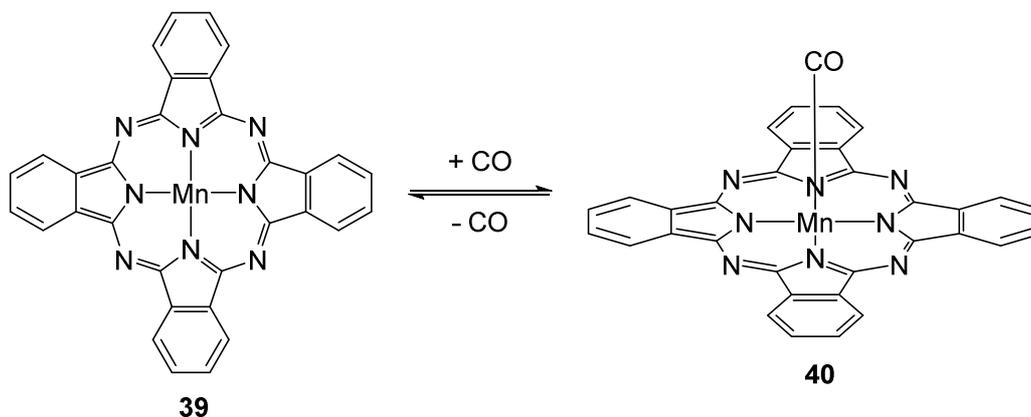


Figure 37 : a) Image STM d'un îlot MnPc hautement ordonné (5K, $V_t = 0,25$ V, $I_t = 0,2$ nA). b) MnPc après exposition au CO (5K, $V_t = 0,18$ V, $I_t = 0,2$ nA).

Les systèmes mentionnés précédemment ne peuvent pas agir sur une seule molécule de manière sélective. Dans le paragraphe suivant, des systèmes où la commutation est sélective par une pointe STM sont présentés.

III. 2. Commutation sélective sur molécule unique par STM

La STM offre la possibilité fascinante d'agir sélectivement sur une seule molécule. La manipulation à l'échelle moléculaire peut impliquer un changement contrôlé de la position des objets, une commutation entre différents états ou différentes conformations, une

commutation de structures électroniques et chimiques, ou même une commutation par le biais de réactions chimiques. Les interactions pointe-molécule qui peuvent être utilisées de manière contrôlée pour manipuler des molécules simples sont : le champ électrique au niveau de la jonction pointe-échantillon, des électrons issus de l'effet tunnel ou des forces d'interaction pointe-molécule.

Huang et son équipe ont étudié une molécule de phtalocyanine de chloroaluminium (CIAIPc).¹¹⁹ Cette molécule peut subir des changements conformationnels sur une surface de HOPG par le biais d'une commutation dipolaire réversible. La molécule non plane peut adopter deux configurations distinctes sur le graphite, à savoir Cl-up (le chlore est en haut) et Cl-down (le chlore est en bas) (Figure 38a).

Lorsque les molécules de CIAIPc sont adsorbées sur la surface de graphite (HOPG), elles s'alignent spontanément dans la configuration de Cl-up, formant une structure très ordonnée, très compacte et stabilisée par des interactions π - π entre la surface et les molécules (Figure 38b). Chaque molécule apparaît sous la forme de quatre lobes entourant une protubérance centrale correspondant à la configuration Cl-up (Figure 38c). La commutation d'une molécule unique peut être réalisée sur surface en positionnant la pointe de la STM au-dessus d'une molécule. Ensuite, une impulsion de tension est appliquée sur la molécule ciblée.

Une lettre « N » est écrite dans le réseau à 5 K, en appliquant une série d'impulsions de tension positive de +4,5 V pendant 2 ms. Les molécules marquées par les croix vertes sont commutées de la configuration Cl-up à la configuration Cl-down après pulsation (Figure 38d-f). Les lettres « U » et « H » sont écrites séquentiellement selon le même processus (Figure 38g - i). Une commutation réversible de la configuration Cl-down à la configuration Cl-up est réalisée avec une tension de polarisation négative. Lorsque la molécule Cl-down désignée par la croix rouge (Figure 38h) subit une impulsion de tension négative de 3 V pendant 2 ms, elle revient à la configuration Cl-up (Figure 38i flèches rouges).

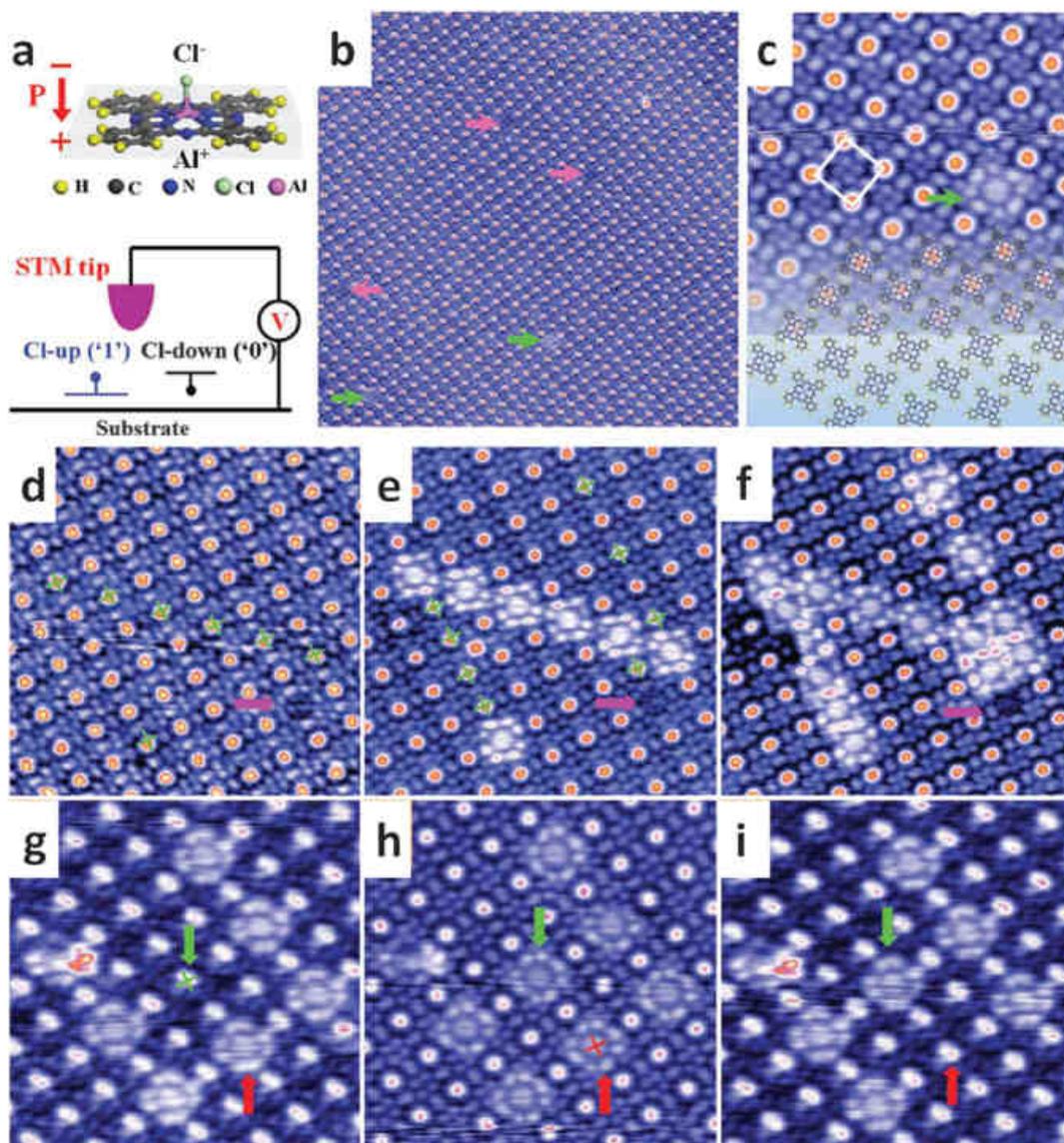


Figure 38 : a) Un schéma montrant la structure de la molécule CIAIPc ; b) Image STM à grande échelle qui montre la formation de monocouche de CIAIPc dans la configuration Cl-up ; c) Image STM résolue ($V_{\text{tip}} = 2.0 \text{ V}$; $10 \times 10 \text{ nm}^2$; 77 K) ; d-f) Une lettre N a été « écrite » en appliquant une série d'impulsion de tension ($V_{\text{tip}} = 2.2 \text{ V}$; $12 \times 12 \text{ nm}^2$; 5 K) ; g-i) Images démontrant la transformation d'une lettre U en H ($V_{\text{tip}} = 2.5 \text{ V}$; $10 \times 10 \text{ nm}^2$; 5 K) ; les croix vertes désignent les molécules qui sont ciblées par des impulsions de tensions positives (+4.5 mV pendant 2 ms) ; les croix rouges indiquent des impulsions de tensions négatives (-3 V pendant 2 ms).

Gauthier et son équipe ont décrit un interrupteur moléculaire redox qui peut changer d'état redox sur surface par la pointe de la STM.¹²⁰ L'interrupteur est un complexe de cuivre : le bis-dibenzoylméthanato de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$. Le cuivre peut être réduit et passe d'un état d'oxydation de II à I pour donner le complexe $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]^{-1}$. À l'état oxydé, le complexe possède une géométrie plan-carré alors qu'à l'état réduit le complexe chargé négativement est tétraédrique (Figure 39).

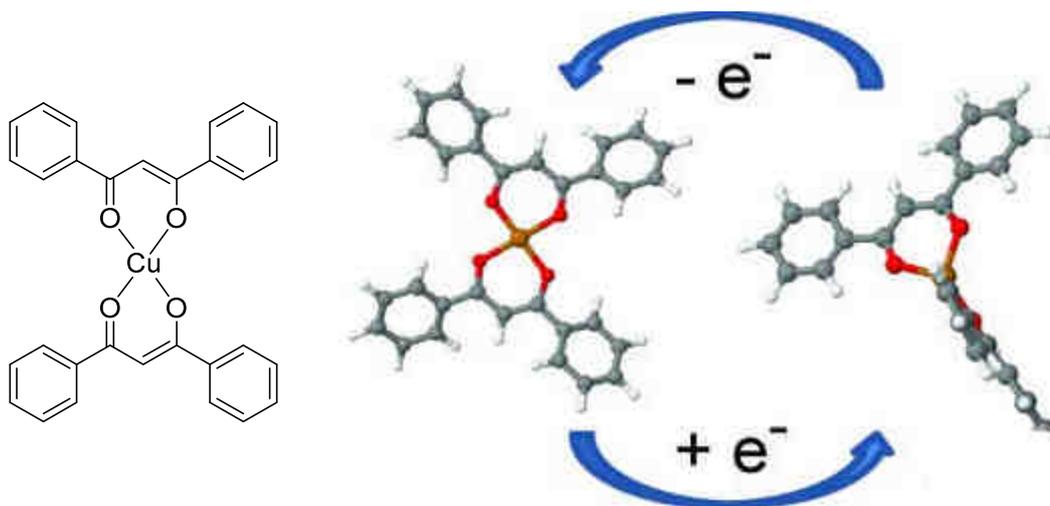


Figure 39 : Commutation du bis-dibenzoylmethanato de cuivre entre le complexe plan-carré neutre $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ et le complexe tétraédrique chargé négativement $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]^{-1}$.

L'image STM d'une molécule de $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ adsorbée sur une bicouche de NaCl sur Cu(111) présente quatre lobes brillants disposés dans une configuration presque carrée (Figure 40). Il est suggéré que ces lobes correspondent aux ligands.

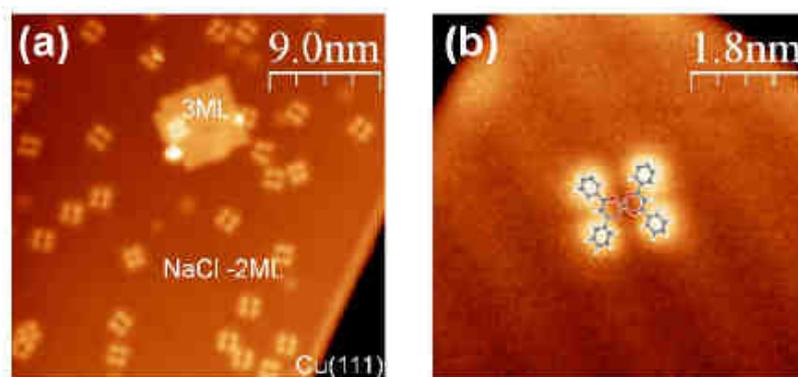


Figure 40 : Images STM de $[\text{Cu}(\text{dbm})_2]$ sur une bicouche de NaCl sur Cu(111) à 5 K. a) courant de tunnel $I_t = 1 \text{ pA}$, tension de bias $V_t = 1 \text{ V}$. (b) $I_t = 700 \text{ fA}$, $V_t = 1,2 \text{ V}$.¹²⁰

L'application d'une tension de +2 V sur la pointe STM au-dessus du centre d'une molécule à plan carré modifie sa géométrie (Figure 41b et c). Cette molécule passe d'une géométrie plan carré à une géométrie tétraédrique 3D avec une augmentation de hauteur de 100 pm. L'application d'une tension de -2 V au-dessus de cette même molécule a rétabli la

géométrie plan-carré initiale (Figure 41d et e) démontrant ainsi la complète réversibilité du processus.

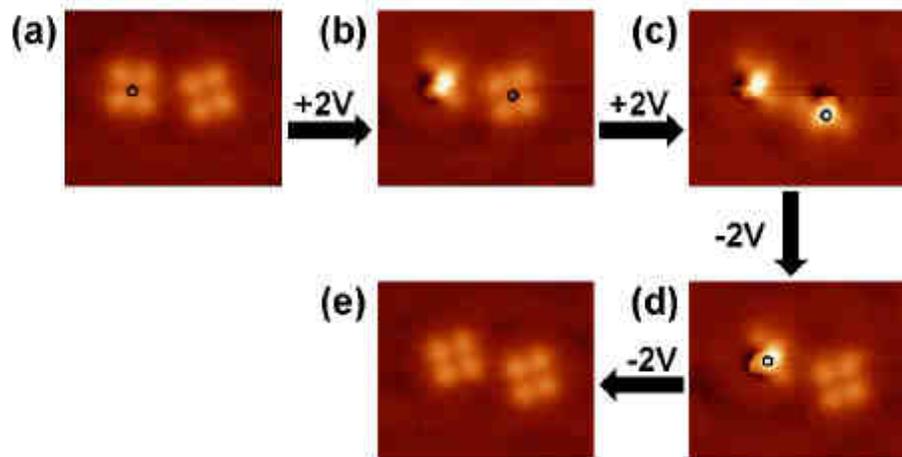


Figure 41 : Séquence d'images STM montrant la commutation réversible de deux molécules. La position de la pointe au-dessus de la molécule lors de l'application de la tension de polarisation est marquée par un cercle noir.¹²⁰

Les commutations ont été détectées lors de l'application de la tension, car des courants dus à l'effet tunnel apparaissent brusquement. Dans les conditions expérimentales, les temps de commutation sont alors de seulement quelques centaines de millisecondes. Une commutation spontanée n'est pas détectée dans un intervalle de temps de plusieurs heures démontrant la stabilité des deux espèces. De plus, il a été impossible d'induire des commutations similaires sur ces molécules directement adsorbées sur Cu(111). Cette observation montre que le NaCl joue un rôle important dans le mécanisme de commutation, soit par ses propriétés d'adsorption spécifiques, soit par un effet de découplage électronique des molécules adsorbées par rapport au substrat métallique.

Il existe d'autres types d'interrupteurs moléculaires pouvant être modifiés sur une seule molécule par STM avec d'autres stimuli. Liljeroth et son équipe ont conçu un système (molécule de naphthalocyanine) pouvant tautomériser par échange d'hydrogène sur surface.¹²¹

Tous ces exemples illustrent parfaitement la commutativité d'interrupteurs moléculaires sur surfaces à l'échelle de la molécule. L'utilisation de la pointe STM permet d'agir sur une molécule électro-stimulable en modifiant son état d'oxydation.

IV. Projet de thèse

En bilan de cette introduction, trois points essentiels peuvent être soulignés. D'abord, des bis-viologènes cycliques flexibles peuvent générer un mouvement moléculaire induit par un changement d'état redox. Ce mouvement entraîne une modification de la distance entre les deux unités viologènes permettant d'obtenir deux états : une forme contractée et une forme étendue. Ensuite, des cyclophanes à deux faces sont adéquats pour concevoir des auto-assemblages sur surfaces. Une des faces est fonctionnalisée pour permettre une bonne interaction avec la surface, alors que l'autre face est la partie fonctionnelle. Enfin des interrupteurs moléculaires peuvent commuter sur surfaces selon plusieurs stimuli, notamment par une tension appliquée sur la pointe STM.

Le but de ce projet est de concevoir des bis-viologènes cycliques dissymétriques avec deux unités viologènes différentes (deux faces différentes) (Figure 42) puis de les déposer sur surfaces conductrices (HOPG). Étant substituées différemment, les unités viologènes ont alors des potentiels redox distincts. Il sera donc éventuellement possible de réduire une seule unité viologène. Les cyclophanes bis-viologènes dissymétriques pourront exister dans plusieurs états : un état tétracationique, un état radical-tricationique et un état diradical-dicationique pouvant former des π -dimères. Ces états sont interchangeableables et possèdent des propriétés magnétiques, conductrices et optiques différentes, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces molécules dans des dispositifs de stockage d'information avec lecture par le biais d'AFM conducteur (c-AFM). L'AFM conducteur appelé aussi AFM à détection de courant permet de mesurer simultanément la topographie et le courant électrique au point de contact de la pointe entre la surface et l'échantillon.

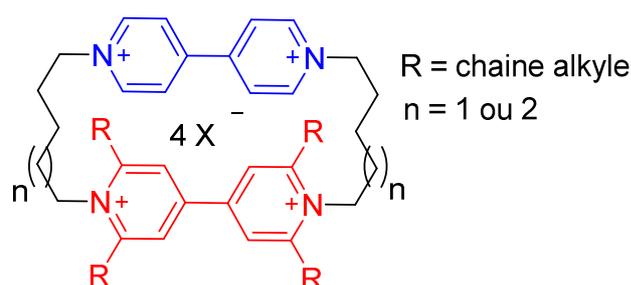


Figure 42 : Bis-viologènes cycliques dissymétriques désirés.

Les espaceurs des cyclophanes ciblés ont été choisis en fonction de la capacité de leurs homologues symétriques à π -dimériser en solution (paragraphes I. 2. c). Une unité de viologène sera équipée de chaînes latérales alkyle pour induire une organisation sur surface HOPG et la deuxième unité de viologène sera capable de se rapprocher ou de s'éloigner lors d'une réduction ou d'une oxydation.

Stocker des charges sur une unité cyclophane pourra être effectué par deux changements physiques distincts en fonction de l'état redox de la molécule. À l'état 3^{+} , un état de valence mixte contracté de type π -mère (association d'un radical chargé avec son homologue neutre) devrait être produit, alors qu'à l'état 2^{+} , un π -dimère contracté devrait être formé et détecté par STM et c-AFM. En raison de leurs structures électroniques différentes, chaque état redox présente un comportement conducteur distinct et devrait donner des réponses différentes dans les études STM ou c-AFM. Il pourrait être possible de commuter directement la molécule sur surface (Figure 43).

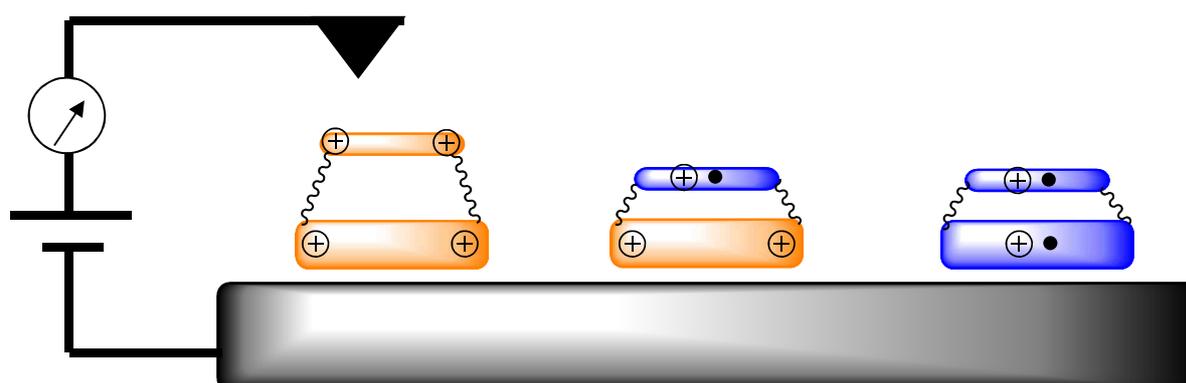


Figure 43 : Différents états de cyclophane bis-viologènes sur surfaces.

La conception et synthèses des cyclophanes ciblés seront présentées dans le chapitre 2. Une autre manière d'obtenir des cyclophanes dissymétriques est de remplacer une unité viologène par une unité diazapyrénium qui possède des propriétés similaires aux viologènes. Les résultats obtenus pour des cyclophanes diazapyrénium-viologènes seront décrits dans le chapitre 3.

CHAPITRE 2 : Cyclophanes bis-viologènes

I. Introduction

Dans ce travail, une unité viologène du cyclophane sera équipée avec de longues chaînes alkyles permettant des interactions avec une surface d'HOPG. La seconde unité viologène pourra s'étendre ou se contracter par π -mérisation ou π -dimérisation grâce aux espaceurs flexibles (Figure 44). Ces composés seront déposés sur surfaces conductrices de HOPG et la dispersion des éléments électro-adressables devrait permettre d'observer les réponses de molécules uniques.

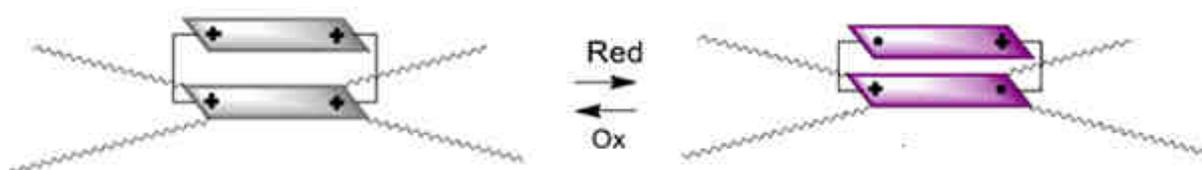


Figure 44 : Principe d'induction redox pour un cyclophane isolé. Le cas intermédiaire dans lequel un π -mère (2^+)/($^{+*}$) est formé n'est pas représenté.

Les travaux de thèse de Mathilde Berville, précédente doctorante du laboratoire, ont montrés que des substituants électroattracteurs en position 2, 2', 6 et 6' d'une 4,4'-bipyridine diminuent le caractère nucléophile des azotes. La quaternisation est alors difficile mais possible. En effet, le viologène **41** comportant quatre esters en positions 2, 2', 6 et 6' a pu être synthétisé (Figure 45). Le radical cation du tétraester viologène **41** s'est révélé être d'une grande stabilité même à l'air.¹²² Son étude, complétée dans le cadre de ce travail, est présentée en annexe de ce manuscrit. Malheureusement les approches synthétiques faisant appel au composé **41** et consistant à introduire des éthers benzyliques en positions 2, 2', 6 et 6' se sont toutes révélées infructueuses en raison d'une instabilité des méthyl-pyridiniums obtenus. La présence de substituants en positions 3 et 5 des 4,4'-bipyridines risquerait d'induire une perte de planéité et par conséquent, pour conserver la planéité et une bonne

interaction avec la surface, des longues chaînes alkyles seront introduites en positions 2, 2', 6 et 6'.

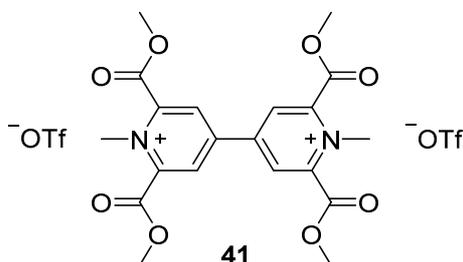


Figure 45 : Tétraeester viologène synthétisé.

L'approche synthétique la plus adaptée pour un cyclophane dissymétrique a été déterminée en s'appuyant sur des résultats obtenus précédemment au laboratoire.^{96,97} La voie de synthèse envisagée se concentre sur l'obtention d'une bipyridine substituée par de longues chaînes alkyles (en rouge Figure 46), la cyclisation devant s'effectuer en dernière étape. La synthèse de viologènes simples implique le plus souvent la quaternisation des azotes en dernières étapes du fait de l'instabilité des viologènes vis-à-vis des nucléophiles¹²³ et des bases.^{124,125} Dans notre analyse rétrosynthétique, la quaternisation s'effectuerait donc après l'introduction des chaînes sur la bipyridine. Du point de vue stratégique, la bipyridine substituée en positions 2, 2', 6, 6' devra être obtenue par homocouplage de la pyridine substituée en position 2 et 6 par des chaînes alkyles et en position 4 par un chlore. Les chaînes alkyles seront insérées sur la pyridine plutôt que la bipyridine, car la fonctionnalisation de cette dernière exigerait quatre réactions simultanées, conduisant à des mélanges complexes. La pyridine **42** substituée en position 4 par un chlore et en positions 2 et 6 par des hydroxyméthyle est un intermédiaire nécessaire pour obtenir la pyridine substituée par de longues chaînes alkyles.

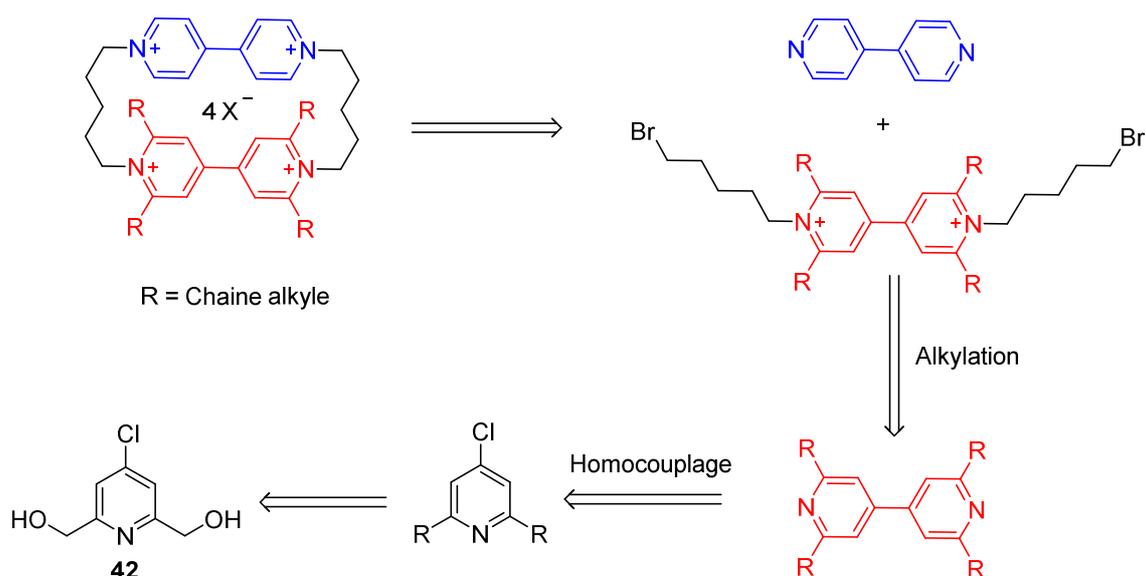


Figure 46 : Rétrosynthèse des cyclophanes envisagée.

II. Synthèse de bipyridines substituées en positions 2, 2', 6, 6'

II. 1. Synthèse de pyridines substituées en positions 2 et 6

La pyridine **42** est obtenue en quatre étapes à partir de produits commerciaux peu onéreux (Schéma 1). D'abord, l'acide chélidonique est obtenu avec 77% de rendement par réaction de condensation de Claisen de l'oxalate de diéthyle et l'acétone en présence d'éthanoate de sodium, suivie d'une hydrolyse acide de l'intermédiaire, de réarrangements, et de décarboxylation en présence d'acide chlorhydrique.¹²⁶ L'acide chélidamique est isolé presque quantitativement après condensation d'ammoniaque sur l'acide chélidonique.¹²⁷ L'acide chélidamique réagit ensuite avec du trichlorure de phosphoryle. Cette étape permet de chlorer la position 4 de la pyridine et impose la formation de chlorure d'acyle en positions 2 et 6. L'hydrolyse avec du méthanol donne la pyridine diester chlorée **43** en une étape avec 84% de rendement.¹²⁸ Ces trois étapes peuvent être effectuées sur des grandes quantités, à l'échelle de la cinquantaine de grammes. C'est un avantage majeur pour obtenir des quantités importantes de produits de départ pour la mise au point des étapes suivantes. Les

groupements esters de la pyridine **43** sont réduits en alcool par du borohydrure de sodium pour donner la pyridine **42**.¹²⁹ Cette pyridine **42** est plus soluble dans l'eau que dans des solvants organiques et sa purification nécessite une extraction liquide-liquide continue. La pyridine **42** est ensuite isolée avec un rendement de 80% après recristallisation.

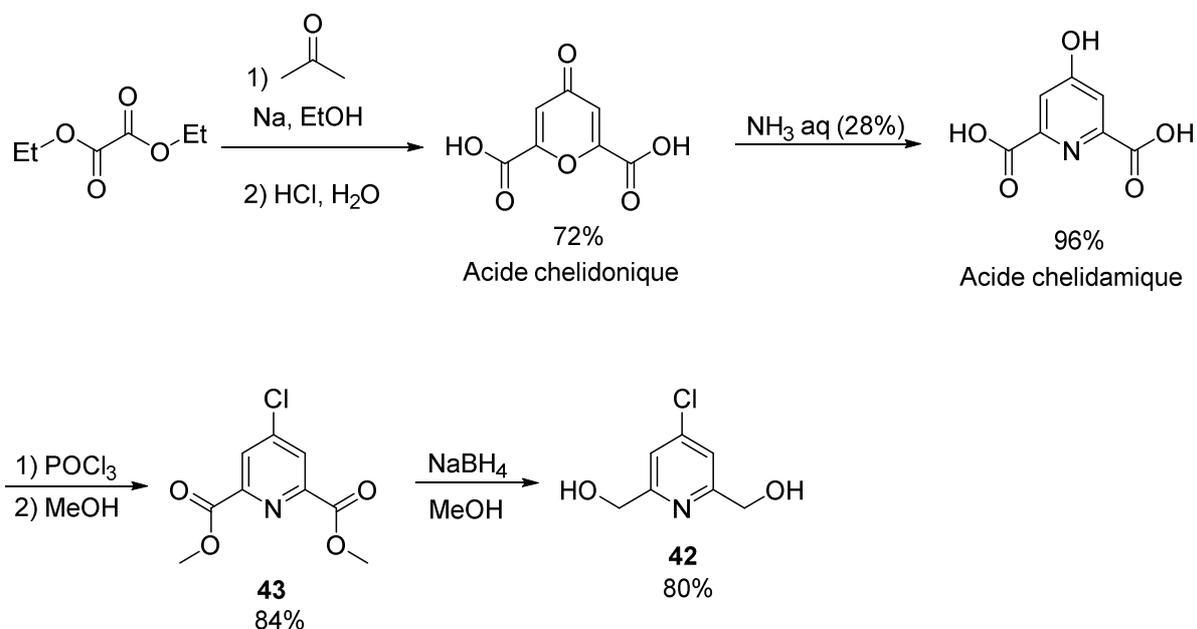


Schéma 1 : Synthèse de la (4-chloropyridine-2,6-diyl)dihydroxyméthyle.

À partir de la pyridine **42**, deux possibilités de synthèses ont été envisagées pour fonctionnaliser la pyridine par des chaînes alkyles. La première a été de convertir les fonctions alcools en brome puis d'effectuer une substitution nucléophile avec un organomagnésien sur le composé bromé. La seconde méthode est d'oxyder la pyridine **42** en dialdéhyde puis d'effectuer une réaction de Wittig pour obtenir la formation d'une liaison carbone-carbone.

II. 1. a. Fonctionnalisation par substitution nucléophile

Pour la synthèse par substitution nucléophile, les alcools benzyliques de la pyridine **42** ont été transformés en brome par action d'acide bromhydrique concentré à reflux (Schéma 2). Le pyridinium formé est converti en pyridine **44** par ajout d'une base au milieu réactionnel

après avoir éliminé l'excès d'acide bromhydrique. Le rendement obtenu n'est que de 50%. Des études de RMN du proton et de spectrométrie de masse ont montré la présence en faible quantité d'un sous-produit **44'**, issu de la substitution du chlore en position 4 par un brome. Plusieurs essais de purifications par colonne chromatographique ont été inefficaces et les composés **44** et **44'** inséparables, ont été utilisés en mélange.

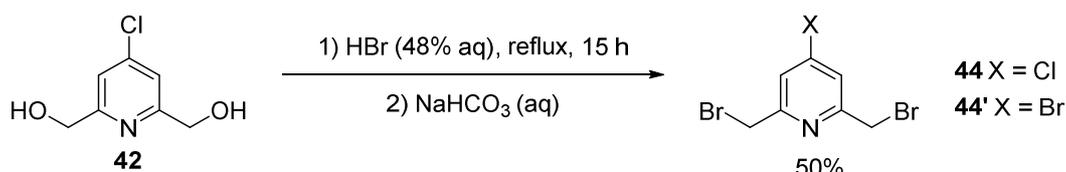


Schéma 2 : Bromation de la pyridine 42.

La substitution nucléophile par un organomagnésien est effectuée sur le mélange **44** et **44'**. Pour valider puis optimiser la réaction, l'organomagnésien issu du *n*-bromobutyle a été utilisé dans un premier temps (Schéma 3). Du 1-bromobutane a été ajouté sur des copeaux de magnésium dans du THF pour former *in situ* l'organomagnésien. Le mélange **44** et **44'** a ensuite été additionné sur la solution d'organomagnésien. Après un traitement aqueux, cinq produits ont été formés. Plusieurs colonnes chromatographiques ont été réalisées pour séparer ces produits. Ces séparations ont alors été très laborieuses et assez inefficaces. Il a tout de même été possible d'isoler le mélange **45** + **45'** avec un faible rendement de 3%.

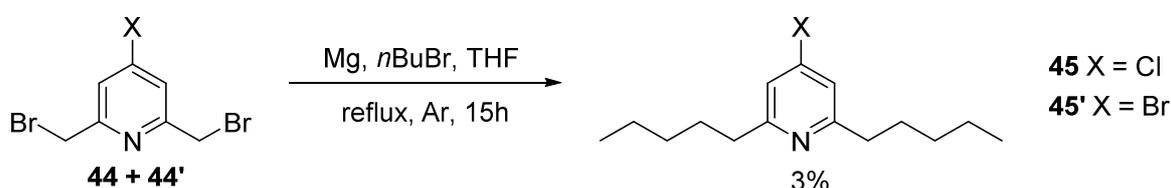


Schéma 3 : Substitution nucléophile par un organomagnésien.

Afin d'augmenter le rendement et obtenir des mélanges moins complexes, jusqu'à 20 équivalents d'organomagnésien ont été utilisés. Aucune différence majeure n'a été observée.

Les cinq mêmes produits difficilement séparables ont été obtenus. Au vu des résultats laborieux et insatisfaisants, cette approche a été abandonnée.

II. 1. b. Fonctionnalisation par réaction de Wittig

La seconde approche envisagée a été la fonctionnalisation par réaction de Wittig. Une réaction de Wittig est une réaction entre un aldéhyde (ou cétone) et une ylure de phosphore pour former un alcène.¹³⁰ C'est une réaction très utilisée, car elle permet la formation de liaison carbone-carbone entre deux composés.

D'abord, le diol **42** devait préalablement être oxydé en dialdéhyde. Plusieurs méthodes décrites ont été testées (Schéma 4), notamment d'une oxydation de Swern (Voie A) déjà publiée dans la littérature.¹³¹ Malheureusement, les résultats publiés n'ont pas pu être reproduits et le rendement obtenu a seulement été de 14%.

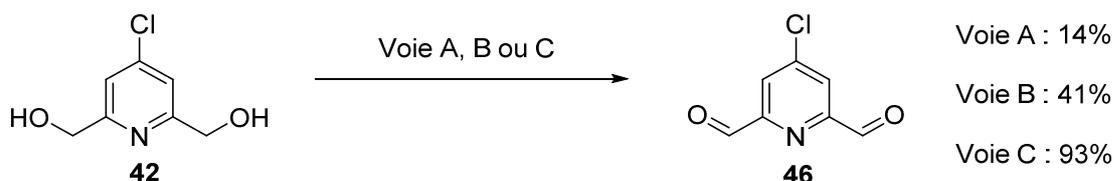


Schéma 4 : Oxydation de la pyridine **42** en dialdéhyde **46**. Voie A : DMSO, chlorure d'oxalyle, Et₃N, CH₂Cl₂, -60 °C, Ar. Voie B : PDC, CH₂Cl₂, 25 °C, Ar. Voie C : SeO₂, dioxane, reflux, Ar.

Afin de trouver un moyen plus efficace pour oxyder les alcools benzyliques de la pyridine **42** en dialdéhyde, une oxydation classique par le réactif PDC (voie B) a été effectuée avec un rendement de 41%. Bien que ce soit un meilleur résultat que celui issu de l'oxydation de Swern, des améliorations ont été recherchées. La troisième méthode utilisée (voie C) a été l'oxydation par dioxyde de sélénium, inspiré des conditions publiées par l'équipe de Lüning.¹³² Cette réaction a été effectuée dans le dioxane à reflux. Le dioxyde de sélénium permet d'arrêter l'oxydation à l'aldéhyde. L'excellent rendement montre alors que l'oxydation au sélénium est la méthode de choix pour convertir la pyridine **42** en dialdéhyde **46**.

Les ylures de phosphores nécessaires pour une réaction de Wittig sont obtenus en déprotonant un sel de phosphonium par action d'une base. Les sels de phosphonium sont

formés par substitution nucléophile de la triphenylphosphine sur un dérivé halogéné. Le 1-bromododécane a été utilisé comme dérivé halogéné pour former le sel de phosphonium, pour permettre aux molécules suivantes de posséder des chaînes assez longues pour interagir avec la surface d'HOPG. Le sel de phosphonium **47** a été obtenu dans les conditions classiques, c'est-à-dire dans le toluène à reflux avec un rendement de 68% à l'échelle d'une vingtaine de grammes (Schéma 5).

Pour l'étape suivante, le choix de la base dépend de la stabilité de l'ylure de phosphore. L'ylure issu du sel de phosphonium **47** ne possède pas de substituant stabilisant et est donc instable. Par conséquent, la base à utiliser doit être forte et la réaction doit être effectuée à basse température. L'ylure a été formé *in situ* en déprotonant le sel de phosphonium **47** par du *n*BuLi à -78 °C. Le solvant utilisé est le THF qui est un solvant classique pour les réactions de Wittig à basse température. Le dialdéhyde **46**, dissout dans du THF, est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel comportant l'ylure.

Après purification, un mélange d'alcènes **48** a été obtenu avec un bon rendement (Schéma 5). La formation de trois diastéréoisomères différents, qui correspondent aux trois combinaisons possibles (ZZ, EE et ZE), a été constatée. Dans ce cas, la sélectivité Z et E n'a ni été optimisée ni étudiée, car les alcènes **48** vont être réduits en alcanes par la suite.

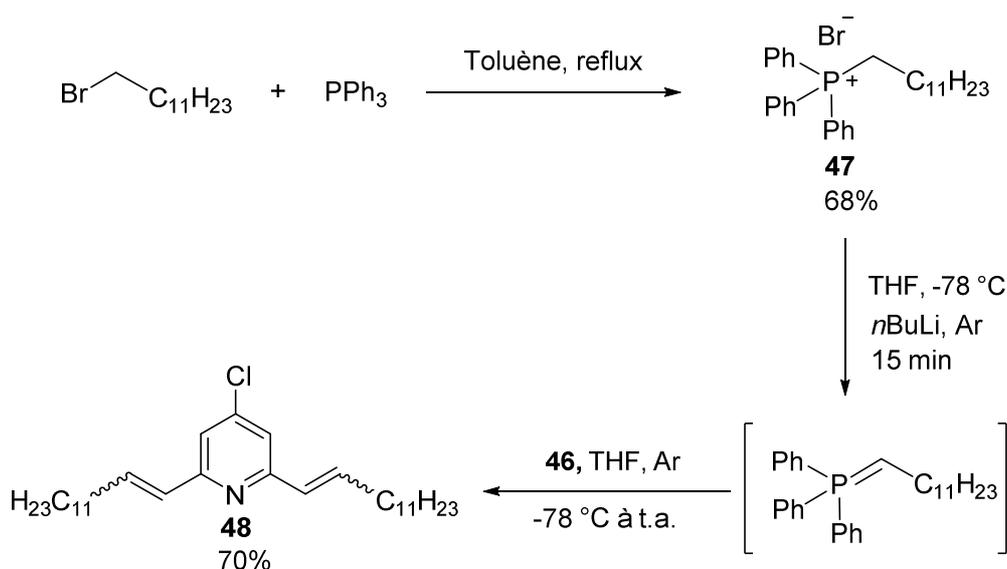


Schéma 5 : Synthèse du sel de phosphonium **47**, de l'ylure correspondante puis de la pyridine **48**.

Cette réduction par hydrogénation catalysée par palladium sur charbon a été essayée dans deux solvants (Schéma 6). Dans le THF anhydre aucune réaction n'a été observée par CCM après trois jours. En remplaçant le THF par de l'éthanol, un nouveau produit a été formé après deux jours, le temps de finir la réaction. Une analyse RMN du proton du produit isolé montre qu'il ne correspond pas à la pyridine **49** attendue, mais à la dialkyle-pyridine **50** sans chlore en position 4.

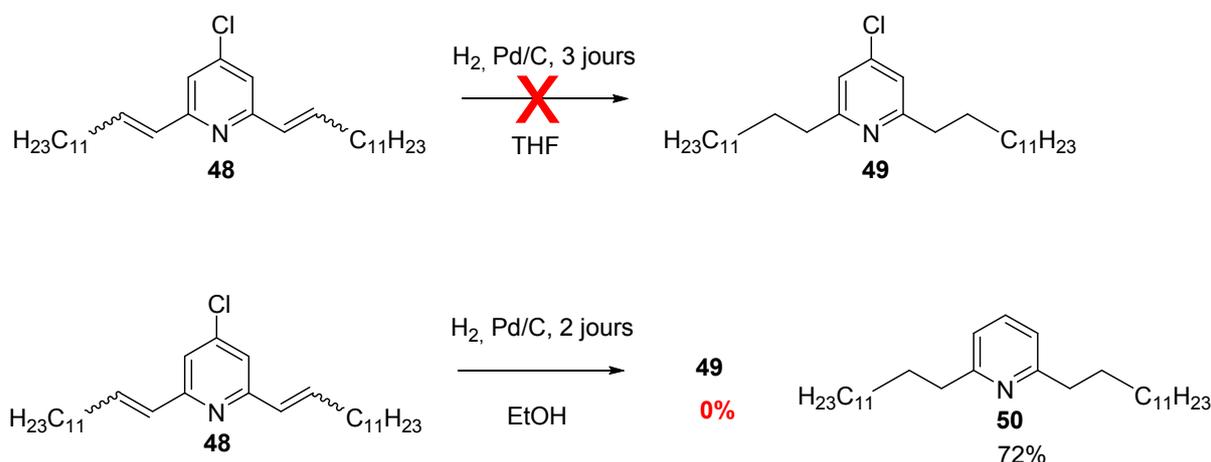


Schéma 6 : Tentatives d'hydrogénation catalysée par Pd/C.

II. 2. Couplages de pyridines substituées en position 2 et 6

Le chlore en position 4 de la pyridine est indispensable pour effectuer une réaction de couplage. Par conséquent la molécule **50** est inutilisable pour la suite de la synthèse. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'effectuer la réaction de couplage avant la réaction d'hydrogénation. L'homocouplage a donc été réalisé sur le mélange de diastéréoisomères d'alcènes **48**. L'homocouplage a été effectué par à l'aide d'un complexe de nickel. Les conditions d'homocouplage ont été identiques à celles précédemment utilisées au laboratoire (Schéma 7),¹²² elles-mêmes inspirés des travaux de Oda.¹³³ Le complexe de chlorure bis(triphénylphosphine) nickel(II) a été formé par réaction de triphénylphosphine sur de chlorure de nickel(II) hexahydraté en milieu acide avant d'être utilisé.^{134,135} Le zinc réduit et active ce complexe en nickel(0). Ce nickel(0) permet ensuite l'homocouplage de la chloropyridine en bipyridine dans le DMF. Dans ces conditions, un mélange de diastéréoisomères **51** a été obtenu. Ce mélange est très complexe et comporte tous les diastéréoisomères possibles, ce qui rend sa caractérisation difficile.

L'hydrogénation a été ensuite effectuée sur le mélange **51** pour donner la bipyridine **52** uniquement. L'hydrogénation catalysée par du palladium sur charbon a été réalisée dans un mélange éthanol/cyclohexane (Schéma 7). Le rendement obtenu sur les deux étapes est relativement bon et permet de valider cette méthode.

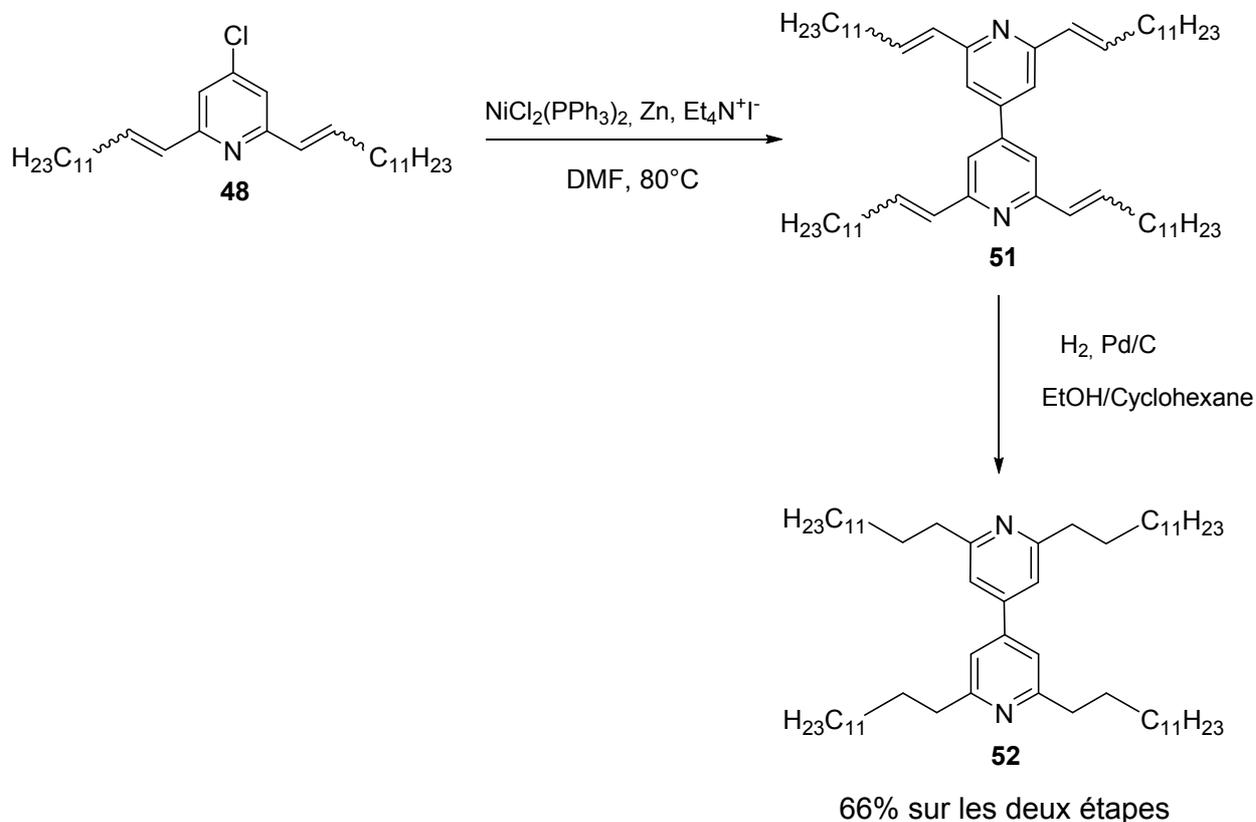


Schéma 7 : Synthèse de la tétraalkylbipyridine **52**.

II. 3. Organisation de la tétraalkyle-4,4'-bipyridine à l'interface liquide/solide

Les expériences de STM ont été réalisées par Can Wang et le Dr. Artur Ciesielski, du laboratoire de Nanochimie de l'ISIS dirigé par le Professeur Paolo Samori. L'auto-organisation de la bipyridine **52** a été étudiée *in situ* par STM à l'interface liquide/solide sur HOPG afin de vérifier si elle possède des interactions adéquates avec cette surface en prévision de l'adsorption de cyclophanes de viologènes. L'image STM de la bipyridine **52** adsorbée (Figure 47a) montre que la monocouche se compose d'une structure bidimensionnelle sur la surface de HOPG. Les zones claires sont attribuées au cœur de la molécule (bipyridine), tandis que les

zones sombres représentent l'auto-assemblage des chaînes alkyles. Le réseau 2D est constitué de molécules étendues à plat sur la surface d'HOPG. L'interdigitation des chaînes alkyles contrôle l'auto-organisation des molécules entre-elles (Figure 47b). L'étude STM de la bipyridine **52** nous permet donc de déduire qu'il y a des interactions suffisantes entre le composé **52** et la surface de HOPG. Ce résultat est encourageant pour la suite pour permettre de déposer des cyclophanes bis-viologènes, même si un effet de charges est à prévoir.

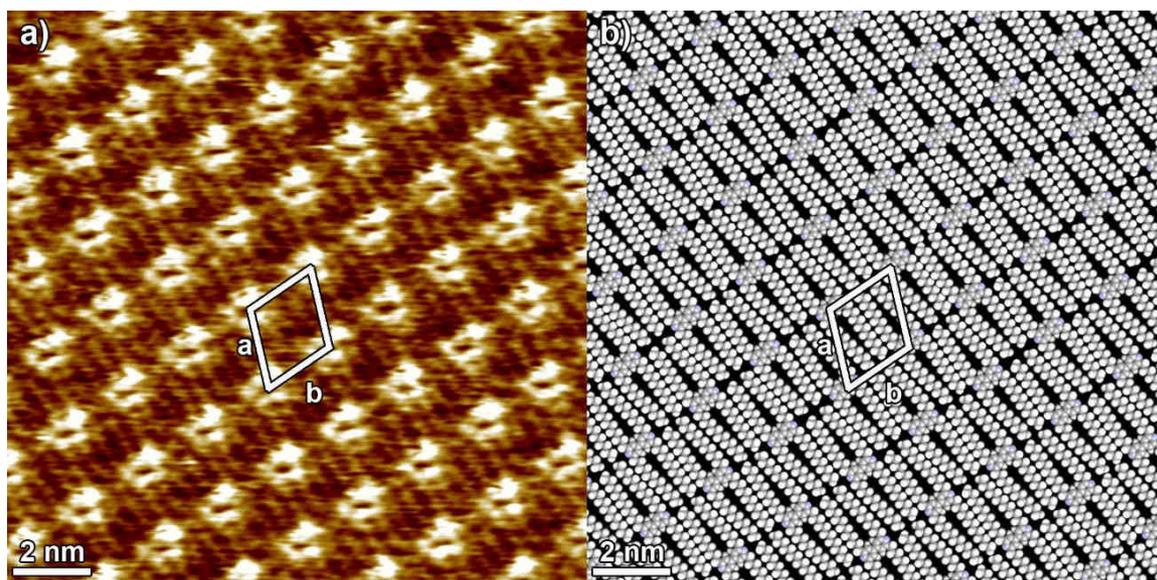
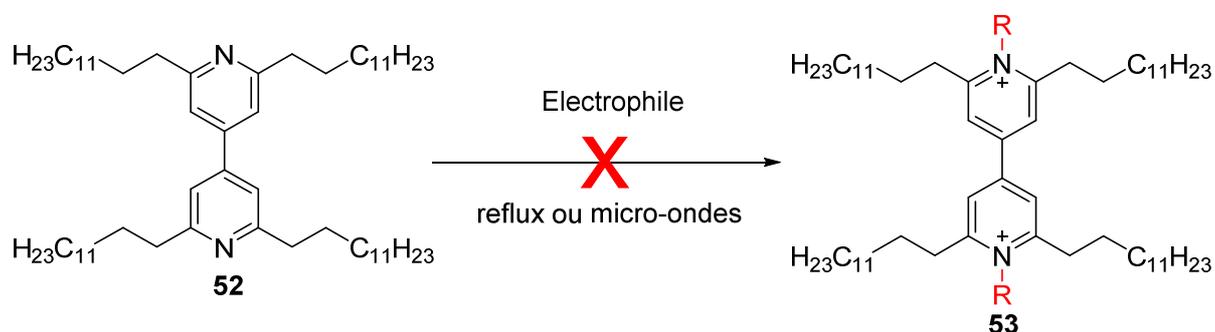


Figure 47 : a) Image STM de la monocouche de la bipyridine **52** physisorbée à l'interface liquide/HOPG. Paramètres : $I_t = 20 - 25 \text{ pA}$, $V_t = -400 \text{ --} -600 \text{ mV}$. b) Modèle moléculaire de auto-organisation. Les paramètres de la cellule sont donnés par $a = 2,1 \pm 0,1 \text{ nm}$, $b = 1,8 \pm 0,1 \text{ nm}$, $\alpha = (66 \pm 2)^\circ$ conduisant à une surface de $3,45 \pm 0,1 \text{ nm}^2$.

II. 4. Tentatives de quaternisation de bipyridine substituée par de grandes chaînes alkyles

Après avoir obtenu la bipyridine **52** composée de quatre chaînes alkyles, des tests de quaternisation pour obtenir un viologène de référence ont été effectués (Tableau 1). L'électrophile utilisé dans un premier temps a été l'iodométhane. La bipyridine **52** et de l'iodométhane en excès sont chauffés dans de l'acétonitrile à 40°C . Ces conditions sont classiques pour des alkylations par des électrophiles halogénés. Après une semaine de réaction, les suivis CCM et RMN du proton ont montrés seulement le produit de départ et aucun avancement de la réaction. D'autres solvants ont été utilisés pour cette réaction de quaternisation : des solvants peu polaires (chloroforme et dichlorométhane) et des solvants

plus polaires comme le THF. Cette réaction a aussi été réalisée sans solvant avec un très large excès d'iodométhane. L'utilisation d'un four micro-ondes a aussi été expérimentée. Dans toutes ces tentatives, aucune évolution du mélange de départ n'a été constatée.



Electrophile	Solvant	Reflux	Micro-ondes
CH₃I (le reflux est de 40°C)	Acétonitrile	x	x
	Chloroforme	x	x
	Dichlorométhane	x	
	Chlorobenzène	x	x
	THF	x	
	-	x	x
C₈H₁₇I	Acétonitrile	x	
	-	x	x
CH₃OTf	Acétonitrile	x	x
	Chloroforme	x	x
	Dichlorométhane	x	
	Chlorobenzène	x	x
	THF	x	
	-	x	x
(CH₃CH₂)₃OBF₄	Dichlorométhane	x	x
	THF	x	x

Tableau 1 : Conditions utilisées lors des tentatives d'alkylation de la bipyridine 52. Le temps de réaction des tests à reflux est d'au minimum deux semaines. Les tests aux microondes durent une dizaine d'heures. Un X signifie que l'expérience s'est produite dans les conditions du tableau.

L'iodométhane a été remplacé par de l'iodooctane, qui a un point d'ébullition plus élevé. Cela permet de réaliser la réaction à une température plus élevée et d'apporter plus d'énergie à cette réaction peu favorable. Que ce soit dans l'acétonitrile ou sans solvant, aucun avancement de la réaction n'a été observé par analyse CCM ou RMN après deux semaines de réaction. L'irradiation par micro-ondes a donné le même résultat.

L'utilisation d'iodoalcanes comme électrophile s'étant révélée inefficace pour quaterniser la bipyridine **52**, le triflate de méthyle (ou trifluorométhanesulfonate de méthyle), qui est un électrophile beaucoup plus réactif que les iodoalcanes,¹³⁶ a été employé. Des réactions d'alkylation ont tout d'abord été essayées dans l'acétonitrile à reflux et sous irradiation micro-ondes. Dans ces dernières conditions, c'est l'azote de l'acétonitrile qui a été quaternisé.¹³⁷ Il a donc été nécessaire d'employer des solvants plus inertes vis-à-vis du triflate de méthyle. Que ce soit sous irradiation par micro-onde ou à reflux, l'utilisation de dichlorométhane, chloroforme, THF ou du chlorobenzène comme solvant n'a donné lieu à aucune réaction.

Le triflate de méthyle s'est aussi révélé inefficace pour quaterniser la bipyridine **52**. Les seuls agents d'alkylations compatibles et commerciaux plus forts que le triflate de méthyle sont les trialkyloxoniums, appelées communément « sels de Meerwein ».¹³⁸ Ces sels de formule R_3OBF_4 sont composés de trialkyloxoniums réactifs et d'anions tétrafluoroborates non réactifs. Le tétrafluoroborate de triéthylloxonium, plus stable et moins dangereux que son homologue méthylé, est généralement préféré. Des réactions de quaternisation réalisées dans le dichlorométhane et le THF à reflux ou sous irradiation micro-ondes ont fourni les mêmes résultats que précédemment.

Malgré tous nos efforts, aucun viologène issu de la bipyridine **52** n'a été obtenu. L'explication la plus probable est que les longues chaînes alkyles encombrant l'azote et empêchent l'électrophile d'accéder au site nucléophile. Il est aussi possible d'émettre l'hypothèse de la formation d'une sorte de micelle qui ne favorise pas la rencontre des deux réactifs, mais dans ce cas-là, des produits d'alkylation partielle auraient dû être observés.

En conclusion, la synthèse de cyclophanes comportant quatre longues chaînes alkyles n'est pas réaliste. Pour diminuer l'encombrement stérique trop important à proximité des atomes d'azote, nous avons choisi d'ôter une chaîne de chaque côté de l'azote. Les nouvelles molécules cibles sont donc des cyclophanes avec deux unités viologènes dont une est

substituée en position 2 et 2' (Figure 48). Les groupements R devront alors être capables de développer des interactions fortes avec la surface d'HOPG.

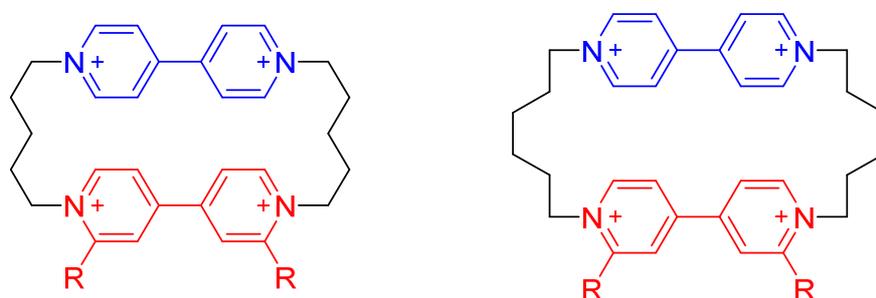


Figure 48 : Nouvelles molécules cibles.

III. Synthèse de bipyridines substituées en position 2 et 2'

III. 1. Validation de l'approche

Compte tenu des essais chronophages et infructueux précédents, une validation de l'approche (quaternisation possible) a été jugée nécessaire. Pour cela, une réaction d'alkylation a été effectuée sur une bipyridine substituée en 2 et 2' facile d'accès. Inspirée des travaux de Mulvey,¹³⁹ la bipyridine **54** substituée en 2 et 2' par des groupement butyles a été obtenue en une étape (Schéma 8). La synthèse consiste à faire réagir du *n*-butyllithium sur de la 4,4'-bipyridine. L'utilisation du lithien impose un solvant aprotique et ne possédant pas de groupement électrophile. La réaction a alors été tentée tout d'abord dans le THF à -78 °C puis dans l'éther. Dans ces conditions, aucune réaction n'a eu lieu à cause de la faible solubilité de la 4,4'-bipyridine dans ces solvants. Pour remédier à ce problème de solubilité, du *n*-butyllithium a été ajouté directement sur la 4,4'-bipyridine sous argon et à température ambiante. Après hydrolyse des réactifs en excès, quatre composés différents ont été séparés par chromatographie sur colonnes. Le composé majoritaire est la 4,4'-bipyridine qui n'a pas réagi. Le produit désiré, la bipyridine **54** est obtenue avec un rendement de 12%. Les deux autres composés isolés sont les bipyridines **55** et **56** qui correspondent respectivement à une bipyridine substituée par un *n*-butyle en positions 2, 2' et 6 et à la 2-butyl-4,4'-bipyridine. Le

rendement de la réaction très faible n'a pas été optimisé, mais a permis d'obtenir environ 250 mg de bipyridine **54**, soit suffisamment pour valider l'étape suivante. Dans un second temps, la bipyridine **54** a été quaternisée en dix jours par traitement avec de l'iodométhane dans les conditions classiques. Après évaporation et échange d'anion, le viologène **57(PF₆)₂** est isolé avec des hexafluorophosphates comme contre-ions et un rendement de 57% (Schéma 8). L'approche est par conséquent validée.

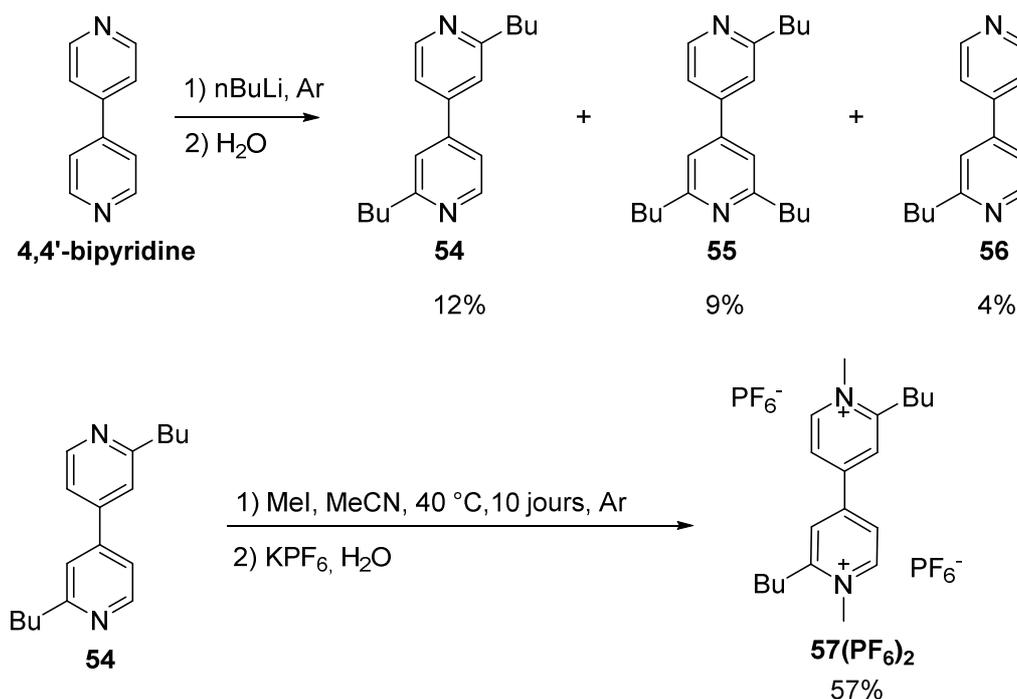


Schéma 8 : Synthèse de bipyridines substituées et du viologène **57**.

III. 2. Choix du substituant R des nouvelles molécules cibles

Les groupements R (Figure 48) doivent être composés de motifs possédant de bonnes affinités avec la surface. Comme montré dans les exemples d'Attias,¹⁰⁵ les dérivés de résorcinols et d'hydroquinones, grâce à deux longues chaînes alkyles (alcoxydes) (Figure 49a et b), sont de bons motifs développant des interactions fortes avec la surface. Les dérivés d'acides galliques portant trois longues chaînes sont également capables de développer de bonnes interactions avec la surface (Figure 49c). Pour des raisons de symétrie et en envisageant la difficulté d'organiser des espèces chargées sur du HOPG, notre choix s'est porté

sur les dérivés de l'acide gallique comme substituants à greffer sur les positions 2 et 2' de la 4,4'-bipyridine.

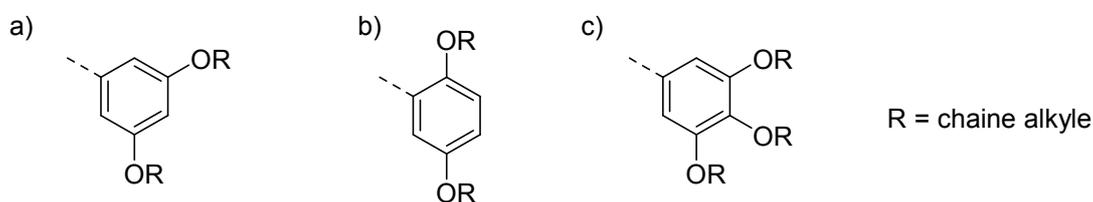


Figure 49 : Dérivés de a) résorcinols, b) d'hydroquinones, c) d'acides galliques.

La réaction de Wittig s'étant révélée efficace précédemment, une stratégie synthétique du même type, nous a semblé appropriée (Figure 50). Le moyen le plus simple pour la mettre en œuvre est que les fonctions aldéhydes soient situées sur les positions 2 et 2' de la bipyridine et que le sel de phosphonium soit synthétisé à partir d'un dérivé d'acide gallique.

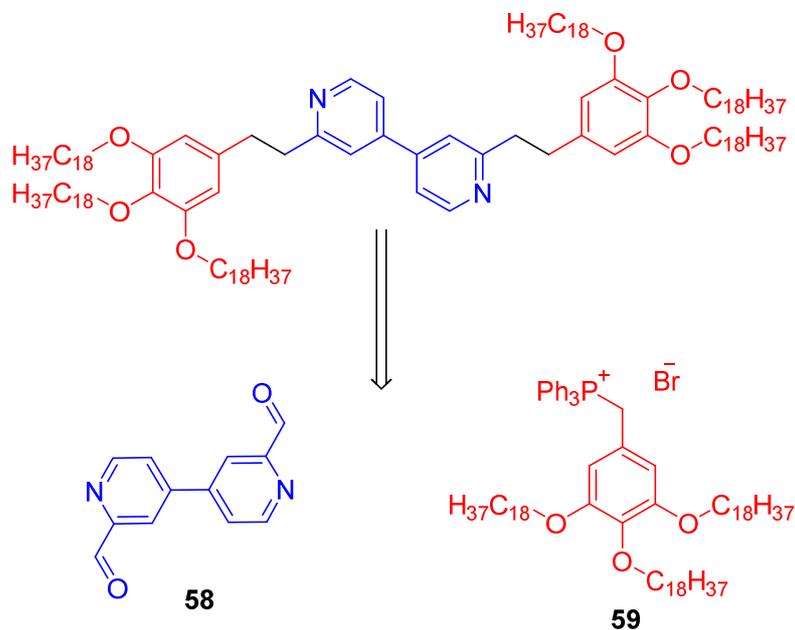


Figure 50 : Analyse rétrosynthétique de la bipyridine substitué en position 2 et 2' formée par réaction de Wittig.

III. 3. Synthèse du dialdéhyde

La synthèse du dialdéhyde **58** n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature. Seule une publication de Nitschke en décrit la synthèse.¹⁴⁰ La synthèse s'effectue en huit étapes à partir de la 2-méthylpyridine. Afin de synthétiser le dialdéhyde **58** en moins d'étapes, plusieurs voies synthétiques ont été explorées. La première voie consiste à oxyder la 2,2'-diméthylbipyridine **60** par du dioxyde de sélénium pour avoir directement le dialdéhyde. La bipyridine **60** a été synthétisée à partir de la 2-méthylpyridine par couplage au sodium (Schéma 9). Le rendement est très faible, mais la synthèse se réalise à large échelle et a permis d'obtenir une dizaine de grammes de bipyridine **60** à faible coût (2-méthylpyridine : 55€ le litre). L'oxydation au dioxyde de sélénium a ensuite été effectuée sans résultats notables, la formation du dialdéhyde **58** ou celle de l'intermédiaire diol n'étant pas observées.

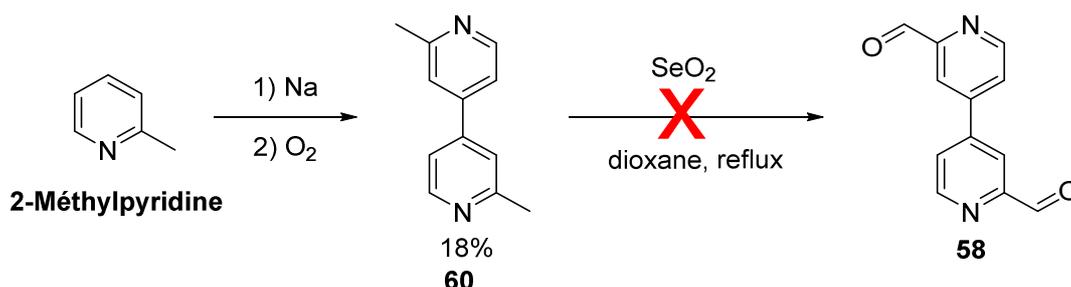


Schéma 9 : Synthèse de la bipyridine **60** et essai d'oxydation par le dioxyde de sélénium.

Une deuxième méthode pour préparer le dialdéhyde **58** à partir de la bipyridine **60** en trois étapes consiste à oxyder la bipyridine **60** en diacide carboxylique **61**, de réduire cet acide en diol **63** avant de l'oxyder en dialdéhyde **58**. Une tentative d'oxydation de la bipyridine **60** a tout d'abord été effectuée dans les conditions classiques d'oxydation au permanganate de potassium (KMnO₄), c'est-à-dire dans l'eau à 70 °C (Schéma 10).¹⁴¹ Après acidification, le diacide **61** n'a pas été isolé. Une autre tentative d'oxydation par KMnO₄ a alors été réalisée en conditions biphasiques avec du chlorure de benzyltriéthylammonium (TEBAC) comme agent de transfert de phase.¹⁴² Le sel de potassium **62** obtenu a été directement acidifié. Le diacide **61** n'a pas été isolé. En effet, le diacide **61** n'est pas stable et des décarboxylations ont lieu en conditions acides.¹⁴² Pour éviter de passer par le dérivé diacide carboxylique **61**, la

réduction de l'intermédiaire dicarboxylate de potassium **62** en diol **63** a été tenté avec LiAlH_4 ou du NaBH_4 . Malheureusement, l'insolubilité du sel **62** dans les solvants organiques nuit à sa réactivité et aucune réaction n'a eu lieu.

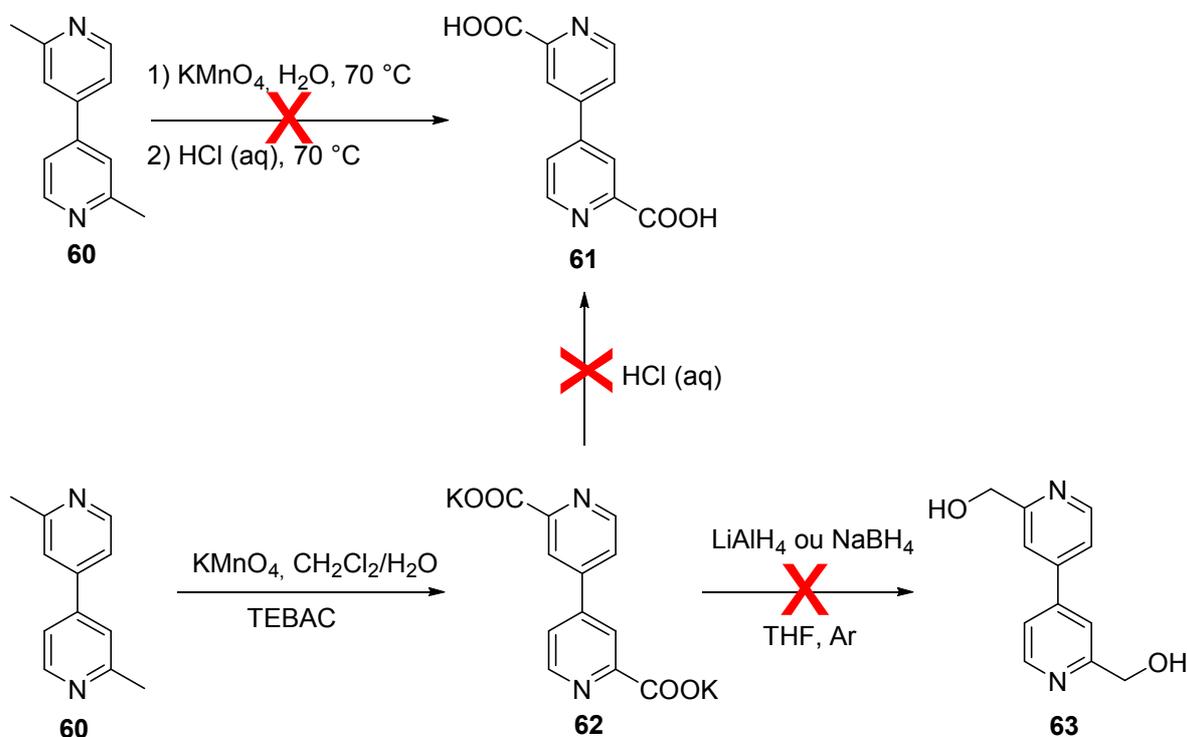


Schéma 10 : Tests d'oxydations au KMnO_4 et de réduction.

Dans une troisième stratégie de synthèse (Schéma 11), la bipyridine **60** a été convertie en son *N*-oxyde correspondant **64** par un mélange acide acétique et eau oxygénée à $80\text{ }^\circ\text{C}$. En cinq jours, le *N*-oxyde est obtenu avec un rendement de 78%. Une réaction de Boekelheide a été effectuée sur le composé **64**. Il s'agit d'une réaction de réarrangement transformant des 2-picoline-*N*-oxydes en hydroxyméthylpyridines.¹⁴³ La bipyridine **64** a été mise à réagir avec de l'anhydride acétique chauffé à $140\text{ }^\circ\text{C}$. Après distillation, la bipyridine **65** a aussitôt été hydrolysée. Le diol **63** a alors été isolé avec un rendement global de 62% pour cette double réaction de Boekelheide.

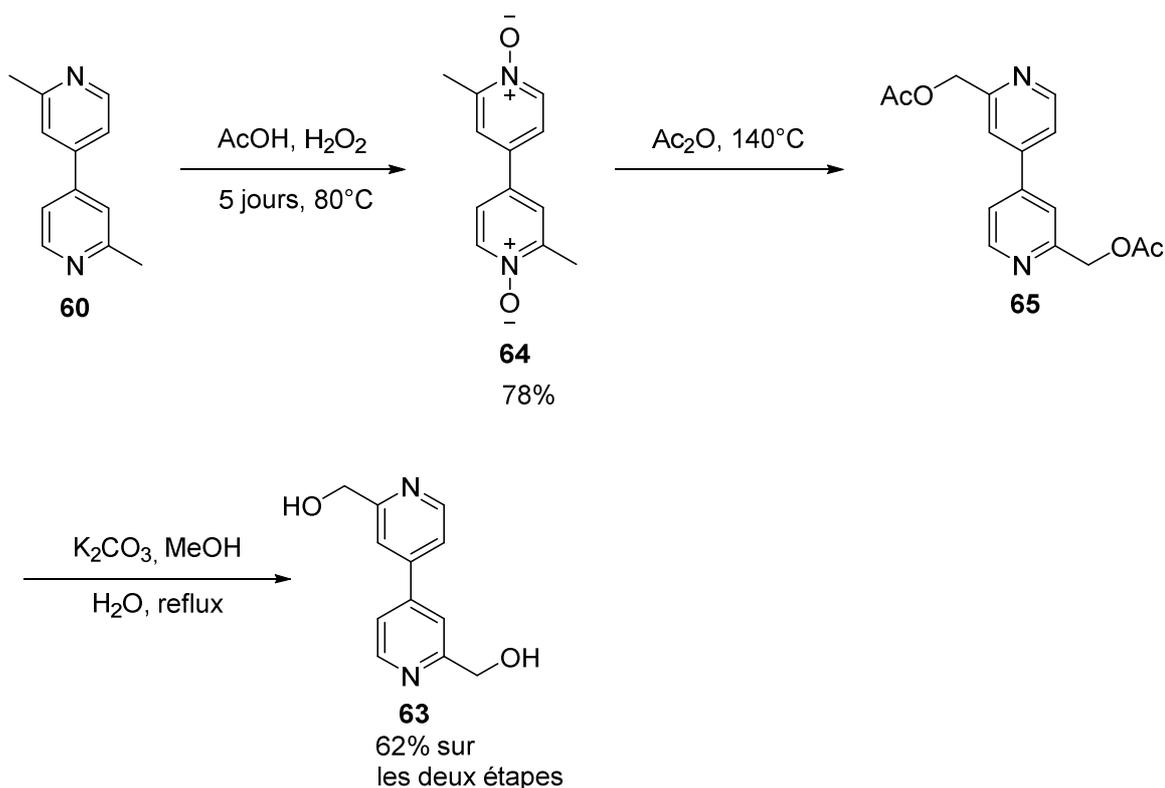


Schéma 11 : Synthèse du diol 63.

Vu les résultats précédents concernant la formation d'un dialdéhyde à partir d'un alcool, une tentative d'oxydation à l'oxyde de sélénium a été effectuée (Schéma 12 Voie A). À notre plus grande surprise, aucune réaction n'est observée. Une oxydation par le réactif PDC (Schéma 12 Voie B) résulte en la formation de dialdéhyde **58** avec un rendement seulement de 33%. La dernière méthode explorée est l'oxydation par du dioxyde de manganèse (Schéma 12 Voie C). Le dioxyde de manganèse est un réactif connu pour oxyder les alcools allyliques ou aryliques.^{144,145} La réaction entre le diol **63** et le dioxyde de manganèse dans du chloroforme à reflux permet d'obtenir le dialdéhyde **58** avec un rendement de 71%.

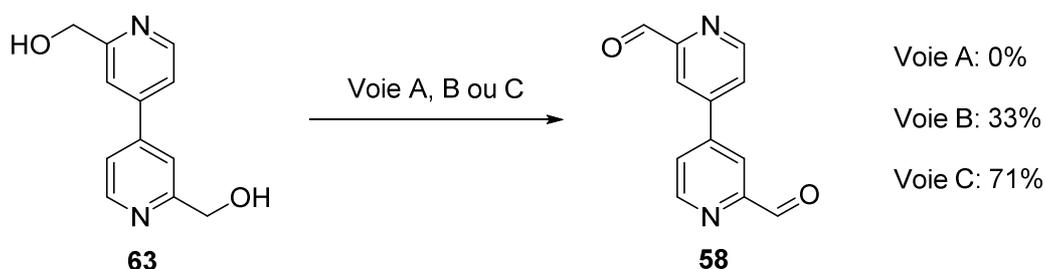


Schéma 12 : Oxydation du diol 63 en dialdéhyde 58. Voie A : SeO₂, dioxane, reflux, Ar. Voie B : PDC, CH₂Cl₂, t.a., Ar. Voie C : MnO₂, CHCl₃, 70 °C, Ar.

Globalement, la synthèse du dialdéhyde est accomplie en quatre ou cinq étapes et elle permet d'obtenir du dialdéhyde **58** à l'échelle du gramme.

III. 4. Synthèse du sel de phosphonium

Le sel de phosphonium **59** dérivé de l'acide gallique a été obtenu en cinq étapes et sa synthèse a été basée sur les travaux de Maruyama (Schéma 13).¹⁴⁶ La première étape consiste à estérifier la fonction acide carboxylique de l'acide gallique, formant le gallate d'éthyle **66**. L'estérification a été effectuée dans l'éthanol qui joue le rôle de solvant et de réactif. Cette réaction est presque quantitative et a été réalisée sur une grande quantité de l'ordre d'une centaine de grammes. La deuxième étape est une synthèse de Williamson.¹⁴⁷ L'alkylation des groupements phénols a été réalisée en présence de carbonate de potassium et de 1-bromooctadécane dans du DMF. La fonction ester du composé **67** a ensuite été réduite en alcool par du tétrahydroaluminate de lithium dans du THF anhydre. L'alcool **68** obtenu a alors été bromé par du tribromure de phosphore dans du chloroforme. Finalement, le sel de phosphonium **59** a été synthétisé par substitution nucléophile de triphénylphosphine sur le composé bromé **69** dans du toluène à reflux.

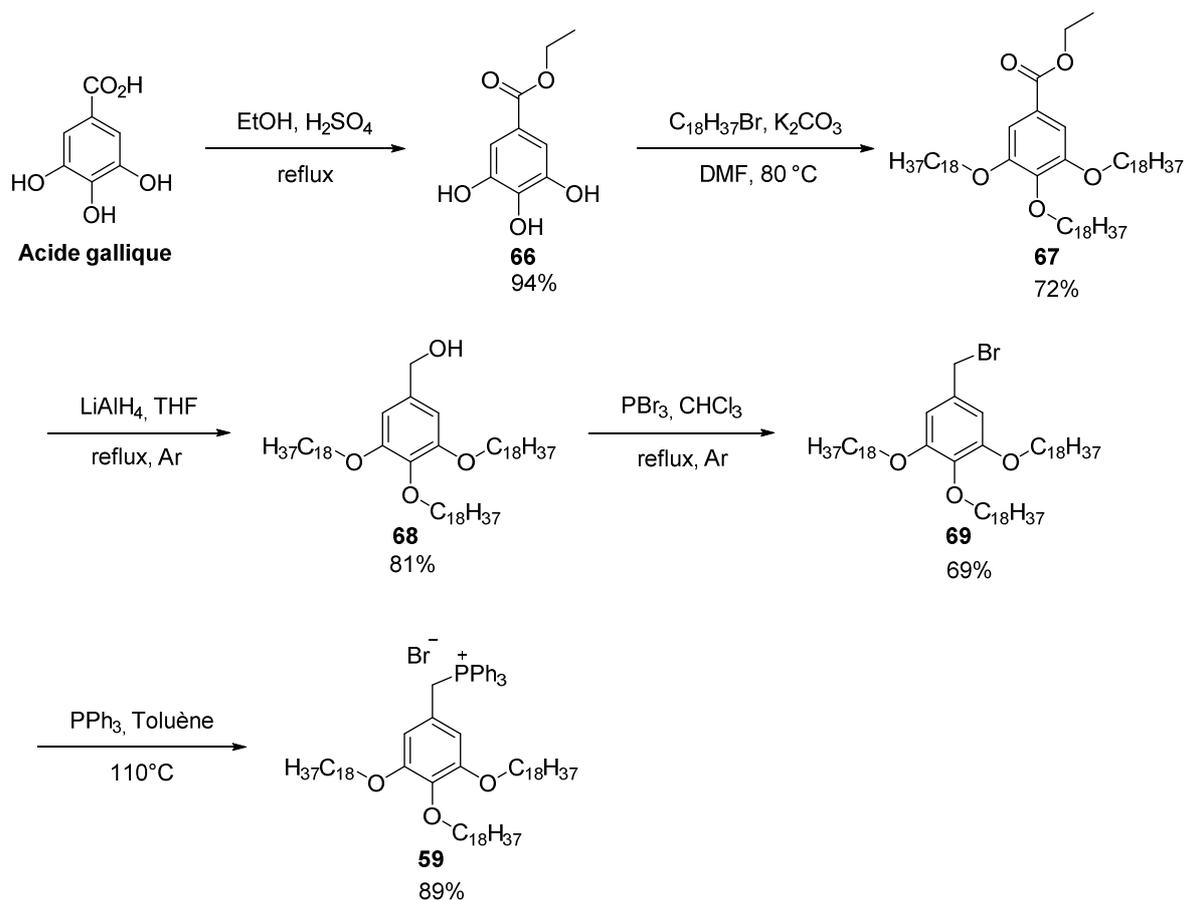


Schéma 13 : Schéma de synthèse du sel de phosphonium.

III. 5. Réaction de Wittig

La réaction de Wittig entre le dialdéhyde **58** et le sel de phosphonium **59** a d'abord été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment (*n*-BuLi, THF, -78 °C) (Schéma 14). L'ylure de phosphore a été formé par déprotonation du sel **59** par du *n*-BuLi puis le dialdéhyde **58** a été ajouté au milieu réactionnel pour former le mélange de diastéréoisomères **70**. Le rendement est seulement de 44% et, par conséquent, très décevant. Pour les réactions de Wittig, le choix de la base pour former l'ylure de phosphore est important. Les bases fortes sont utilisées dans le cas des ylures instables, alors que les bases faibles sont employées dans le cas des ylures stables. Dans notre cas, l'ylure est relativement stabilisé par effet mésomère et une base plus faible que du *n*-BuLi est utilisable, à température plus élevée le cas échéant. Une réaction de Wittig a donc été réalisée avec de l'hydroxyde de potassium comme base faible dans de l'éthanol à reflux. Avec cette méthode, le rendement

est presque doublé. Mises à part les conditions réactionnelles et les réactifs, la différence entre les deux rendements peut aussi s'expliquer par la solubilité du sel de phosphonium **59**. Ce sel **59** est en effet très peu soluble dans le THF à très basse température, mais il est complètement dissout dans l'éthanol à chaud.

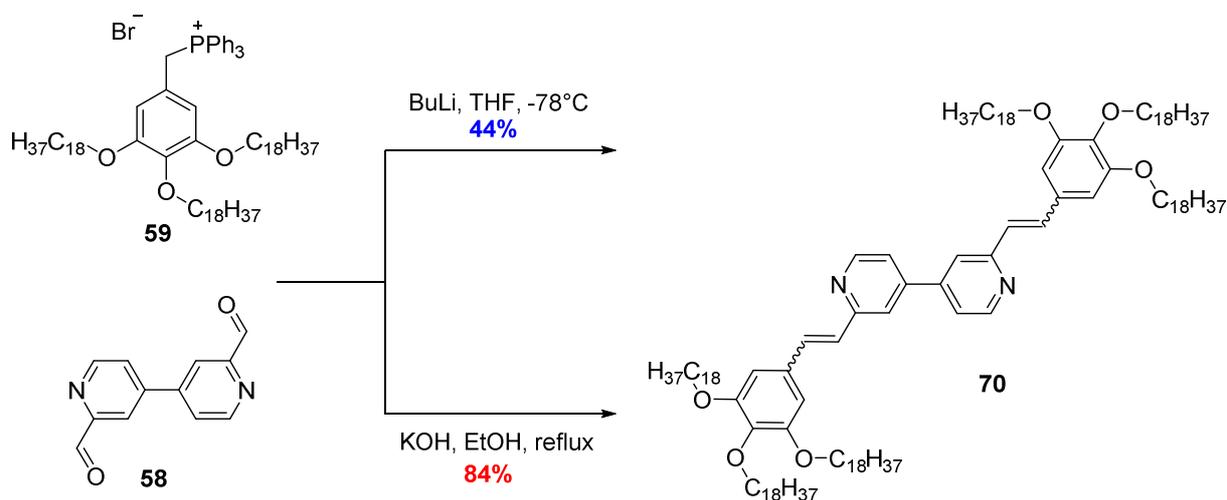


Schéma 14 : Réaction de Wittig entre le dialdéhyde **58** et le sel de phosphonium **59**.

L'hydrogénation a ensuite été effectuée sur le mélange d'alcènes **70** pour obtenir la bipyridine **71**. L'hydrogénation a été catalysée par du palladium sur charbon et est réalisée dans un mélange éthanol/dichlorométhane (Schéma 15). Bien que la réaction se soit déroulée sur sept jours, le rendement obtenu est très bon.

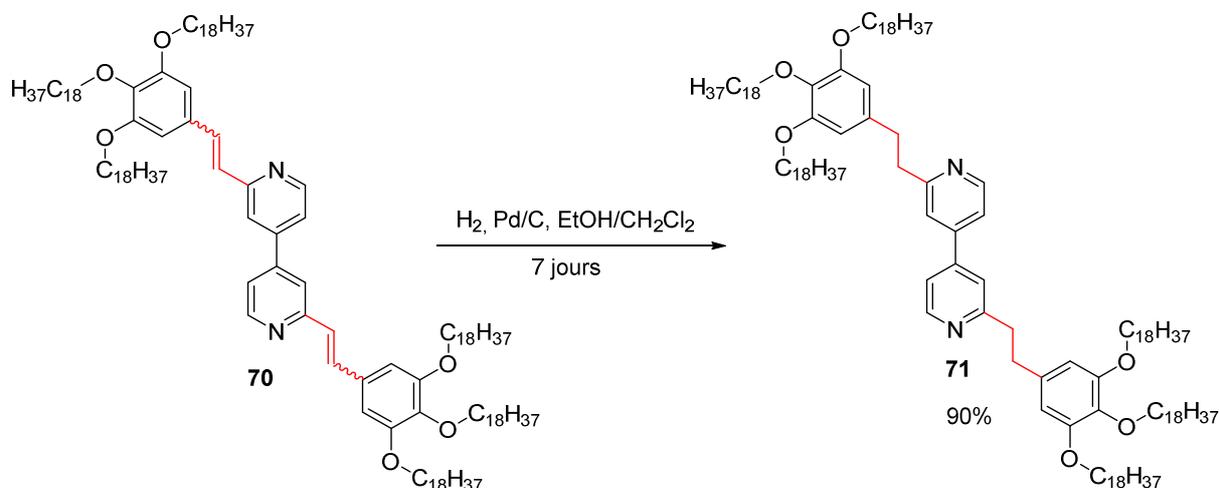


Schéma 15 : Hydrogénation de la bipyridine **70**.

III. 6. Organisation de la bipyridine substituée en positions 2 et 2' à l'interface liquide/solide

L'auto-organisation de la bipyridine **71** a également été étudiée *in situ* par STM à l'interface liquide/solide sur HOPG afin de vérifier si ce piédestal potentiel développe de bonnes interactions avec cette surface (Figure 51a). L'image STM nous montre que les chaînes alkyles induisent une organisation des molécules entre-elles. Sur les trois chaînes alkyles du dérivés gallol, deux chaînes s'orientent du même côté tandis que la dernière va s'orienter dans l'autre direction. Cela va permettre la construction d'un réseau bidimensionnel par interdigitation des chaînes alkyles de molécules voisines (Figure 51b).

L'étude STM de la bipyridine **71** nous montre qu'il y a des bonnes interactions entre le composé **71** et la surface de HOPG. L'utilisation d'un dérivé de gallol comme substituant est un choix prometteur pour permettre un dépôt sur surface des cyclophanes bis-viologènes même si un effet des charges est à prévoir.

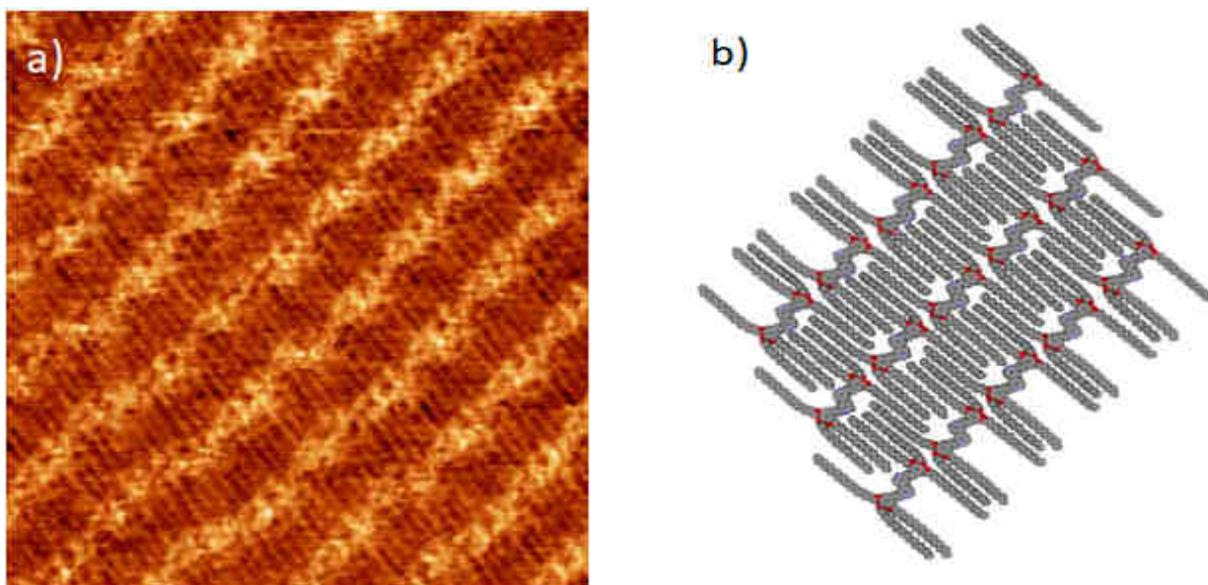


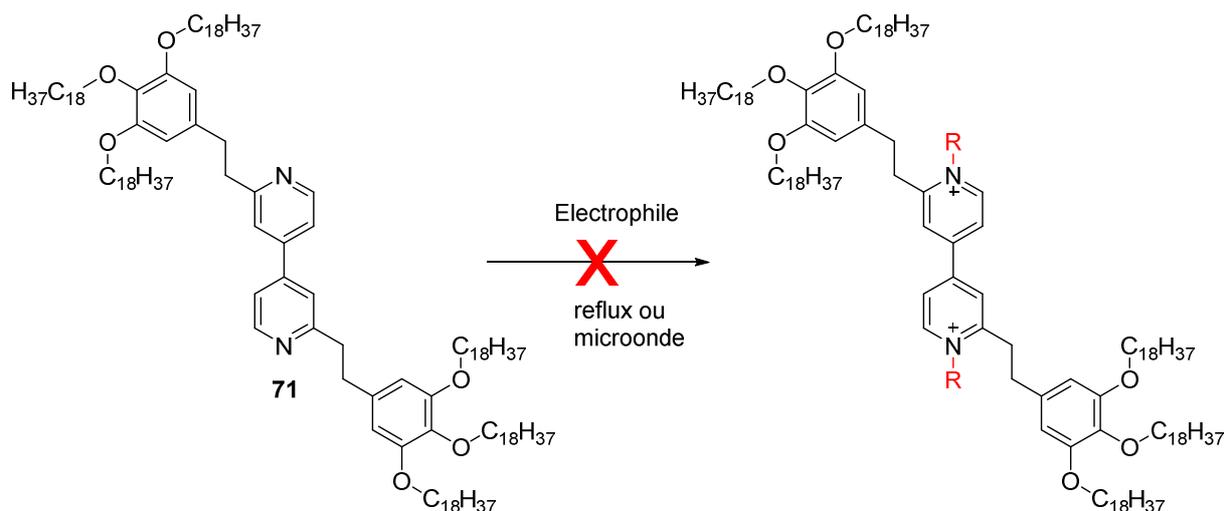
Figure 51 : a) Image STM de la monocouche de la bipyridine **71** physisorbée à l'interface liquide/HOPG. Paramètres : $I_t = 20$ nA, $V_t = 200$ mV. b) Modèle moléculaire de l'auto-organisation.

III. 7. Tentatives de quaternisation des bipyridines substituées par des dérivés de gallol

Après avoir obtenu la bipyridine **71**, des tests d'alkylation sont effectués (Tableau 2). L'électrophile utilisé dans un premier temps est l'iodométhane. La bipyridine **71** a été mise à réagir avec de l'iodométhane dans de l'acétonitrile à 40 °C. Après une semaine de réaction, aucun avancement de la réaction n'a été observé. L'utilisation d'autres solvants ou d'un four à micro-ondes n'a rien changé aux résultats et aucune réaction ne s'est passée.

Après, des tentatives de quaternisation ont été effectuées avec du triflate de méthyle. Le dichlorométhane, le THF, le chloroforme et le chlorobenzène ont été utilisés comme solvants pour des résultats négatifs similaires. L'utilisation d'irradiation par micro-ondes a abouti à une décomposition du produit de départ **71**.

Le tétrafluoroborate de triéthylxonium Et_3OBF_4 a ensuite été employé. Des tests de quaternisation réalisés dans le dichlorométhane et le THF aboutissent toujours aux mêmes résultats et aucune réaction n'est observée. L'utilisation d'un four micro-ondes aboutit encore à une décomposition du produit de départ **71**.



Electrophile	Solvant	Reflux	Micro-ondes
CH₃I (le reflux est de 40°C)	Acétonitrile	x	x
	Chloroforme	x	
	Dichlorométhane	x	
	Chlorobenzène	x	x
	THF	x	
	-	x	x
CH₃OTf	Chloroforme	x	
	Dichlorométhane	x	
	Chlorobenzène	x	x
	THF	x	
	-	x	x
(CH₃CH₂)₃OBf₄	Dichlorométhane	x	x
	THF	x	x

Tableau 2 : Conditions utilisées lors des tentatives d'alkylation de la bipyridine 71. Le temps de réaction des tests à reflux est d'au minimum deux semaines. Les tests aux microondes durent une dizaine d'heures. Un X signifie que l'expérience s'est produite dans les conditions du tableau.

Malgré tous nos efforts, ces essais chronophages se sont révélés infructueux. Au vu de l'échec de la quaternisation de la bipyridine **71**, les cyclophanes comportant un motif dérivé d'acide gallique ne sont, eux non plus, pas des structures adaptées. Cela a été attribué une fois de plus à un encombrement stérique trop important à proximité des azotes pyridiniques, malgré les alkylations observées lors des réactions effectuées sur les dérivés *n*-butylés. L'option de se restreindre à des chaînes alkyles a été choisie dans l'espoir de travailler avec un encombrement stérique similaire au cas de chaînes *n*-butyle et de chaînes *n*-octadécyle qui ont permis la quaternisation.

IV. Synthèse de viologènes substituée en 2 et 2' par une chaîne alkyle

IV. 1. Synthèse de 2, 2'-dialkyl-4, 4'-bipyridines

Pour synthétiser la bipyridine substituée par deux chaînes octadécyle **72**, un premier essai consistant à ajouter une solution d'organomagnésien du *n*-octadécyle sur la 4,4'-bipyridine a été effectué (Schéma 16). Cette réaction fut sans succès, que ce soit en absence de solvant ou dans du THF, à température ambiante ou à reflux.

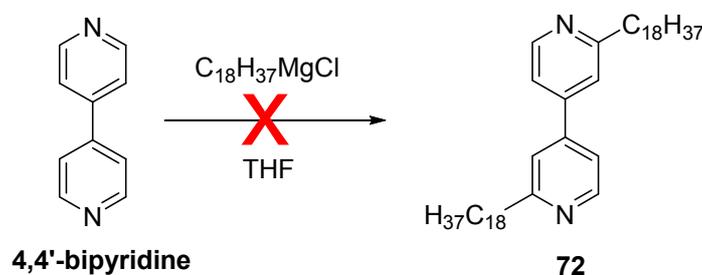


Schéma 16 : Addition d'un organomagnésien sur une bipyridine.

Une solution pour obtenir la bipyridine **72** est de passer par un intermédiaire dihalogéné. La bipyridine dihalogénée **74** a alors été obtenue en deux étapes (Schéma 17). Cette approche synthétique est inspirée des travaux de Domagala.¹⁴⁸ D'abord, la 4,4'-bipyridine a été convertie en son analogue *N*-oxyde **73**. Cette étape est quasi-quantitative et peut se faire sur une grande échelle. Le *N*-oxyde **73** a ensuite été mis à réagir avec du trichlorure de phosphoryle à 110 °C. Après un traitement aqueux et basique, la bipyridine **74** a été obtenue avec rendement relativement faible de 32%. Malgré cela, cette stratégie permet de synthétiser le composé **74** en seulement deux étapes.

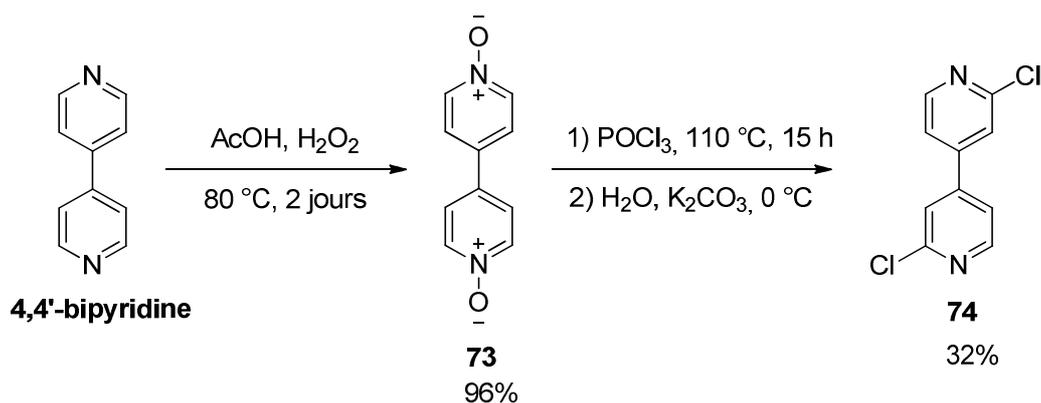


Schéma 17 : Synthèse du 2,2'-dichlo-4,4'-bipyridine.

Le chlore a été choisi comme halogène, car les réactifs sont moins chers que ceux nécessaires pour faire un dérivé bromé (33€ pour 250 g de POCl_3 contre 136€ pour 25 g de POBr_3). La prochaine étape est un couplage de Kumada catalysé au fer inspiré par les travaux de Fürstner.¹⁴⁹ Ce couplage fonctionne mieux avec un chlore qu'un brome. Une solution de chlorure d'octadécylmagnésium a été ajoutée sur une solution de bipyridine dans un mélange THF/NMP catalysés par du tri-(acétylacétonato)fer(III) (Schéma 18). Après un traitement aqueux, un mélange de trois produits différents a été obtenu. Bien que la séparation fût difficile, ces trois produits ont pu être caractérisés. Il s'agit de la bipyridine désirée **72**, la bipyridine **75** couplée une fois et dehalogénée une fois, et la 4,4'-bipyridine issue de deux dehalogénations. La réaction de couplage entre le chlore et l'organomagnésien et une réaction de dehalogénéation sont en compétition. Sans le NMP, le rendement augmente légèrement à 34%. Des essais réalisés à des températures différentes ont montré que la température n'influence pas le rendement de formation de la bipyridine **72**.

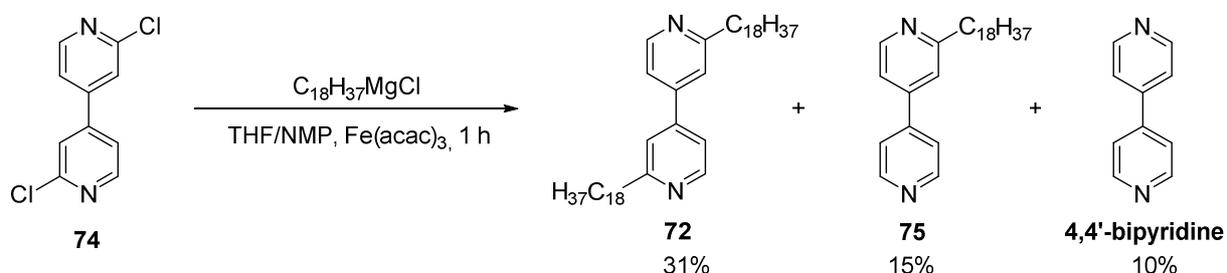


Schéma 18 : Couplage de la bipyridine 74.

IV. 2. Organisation de la bipyridine substituée en positions 2 et 2' à l'interface liquide/solide

L'étude STM de la bipyridine **72** à l'interface liquide/solide sur HOPG nous montre que sur la surface les deux chaînes alkyles ne s'orientent pas du même côté (Figure 52). Cette différence d'orientation permet de former un réseau en deux dimensions. Par conséquent, les interactions entre la bipyridine **72** et la surface de HOPG sont satisfaisantes.

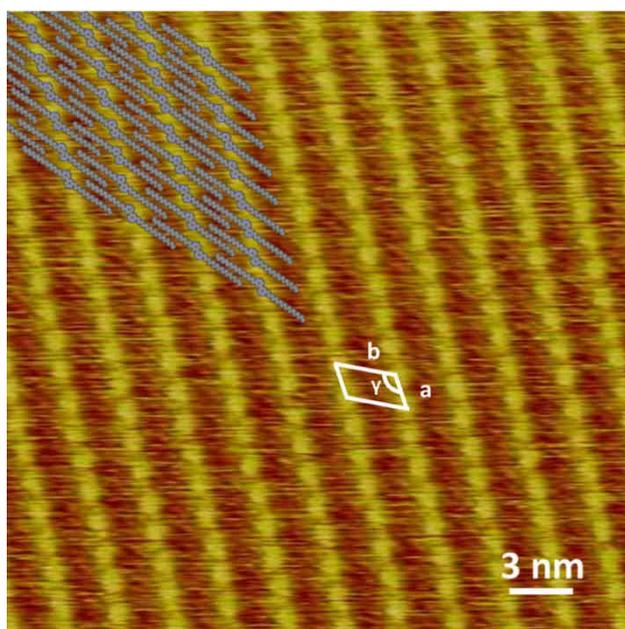


Figure 52 : Image STM de la monocouche de la bipyridine **72** physisorbée à l'interface liquide/HOPG. Paramètres : $I_t = 70 \text{ pA}$, $V_t = -800 \text{ mV}$. (En haut à gauche) Modèle moléculaire de l'auto-organisation. Les paramètres de la cellule sont donnés par $a = 1,45 \pm 0,1 \text{ nm}$; $b = 2,99 \pm 0,1 \text{ nm}$; $\gamma = (42 \pm 2)^\circ$.

IV. 3. Quaternisation de la 2,2'-dialkyl-4,4'-bipyridines

La bipyridine **72** a été quaternisée par de l'iodométhane dans de l'acétonitrile à 40°C (Schéma 19) après dix jours de réaction. Après purification et échange d'anion, le viologène est isolé avec des contre-ions hexafluorophosphates avec un assez bon rendement de 75%.

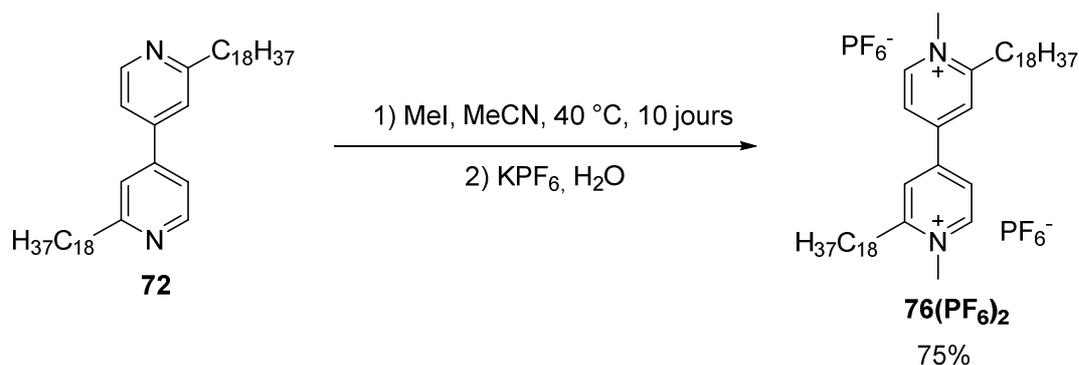


Schéma 19 : Quaternisation de la bipyridine 72.

La bipyridine **72** est quaternisée avec succès. Il semblerait donc que la bipyridine **72** soit la bonne solution qui associe une certaine affinité avec la surface et un encombrement stérique acceptable. Avec ces données, nous pouvons maintenant nous intéresser à la synthèse de cyclophanes.

V. Vers la synthèse de cyclophanes bis-viologènes dissymétriques

Après avoir montré qu'une quaternisation est possible, il reste deux étapes pour synthétiser les cyclophanes souhaités. Ces deux étapes consistent en la quaternisation par un dihalogénoalcane de la bipyridine **72** puis en la cyclisation. La voie synthétique la plus simple pour la première étape est d'ajouter un large excès de dibromure d'alkyle sur la bipyridine **72**. La bipyridine **72** a été chauffée avec du 1,5-dibromopentane en large excès dans l'acétonitrile à reflux (Schéma 20). D'après des analyses CCM et RMN, de nouveaux produits se sont formés. Après plusieurs semaines, le produit de départ est toujours là et est largement majoritaire. Pour pallier à cette lenteur de réaction, la réaction a été effectuée dans du 1,5-dibromopentane sans solvant à 100 °C. Malheureusement, la réaction est presque aussi lente. En effet, après un mois de réaction, les analyses CCM montrent qu'il y a toujours de la bipyridine **72**, produit de départ. Après un mois, en plus de polymères, trois produits ont été

isolés et caractérisé : le composé de départ **72**, le viologène désiré **77(PF₆)₂** et le produit monoalkylé **78PF₆**.

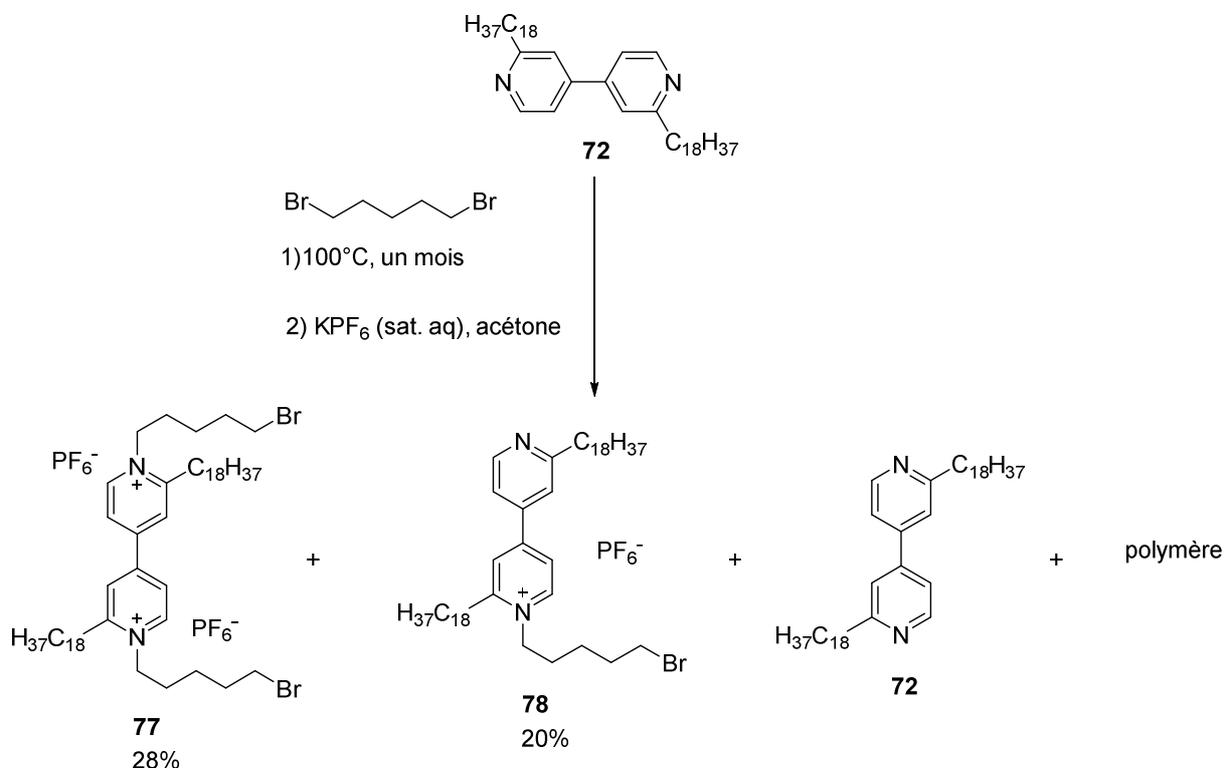


Schéma 20 : Quaternisation de la bipyridine **72** par du 1, 5-dibromopentane.

Le rendement de l'alkylation est alors assez faible, mais le produit monoalkylé **78PF₆** peut toujours être converti en viologène **77(PF₆)₂**, même si cela prend du temps. Vu le temps de la réaction, l'alkylation est effectuée sous irradiation micro-ondes avec comme solvant de l'acétonitrile. Cependant seules des traces de composés **77(PF₆)₂** et **78PF₆** ont été observées et le produit majoritaire formé est un solide insoluble assimilé à des polymères.

Pour avoir une meilleure réactivité, un électrophile plus fort est utilisé. La bipyridine **72** est mise à réagir avec du 1,5-iodopentane en excès (Schéma 21). Cependant, un résultat similaire aux essais effectués avec l'analogue bromé sous irradiation microondes est observé. Seule la bipyridine de départ **72** et un solide insoluble dans les solvants (même à chaud) ont été obtenus.

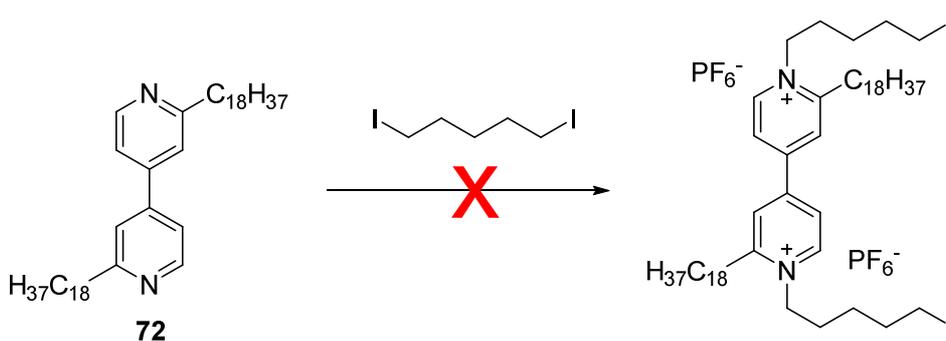


Schéma 21 : Tentatives de quaternisation de la bipyridine 72 avec du 1,5-iodopentane.

En dépit d'une réaction longue et d'un rendement médiocre, le viologène **77(PF₆)₂** a été obtenu. La dernière étape est la cyclisation où une réaction plutôt longue et un rendement assez faible sont déjà envisageables. La réaction entre le viologène **77(PF₆)₂** et la 4,4'-bipyridine dans l'acétonitrile à reflux (Schéma 22) n'ont pas montré la formation du cyclophane **79**. La réaction dans du DMF à 80 °C a donné un résultat similaire.

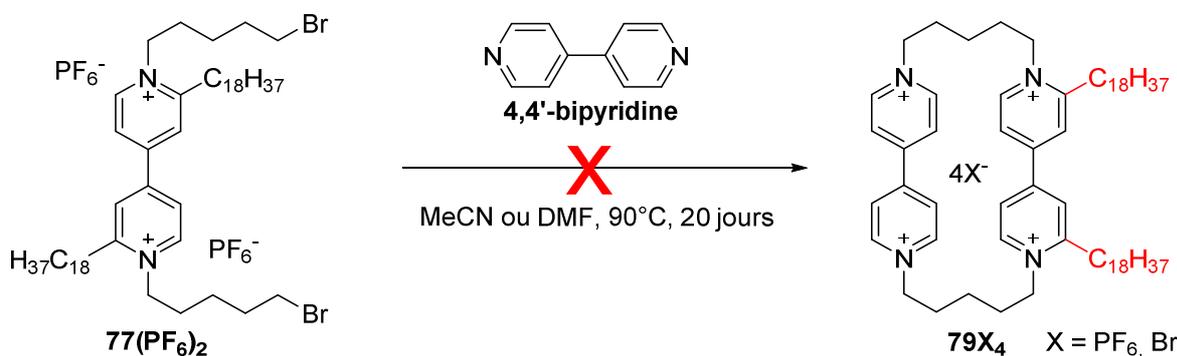


Schéma 22 : Tentatives de cyclisation pour synthétiser le cyclophane 79.

La réaction est alors réalisée dans un four à micro-ondes avec l'acétonitrile comme solvant (Schéma 23). Après dix heures, la 4, 4'-bipyridine a été complètement consommée. De plus, un solide en faible quantité a précipité. D'après une analyse en spectrométrie de masse, le solide est composé majoritairement de deux produits : le cyclophane désiré **79X₄** et le composé **80X₄** issu d'une double addition de la 4, 4'-bipyridine. Des purifications par échanges d'anions puis par colonne chromatographique ont été inefficaces. Les deux composés restent inséparables à causes de leur polarité similaire : ils possèdent le même

nombre de charges et les mêmes chaînes alkyles. Une purification par colonne d'exclusion stérique aboutit au même résultat. D'autres séparations par colonnes ont été expérimentées, mais toutes ont échoué. Ces purifications sont laborieuses en raison de l'utilisation de solvants très polaires comme l'eau, l'acétone ou encore l'acétonitrile, généralement saturées en sels. Il en résulte l'incorporation de silice dans les fractions de chromatographie et des pertes de produits dans les processus d'échange de contre-ions.

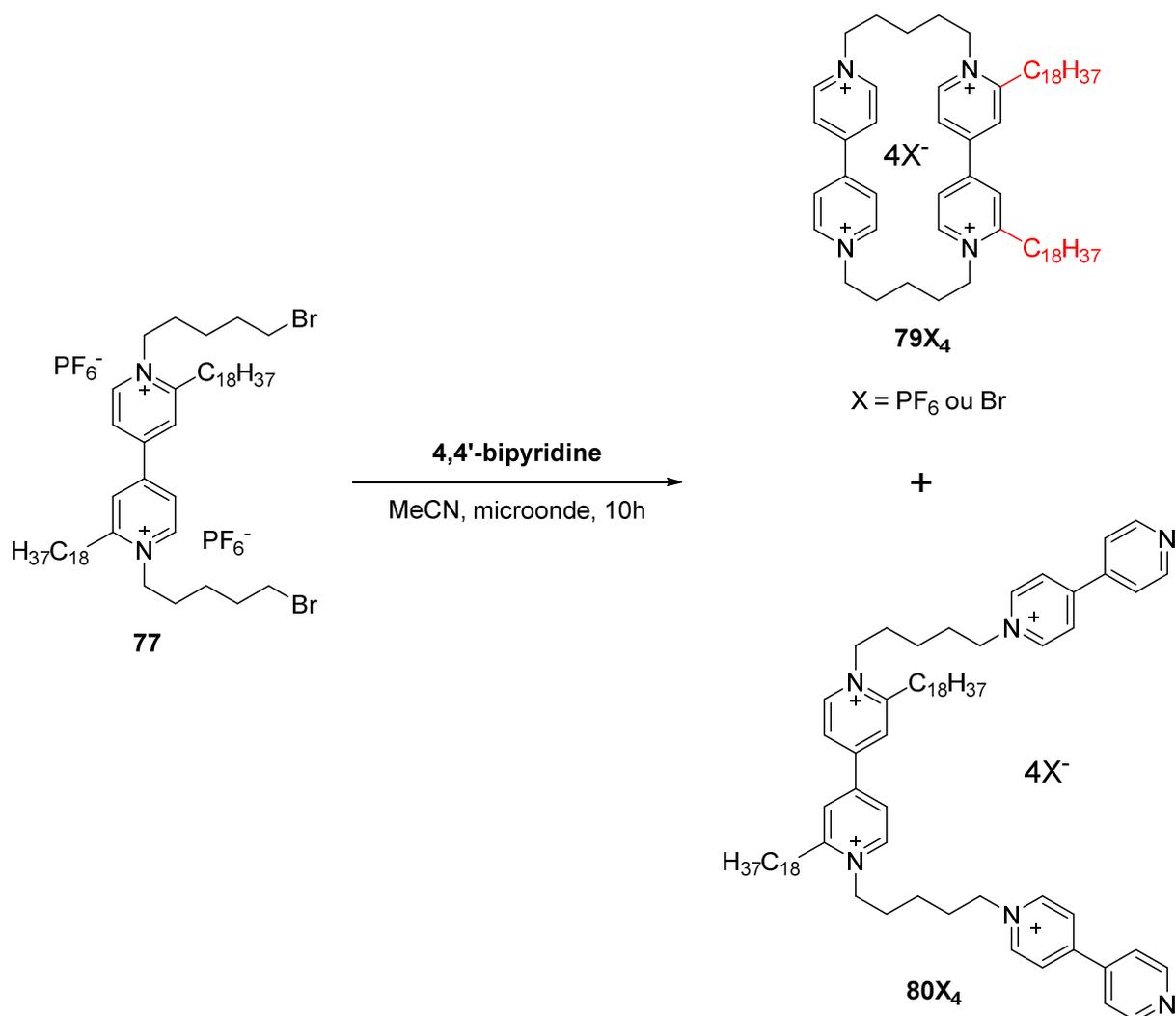


Schéma 23 : Cyclisation assistée par micro-onde pour synthétiser le cyclophane 79.

Pour séparer ces deux produits, il reste encore une solution. Il s'agit de faire réagir le mélange **79X₄** et **80X₄** avec du iodométhane (ou autre agents de quaternisation). Seul le

composé **80X₄** devrait réagir. Le produit issu de cette quaternisation devrait avoir ainsi une polarité différente du cyclophane **79X₄** (6 charges comparé à 4 charges) et donc la séparation devrait être plus facile. Il faut cependant plus de produit. Le mélange sera tout de même déposé sur surfaces dans l'éventualité où le cyclophane s'adsorbe préférentiellement par rapport au composé **80X₄**.

VI. Conclusion

Même si l'objectif principal a été difficile à atteindre, cette partie du travail a permis de développer des voies de synthèses quasi-inexistantes dans la littérature. Ces approches développées permettent de disposer de plusieurs méthodes de fonctionnalisation de 4,4'-bipyridines. De manière générale, pour obtenir une 4,4'-bipyridine, des réactions de couplages ou d'homocouplages de pyridine substituées sont effectuées. Nous avons, par une méthode d'homocouplage, synthétisé la 4,4'-bipyridine **52** substituée en positions 2, 2, 6 et 6' par des longues chaînes alkyles. Pour fonctionnaliser la pyridine avec des chaînes alkyles, une réaction de Wittig s'est montrée efficace. De nouvelles méthodes ont été mises au point pour fonctionnaliser directement sur les 4,4'-bipyridines, particulièrement sur les positions 2 et 2'. La 4,4'-bipyridine **71** a ainsi été obtenue par réaction de Wittig et la bipyridine **72** a été synthétisée par couplage de Kumada.

Des études STM à l'interface liquide/solide montrent que ces trois bipyridines s'auto-assemblent par la formation d'un réseau en deux dimensions sur surface de HOPG. Ces auto-assemblages démontrent que les trois bipyridines possèdent de bonnes interactions avec la surface et sont des solutions potentielles pour former des cyclophanes bis-viologènes dissymétriques déposables sur surfaces d'HOPG.

Les réactions de quaternisation de 4,4'-bipyridine substituée en position vicinale de l'azote ne sont pas aussi simples que pour une bipyridine classique. La quaternisation dépend des effets électroniques et des effets stériques des substituants. Malgré des effets électroattracteurs défavorisant la quaternisation, un dérivé tétraester d'un viologène a pu être obtenu dans les travaux précédents. Curieusement, la quaternisation de bipyridines **52** et **71** bénéficiant d'effets électrodonneurs s'est révélé impossible. Les difficultés de quaternisation ont été attribuées aux effets stériques trop importants. La bipyridine **72** avec

des effets stériques moins importants que les bipyridines **52** et **71** a été quaternisée difficilement. Elle semble alors la solution envisageable pour la formation de cyclophanes déposables sur surfaces.

La formation d'un cyclophane bis-viologènes dissymétriques se fait difficilement et nécessite l'utilisation d'un four à micro-ondes. Néanmoins, la formation du cyclophane **79** est accompagnée par la formation de sous-produits inséparable les uns des autres.

Pour s'affranchir des problèmes stériques, une solution serait de remplacer les bipyridines substituées en position 2 et 2' par des bipyridines substituées en position 3 et 3'. Des résultats encourageant de synthèse ont été obtenu au cours de cette dernière année par un étudiant de Master 2. Une fois synthétisé, les comportements de ces composés sur surfaces devront être étudiés. La réactivité de ces composés vis-à-vis des quaternisations devra aussi être examinée.

CHAPITRE 3 : Cyclophanes diazapyrénium- viologène

I. Introduction

Remplacer une unité viologène par une unité 2,7-diazapyrénium est un autre moyen de dissymétriser des cyclophanes bis-viologènes. Ces composés sont des analogues structurels des viologènes et peuvent subir une réduction à un électron pour former un radical-cation stable.¹⁵⁰ Le potentiel de réduction du *N,N*-diméthyl-2,7-diazapyrène est aussi similaire à celui du *N,N*-diméthylviologène : -0,631 V vs SCE pour le 2,7-diazapyrénium et -0,685 vs SCE pour le viologène dans l'acétonitrile.¹⁵¹ La deuxième réduction d'un diazapyrénium est généralement peu réversible, probablement en raison de phénomènes d'adsorption du composé neutre à l'électrode.

La préparation de cyclophanes diazapyrénium-viologène substitués a été envisagée dans le cadre de ce travail (Figure 53 à gauche). Les chaînes alkyles sont incluses dans les structures de manière à permettre des interactions suffisantes avec la surface d'HOPG. La structure du diazapyrène offre l'avantage d'éloigner ces chaînes des azotes, générant une gêne stérique moindre autour des atomes d'azote. Le 2,7-diazapyrène possédant une surface plus large que les bipyridines, il devrait préférentiellement se déposer sur surfaces. Dans la littérature, des cyclophanes diazapyrénium-viologènes avec des espaceurs souples n'existent pas, les seuls exemples décrits en série rigide étant des cyclophanes diazapyrénium-viologène et des cyclophanes bis-diazapyrénium analogues à la Blue-Box décrits par l'équipe de Stoddart pour la conception de rotaxanes et de caténanes.¹⁵² Dans un premier temps, les cyclophanes diazapyrénium-viologènes de références **81** et **82**, non substitués, seront synthétisés pour établir les voies de synthèse avec des espaceurs pentan-1,5-diyl et hexan-1,6-diyl (en raison des observations préalables dans les cyclophanes de viologènes simples) (Figure 53 à droite).

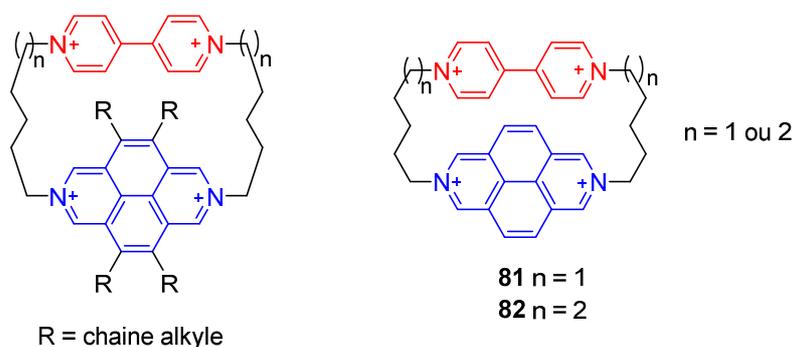


Figure 53 : Cyclophanes diazapyrénium-viologène non substitué et substitué ciblés.

II. Cyclophanes diazapyrénium-viologènes non substitués

La méthode choisie pour synthétiser les cyclophanes diazapyrénium-viologène non substitués est de condenser le diazapyrène et un viologène, *N*-substitué par des chaînes bromées. Le viologène substitué se prépare sur une assez grande échelle en une étape à partir de la 4,4'-bipyridine et un dibromo-alcane, tous les deux commerciaux. La stratégie adoptée est similaire à celle utilisée pour obtenir les cyclophanes bis-viologènes non substitués et permet d'utiliser le réactif non-commercial, le diazapyrène, en quantité limitées.

II. 1. Synthèse du 2,7-diazapyrène

Le 2,7-diazapyrène **85** a été synthétisé en trois étapes à partir du dianhydride d'acide 1,4,5,8-naphtalénetétracarboxylique (NTCDA) (Schéma 24).¹⁵³ La première étape consiste à la condensation du NTCDA dans l'ammoniaque pour former le naphtalène diimide **83** avec un bon rendement de 94%. Le naphtalène diimide **83** a été réduit en diamine **84** par le complexe borane-THF dans le THF à reflux en 66 h. Enfin, cette diamine **84** a été aromatisée en 2,7-diazapyrène **85** par oxyde de manganèse dans le benzène à reflux avec un rendement de 13%.

Les composés **83** et **84** sont très peu solubles, ce qui rend leur purification quasi-impossible. Pour isoler ces produits et les purifier approximativement, il est nécessaire d'utiliser des extractions par Soxhlet d'une semaine. Seul le 2,7-diazapyrène **85** a pu être purifié par colonne chromatographique. Cependant, contrairement au rendement de la publication (70%),¹⁵³ le rendement de la dernière étape de 13% est mauvais et limite considérablement la quantité de 2,7-diazapyrène obtenu.

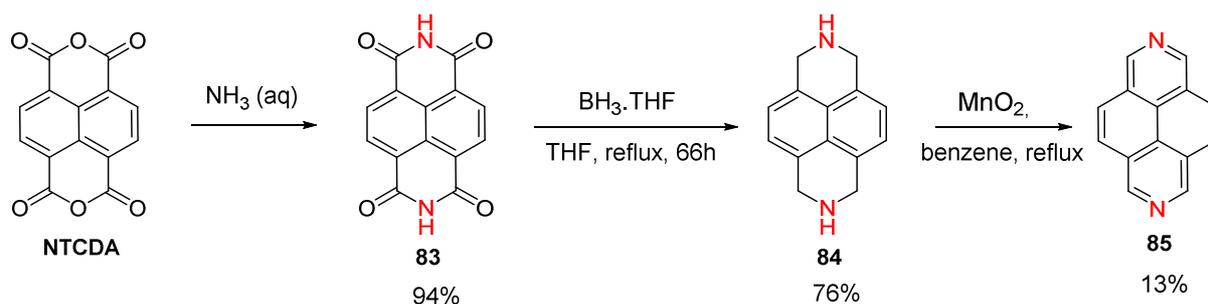


Schéma 24 : Première synthèse de diazapyrène.

Le 2,7-diazapyrène **85** peut aussi être synthétisé en trois étapes par une autre méthode.¹⁵² Cette méthode est similaire à la précédente, la seule différence étant que l'ammoniaque est remplacé par de la méthylamine (Schéma 25). Le NTCDA a été converti en naphthalène diimide **86** par condensation de méthylamine. Le LiAlH_4 a permis de réduire le diimide **86** en diamine **87**. Enfin, le 2,7-diazapyrène a été obtenu par oxydation au sélénium métallique à 350-400 °C.

Globalement, les rendements des deux premières étapes sont équivalents à la première méthode. De même, l'isolation et une purification grossière doivent être faites par extraction par Soxhlet, car les composés **86** et **87** ne sont solubles dans aucun solvant organique. La dernière étape donne un rendement aussi mauvais que précédemment, mais la réaction fait intervenir un composé très toxique. Par conséquent, la première méthode est à utiliser de manière préférentielle.

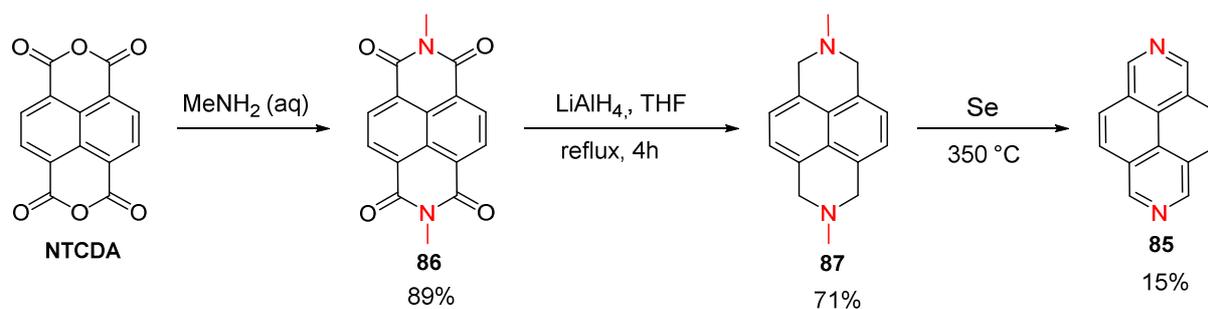


Schéma 25 : Synthèse de diazapyrène selon une deuxième méthode.

II. 2. Synthèse du cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur pentan-1,5-diyl

II. 2. a. Synthèse

Une fois le 2,7-diazapyrène **85** obtenu, la synthèse du cyclophane **81** est effectuée en une seule étape. Le viologène **88** est substitué par une chaîne alkyle avec un brome en bout de chaîne pour permettre une substitution nucléophile.¹⁵⁴ Le 2,7-diazapyrène **85** et le viologène **88** ont été mis à réagir dans le DMF à 80 °C pendant une semaine (Schéma 26). Le cyclophane **81** a été récupéré par filtration puis a été purifié par colonne chromatographique. Un échange d'anion a ensuite été réalisé pour obtenir le cyclophane **81(PF₆)₄** avec des ions hexafluorophosphate comme contre-ions avec un rendement de 11%. Le cyclophane **81Cl₄** comportant des ions chlorures comme contre-ions a été obtenu par précipitation à partir des sels d'hexafluorophosphate dans l'acétonitrile en présence de chlorure de tétrabutylammonium.

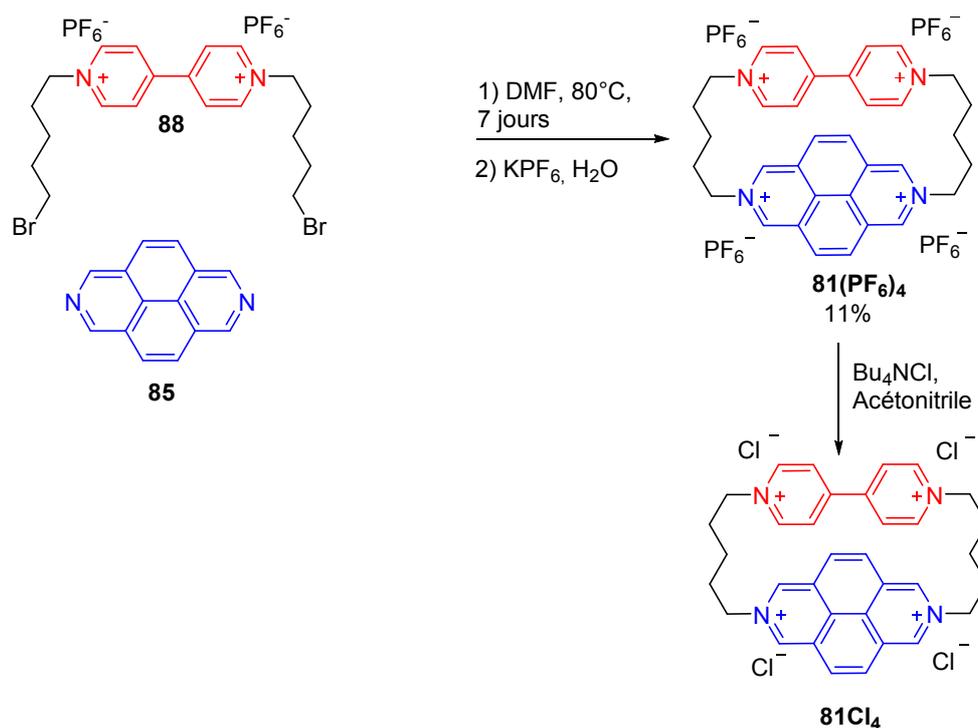


Schéma 26 : Synthèse du cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur pentan-1,5-diyl.

II. 2. b. Électrochimie

L'étude électrochimique a été réalisée par les Professeurs Corinne Boudon et Laurent Ruhlmann, du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide (UMR 7177). Le cyclophane **81Cl₄** a été étudié dans l'eau. L'eau est connue pour favoriser la formation de π -dimère en raison de la contribution des interactions hydrophobes à la formation des π -dimères. Des contre-ions chlorures ont été utilisés pour augmenter la solubilité du cyclophane dans l'eau. La voltampérométrie cyclique du composé **81Cl₄** dans l'eau en présence de KCl avec une électrode de travail de carbone vitreux montre une première réduction monoélectronique à -0,51 V/ESC (Figure 54A pic a) puis deux réductions monoélectroniques successives à -0,89 V/ESC et -1,03 V/ESC (Figure 54A pics b et c). La nature de ces deux réductions successives est confirmée par voltampérométrie stationnaire (Figure 54B). La voltampérométrie cyclique du composé **81Cl₄** avec une électrode de travail d'or ne permet pas de différencier les deux dernières réductions mais un pic de désorption marqué par une (*) est observé (Figure 55).

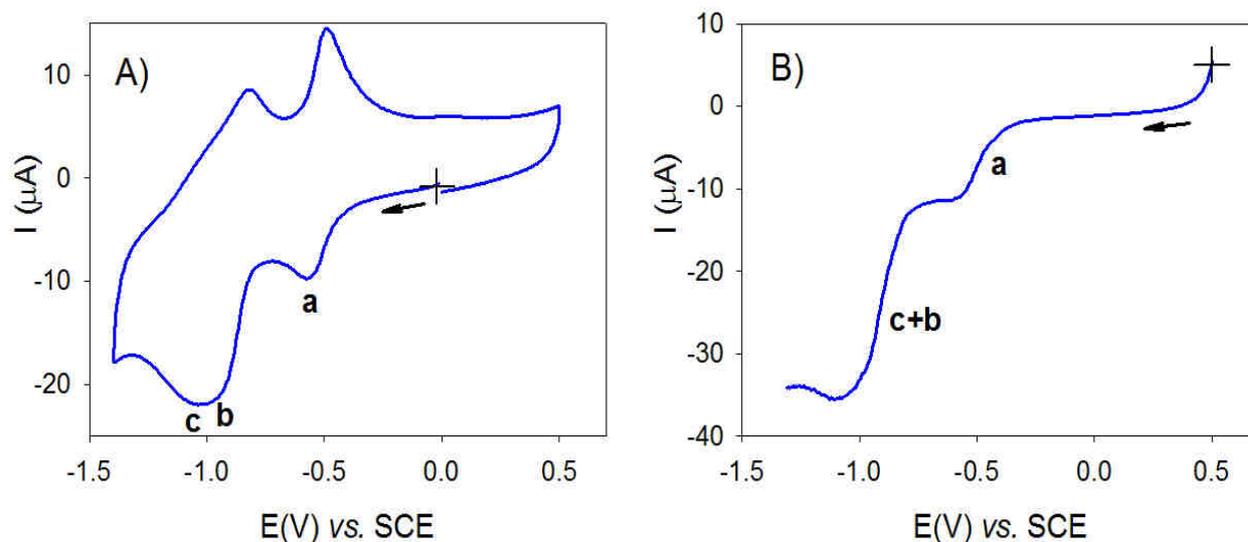


Figure 54 : A) Voltampérométrie cyclique du composé 81Cl_4 dans H_2O (10^{-4} M) en présence de KCl à 0,1 M avec une électrode de travail en carbone vitreux, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $d = 3 \text{ mm}$; B) Voltampérométrie stationnaire du composé 81Cl_4 dans H_2O (10^{-4} M) en présence de KCl à 0,1 M avec une électrode de travail en carbone vitreux, $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$, 1000 rpm.

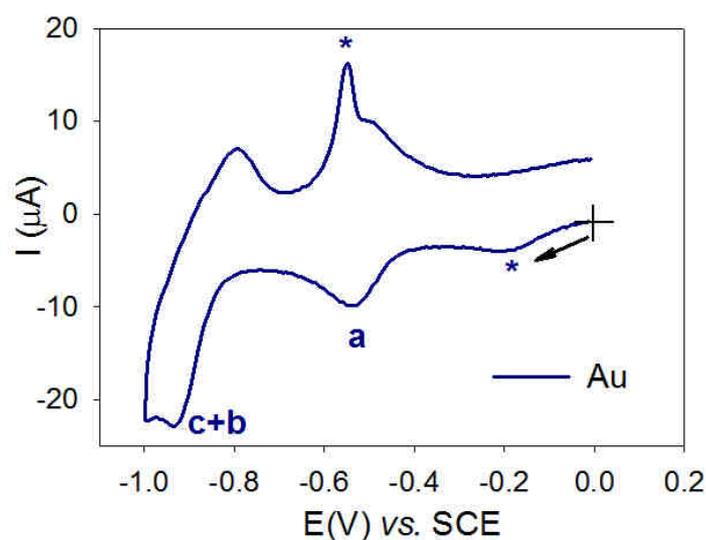


Figure 55 : Voltampérométrie cyclique du composé 81Cl_4 dans H_2O (10^{-4} M) en présence de KCl à 0,1 M avec une électrode de travail en or, vitesse de balayage = $100 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $d = 3 \text{ mm}$, * : pic de désorption.

La spectroélectrochimie montre que la première réduction est typique de la réduction d'un viologène (formation du radical cation) (Figure 56A).⁹⁶ La première réduction de 81Cl_4 correspond donc à la réduction de la partie viologène du cyclophane. Les deux réductions suivantes peuvent être attribuées alors à une première réduction du diazapyrénium et à la réduction du radical cation du viologène. Le décalage de la réduction du diazapyrénium comparé au N,N' -diméthyl-diazapyrénium (Figure 56B) peut être présumé par le fait que la

formation du radical cation avec un électron libre rend plus difficile la réduction du diazapyrénium. Ce décalage peut expliquer aussi pourquoi la seconde réduction du diazapyrénium n'est pas observée. La spectroélectrochimie a pu être réalisée seulement jusqu'à la première réduction, celle du viologène car, après la réduction de l'unité diazapyrénium le produit s'adsorbe sur l'électrode.

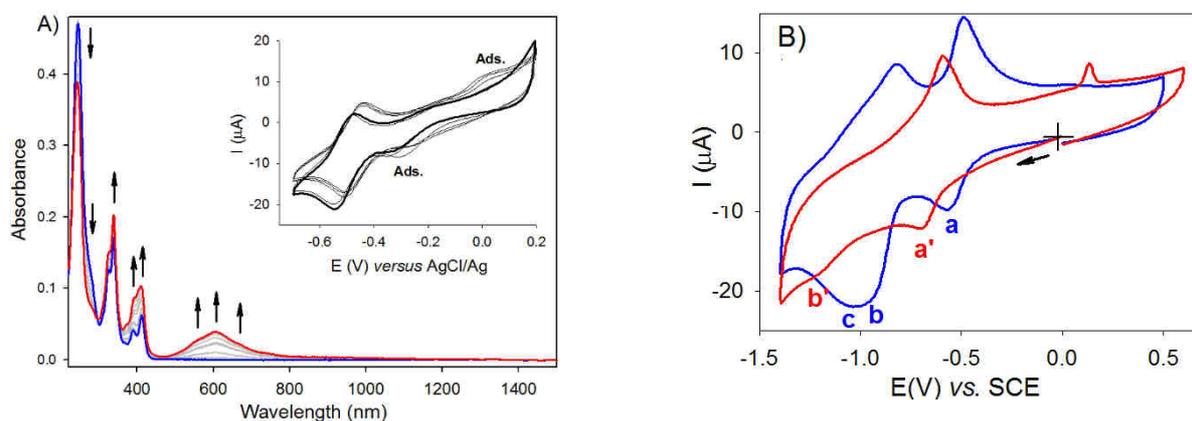


Figure 56 : A) Spectroélectrochimie du composé 81Cl₄ dans H₂O (4.3 10⁻⁴ M) en présence de KCl à 0,1 M avec comme électrode de travail une grille d'or avant réduction à un électron en bleu puis après en rouge, vitesse de balayage = 100 mV.S⁻¹. B) Voltampérométrie cyclique du composé 81Cl₄ dans H₂O (10⁻⁴ M) en présence de KCl à 0,1 M en bleu ; Voltampérométrie cyclique du composé *N,N*-diméthyl-diazapyrène dans H₂O (10⁻⁴ M) en présence de KCl à 0,1 M en rouge ; avec comme électrode de travail en carbone vitreux, vitesse de balayage 100 mV.S⁻¹, d = 3 mm.

Les vagues de la première réduction du diazapyrénium et de la seconde réduction du viologène sont trop proches pour permettre de fixer le potentiel d'observation juste après la réduction du diazapyrène. Enfin, une adsorption du composé réduit sur l'électrode est observée et empêche de conclure définitivement sur la nature des processus électrochimiques. Par conséquent, nous n'avons pas pu déterminer par spectroélectrochimie si des π -dimères ou des π -mères se forment.

II. 3. Approche synthétique de cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur hexan-1,6-diyl

II. 3. a. Synthèse par substitution nucléophile

Pour synthétiser le cyclophane diazapyrénium-viologène **82** avec un espaceur hexan-1,6-diyl, la même méthode que pour le cyclophane **81**(PF₆)₄ a été utilisée. Le viologène **89** a été mis à réagir avec le diazapyrène **85** dans le DMF à 80 °C pendant une semaine (Schéma 27). Après un échange d'anion en hexafluorophosphate, le produit isolé s'est avéré être le composé **90**, correspondant au composé ayant subi une seule substitution nucléophile avant la cyclisation. Ce composé **90** a ensuite été mis en solution dans le DMF à 80 °C pour que s'opère la cyclisation mais aucune évolution n'a été constatée en une semaine. Le même composé a été mis en solution dans le DMF à 80 °C en présence de TTF (Schéma 27) supposé servir de template et favoriser la cyclisation. Malheureusement, encore une fois, aucune réaction n'a lieu après une semaine et le composé **90** a été récupéré intact. L'échec de cette réaction a été attribué à un effet pair/impair déjà observé dans la synthèse de cyclophanes bis-viologènes non substitués.⁹⁶

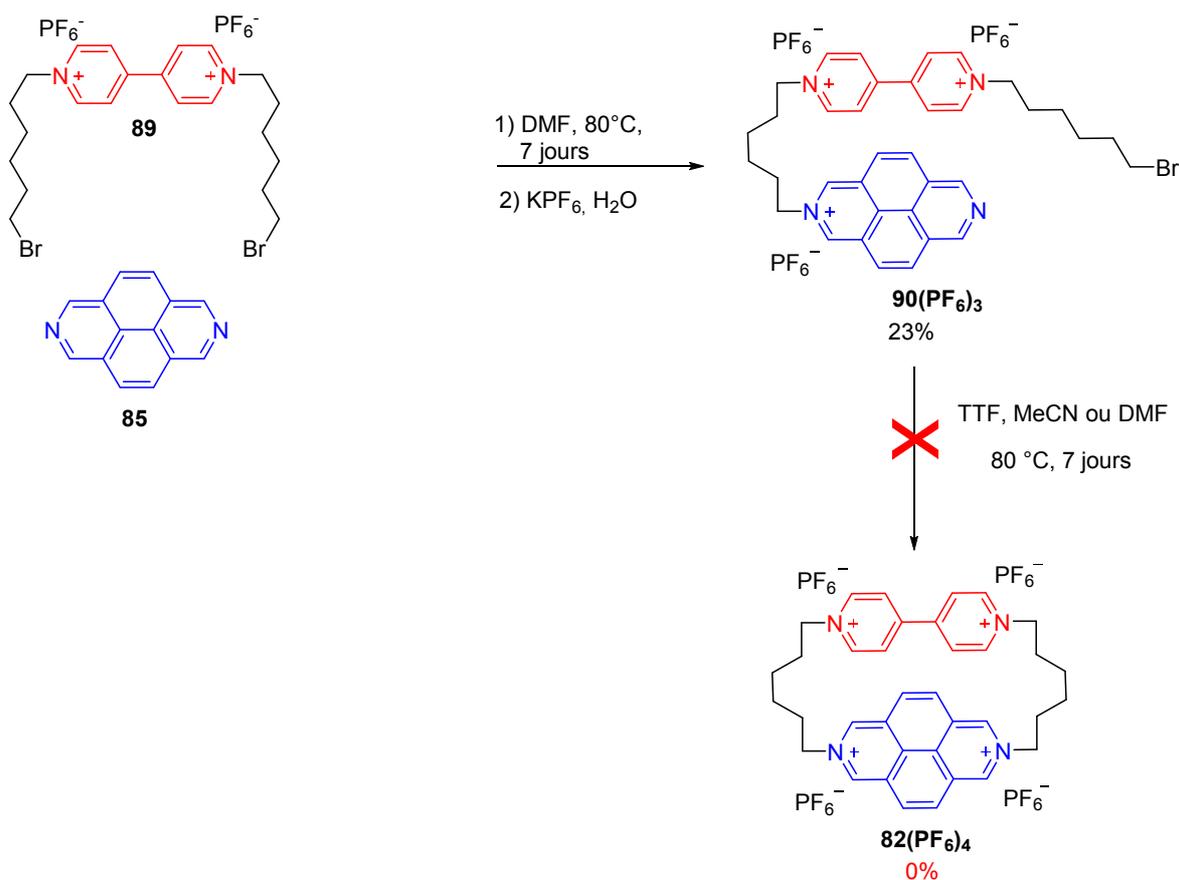


Schéma 27 : Tentative de synthèse du cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur hexan-1,6-diyl.

II. 3. b. Synthèse par sel de Zincke

En raison de l'échec de la précédente méthode et en se basant sur les travaux précédent du laboratoire, une synthèse faisant appel à la réaction de Zincke a alors été envisagée. La réaction de Zincke est une réaction dans laquelle une pyridine est transformée en pyridinium par réaction avec le 2,4-dinitro-chlorobenzène puis une amine.¹⁵⁵ La voie de synthèse envisagée via la réaction de Zincke entre le viologène-diamine **91** et le diazapyrénium **92** pour cycliser et former le cyclophane **82** est décrite sur la Figure 57.

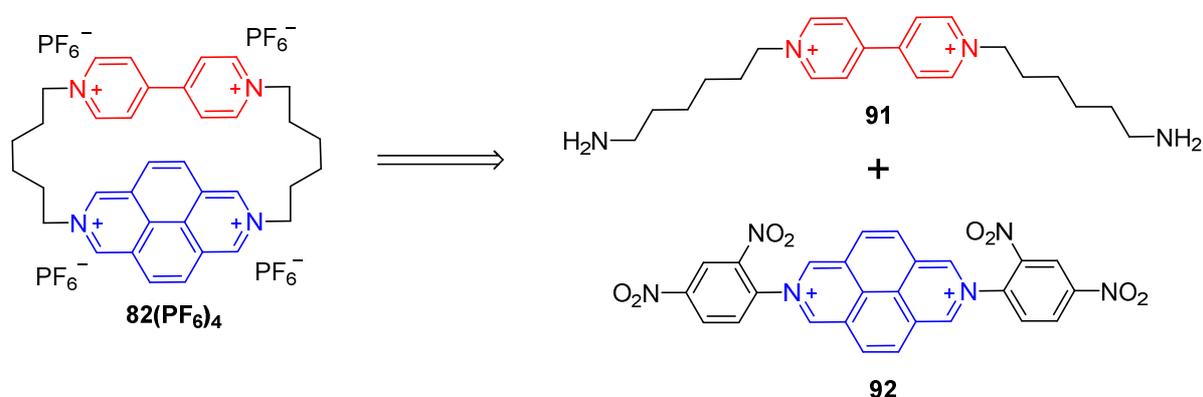


Figure 57 : Rétrosynthèse du cyclophane **89** par réaction de Zincke.

Nous avons envisagé de préparer le viologène-diamine **91** par une synthèse de Gabriel.¹⁵⁶ Un exemple de viologène-diamine avec une chaîne propyle est décrit dans la littérature.¹⁵⁷ Le phtalimide de potassium **93** a été mis à réagir avec le 1,6-dibromohexane en excès dans le DMF à température ambiante (Schéma 28). Le composé **94** a été isolé avec un rendement de 94%. Dans un second temps, une substitution nucléophile entre la 4,4'-bipyridine et le composé **94** dans l'acétonitrile à reflux a fourni le viologène **95Br₂** avec un rendement de 79%. Le viologène **95Br₂** a été chauffé dans l'acide bromhydrique 40% pendant trois jours. Après évaporation, les analyses RMN et spectrométrie de masse ont montré la formation du viologène **96Br₄**. Hélas, la neutralisation des ammoniums du viologène **96Br₂** requiert l'emploi d'une solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau et la solution est passée d'incolore à bleu foncé, signifiant la formation d'un radical cation. La spectrométrie de masse révèle que le viologène **91Br₂** n'a pas été formé, vérifiant l'instabilité probable des viologènes en milieu basique.^{124,125} D'autres bases plus faibles telles que du carbonate de potassium ou

du bicarbonate de sodium ont été utilisées pour la déprotonation du composé **96Br₄**. Le même constat est fait et on observe la réduction/dégradation du viologène. Nous observons aussi le même résultat en partant du viologène **95(PF₆)₂** possédant des ions hexafluorophosphates.

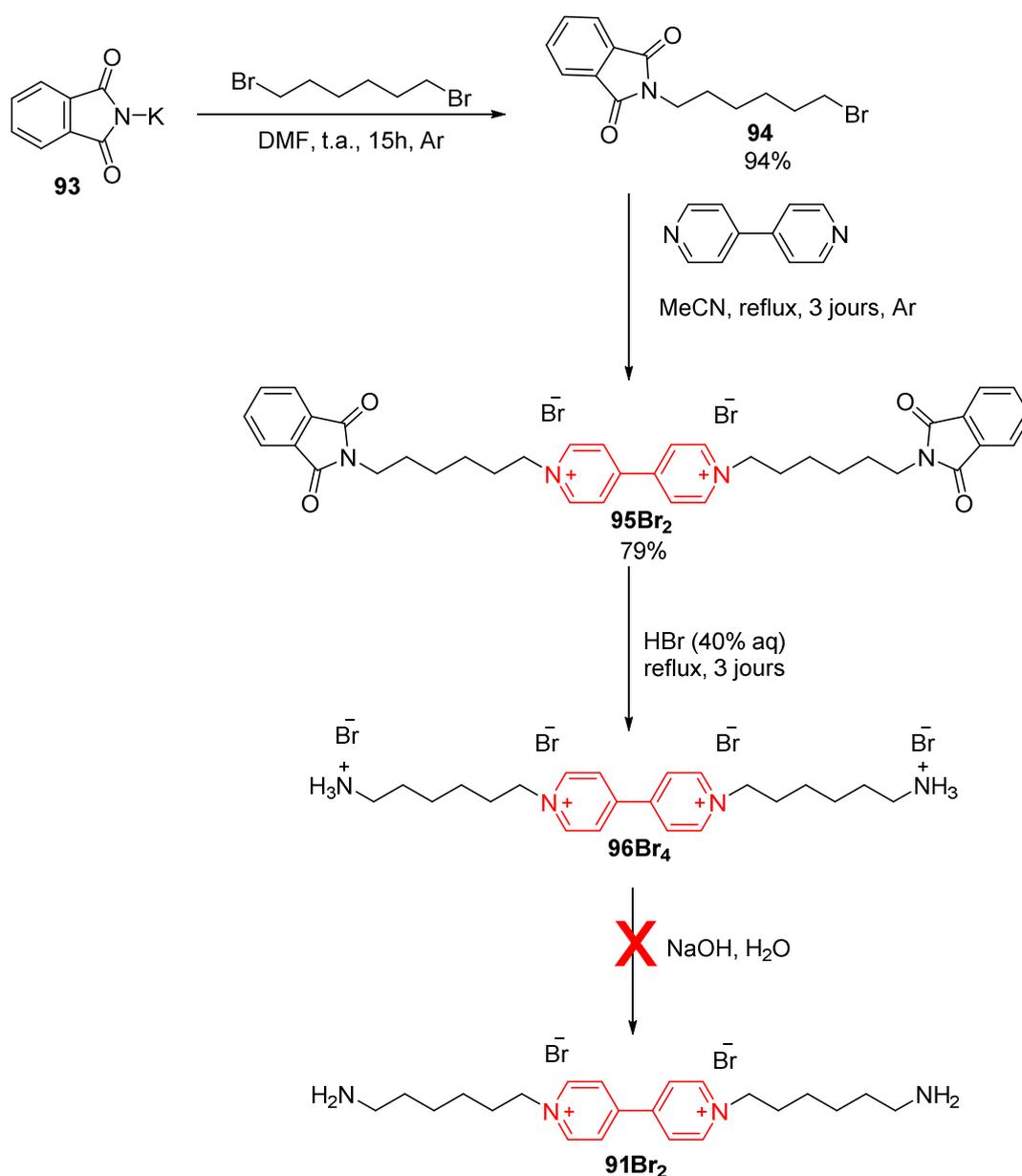


Schéma 28 : Tentative de synthèse de viologène diamine.

Le viologène **91** ayant été impossible à obtenir, cette voie de synthèse du cyclophane diazapyrénum-viologène **89** n'a pas été poursuivie.

III. Approches synthétiques de cyclophanes diazapyrénium substitués-viologènes

La méthode la plus simple pour synthétiser les cyclophanes diazapyrénium substitués-viologènes est par substitution nucléophile comme décrit précédemment, c'est-à-dire en faisant réagir le 2,7-diazapyrène et un viologène *N*-substitué avec une chaîne bromée sur chaque azote.

III. 1. Synthèse de 2,7-diazapyrène substitué

Dans la littérature, aucun exemple de 2,7-diazapyrène substitué 4, 5, 9 et 10 n'est décrit. Une synthèse avec des substituants aryles sur les positions ortho des azotes existe.¹⁵⁸ Cependant dans notre cas, la substitution en ces positions n'est pas désirable car les chaînes alkyles sont proches des azotes, ce qui rendrait la quaternisation difficile voire impossible.

L'approche synthétique envisagée (Figure 58) consiste à effectuer une réaction de McMurry sur une bipyridine substituée en positions 3, 3', 5, 5' par des cétones.¹⁵⁹ Cette réaction devrait être favorisée par une aromatisation. La bipyridine substituée en position 3, 3', 5, 5' par des cétones serait préparée à partir du tétraacide carboxylique **97**. La bipyridine **97** devrait être obtenue par oxydation des méthyles de la bipyridine **98**. Le composé **98** serait pour sa part synthétisé par couplage ou homocouplage de la pyridine **99** ou de la 3,5-lutidine.

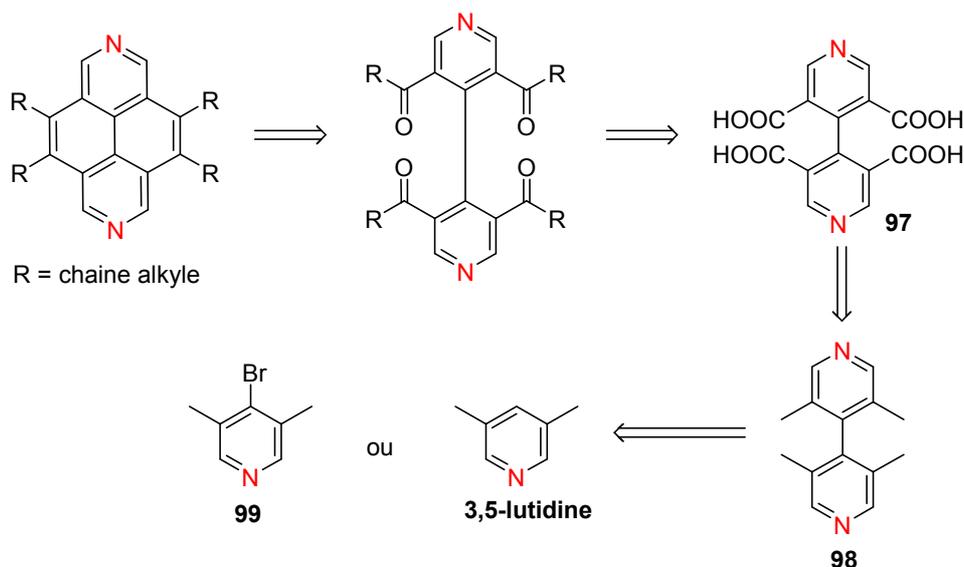


Figure 58 : Rétrosynthèse de 2,7-diazapyrène substitué.

Tout d'abord, un homocouplage de la 3,5-lutidine au sodium a été tenté selon les conditions décrites par Rebek.¹⁶⁰ La 3,5-lutidine a été mise à réagir avec du triméthylchlorosilane, du sodium dans le THF (Schéma 29). Un mélange de plusieurs composés difficilement séparables a été obtenu, mais un contrôle par spectrométrie de masse a montré que la bipyridine **98** n'en faisait pas partie. L'encombrement stérique des méthyles en position 3 et 5 ne doivent pas favoriser le couplage en position 6 de lutidine.

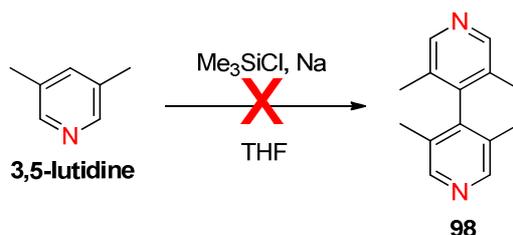


Schéma 29 : Couplage au sodium.

Le couplage au sodium n'ayant pas fonctionné, nous avons alors envisagé d'effectuer un homocouplage sur la pyridine bromée **99**. Cette pyridine a été obtenue en trois étapes à partir de la 3,5-lutidine (Schéma 30). Dans un premier temps, une réaction entre la 3,5-lutidine, de l'eau oxygénée et de l'acide acétique a donné le dérivé *N*-oxyde **100** avec un rendement de 80%. Le *N*-oxyde **100** a ensuite été converti en dérivé bromé **101** par ajout de

dibrome et de carbonate de potassium dans le chloroforme à reflux. Le *N*-oxyde **102** avec le brome en position 2 est également observé mais comme sous-produit. La bromation est réalisée sur le *N*-oxyde, car une substitution électrophile aromatique est difficile sur les pyridines non oxydées. Le *N*-oxyde **101** a ensuite été réduit en bromopyridine **99** par du tribromure de phosphore. La réaction de couplage de **99** a été effectuée dans les mêmes conditions de couplage vu au chapitre 2, c'est-à-dire avec un catalyseur de nickel activé par du zinc. Malheureusement, au cours de cette réaction seule la 3,5-lutidine, correspondant au produit de déhalogénéation, est obtenue.

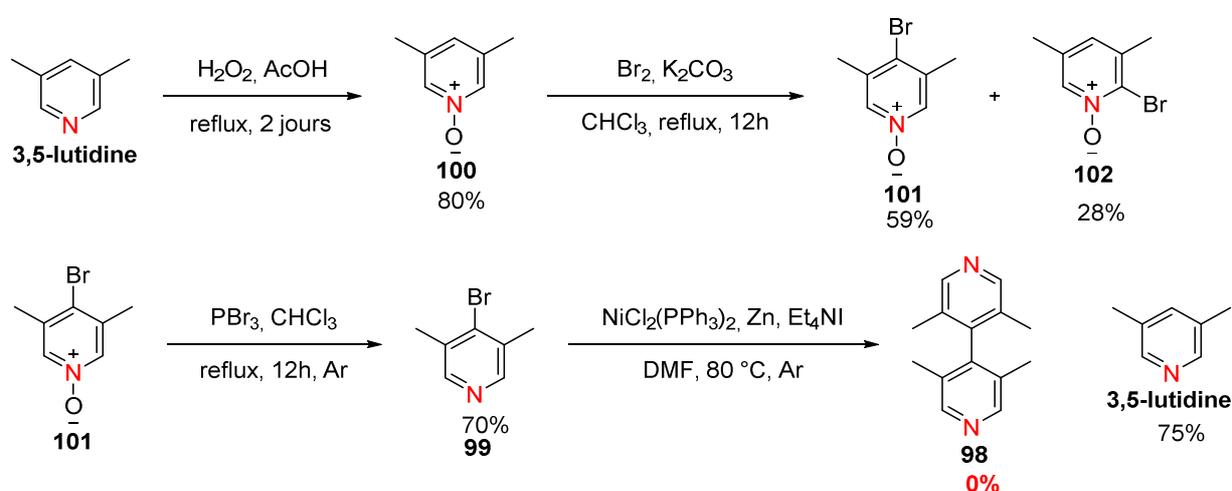


Schéma 30 : Tentatives de synthèse de la bipyridine **98**.

Les méthodes d'hétérocouplage de Stille ont aussi été abordées. Ce type de couplage implique d'abord la préparation d'un dérivé organostannique. Ce dérivé **103** a été obtenu par un échange halogène-lithium, suivi d'une addition du tributylchlorostannane avec un rendement de 50% (Schéma 31). Le produit déhalogéné est aussi observé avec un rendement de 48%. Le couplage de Stille entre l'organostannique **103** et la pyridine bromée **99** a fourni seulement le produit déhalogéné.

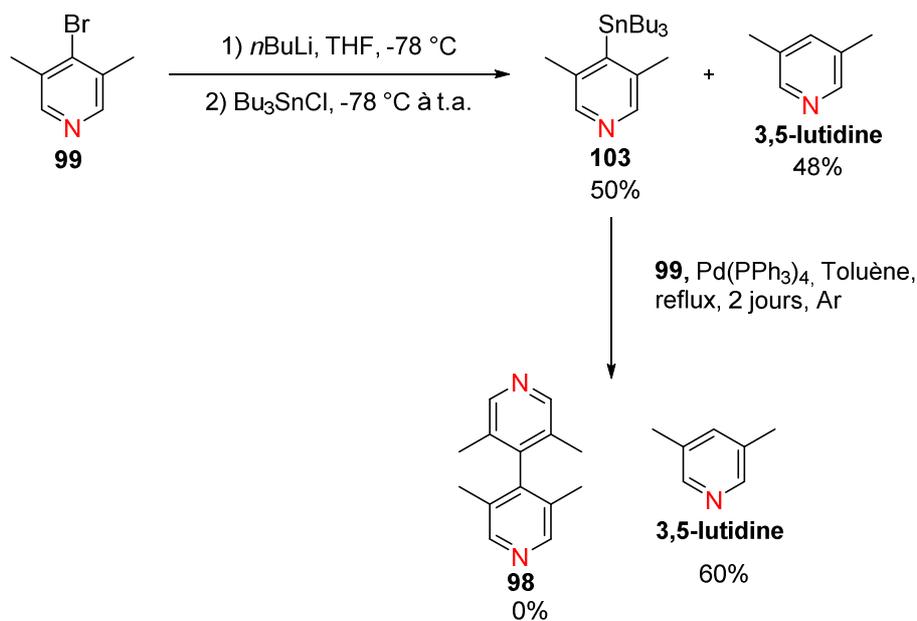


Schéma 31 : Synthèse de l'organostannique 103 et tentative de couplage de Stille.

III. 2. Synthèse à partir de NTCDA

Suite aux difficultés rencontrées au cours de la synthèse précédente, une autre stratégie a été explorée en parallèle. Cette approche consiste à per-bromer directement le NTCDA puis réaliser une réaction de couplage pour insérer les chaînes alkyles et enfin effectuer les réactions d'oxydation et de réduction pour obtenir un diazapyrène substitué (Figure 59). La réaction de couplage sera un couplage de Stille qui ne nécessite pas l'utilisation d'une base, réactif vis-à-vis du NTCDA.

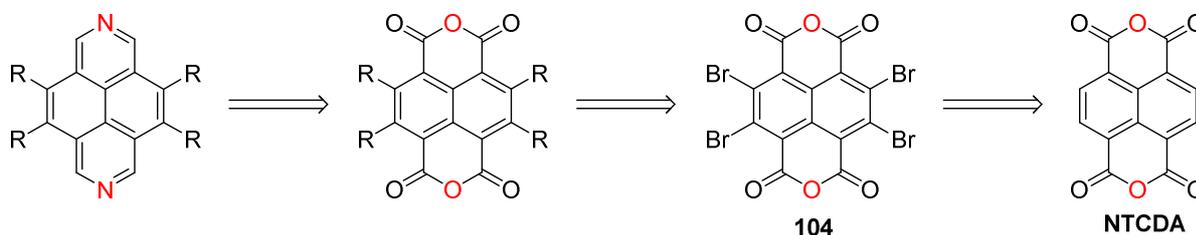


Figure 59 : Rétrosynthèse de 2,7-diazapyrène substitué à partir du NTCDA.

Pour per-bromer le NTCDA, plusieurs méthodes sont connues.¹⁶¹⁻¹⁶³ La moins chère est de faire réagir le NTCDA avec le 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoin (65€ les 500 g) dans

l'acide sulfurique concentré (Schéma 32).¹⁶⁴ Par cette réaction, le composé **104** est isolé avec un rendement de 82% (Schéma 32). Le composé organostannique **106** nécessaire pour le couplage de Stille a été synthétisé à partir de l'alcyne vrai **105** par un échange halogène-lithien, suivi d'ajout de tributylchlorostannane avec un rendement de 72%. La réaction de couplage a ensuite été tentée sans succès dans le toluène à reflux avec du palladium tétrakis(triphénylphosphine) comme catalyseur.

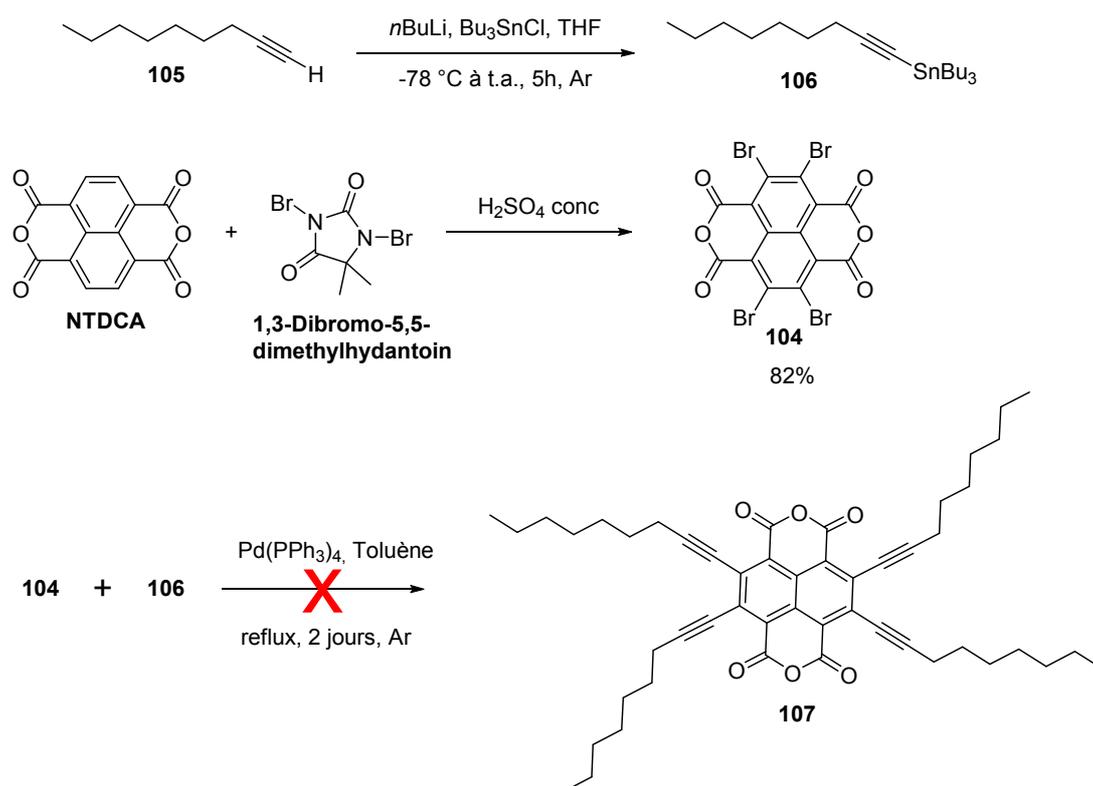


Schéma 32 : Tentative de synthèse à partir de NTCDA.

Toujours dans le même esprit, une réaction de couplage par un réactif de Gilman (organocuprate lithien) est envisagée.¹⁶⁵ Pour cela, afin d'éviter des réactions parasites, le composé **104** a été transformé en tétraester **108** (Schéma 33). L'estérification a été réalisée dans l'eau à reflux avec du carbonate de potassium, du 4-bromobutane et du bromure de tétrabutylammonium avec un rendement de 44%. Une réaction de couplage a ensuite été tentée. Un organocuprate lithié (ou réactif de Gilman) a été formé *in situ* par ajout de *n*BuLi sur de l'iodure de cuivre à -78 °C. Le composé **108** et le [1,3-bis(diphénylphosphino)propane]dichloronickel(II) (NiCl₂dppp), utilisé comme catalyseur, ont

été ensuite ajoutés au mélange réactionnel. Malheureusement, un mélange de sept composés difficilement séparables a été obtenu. Le résultat est le même à température ambiante. Par conséquent, cette voie de synthèse s'est avérée inefficace.

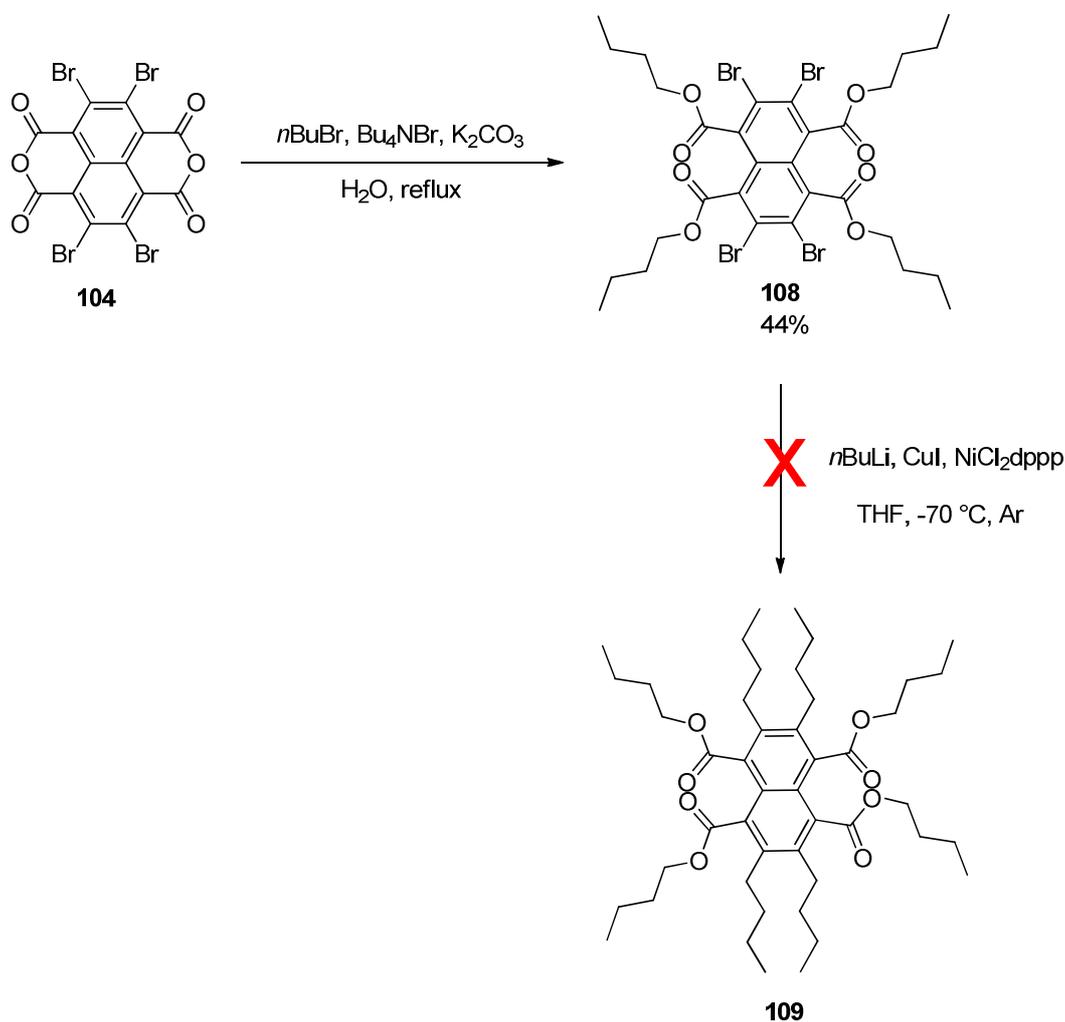


Schéma 33 : Synthèse du tétraester 108 puis tentative de couplage.

Que ce soit à partir de NTCDA ou de pyridine, les tentatives de synthétiser des diazapyrènes substitués n'ont rencontré aucun succès. La synthèse de diazapyrène substitué est difficile, ce qui peut expliquer pourquoi ils sont absents dans la littérature.

IV. Conclusion et perspective

Un cyclophane diazapyrénium-viologène comportant des espaceurs pentan-1,5-diyl a été obtenu par la voie de synthèse inspirée de la « Blue-Box ». Le même effet pair/impair que

pour la synthèse de cyclophanes bis-viologènes a été mise en évidence car il a été impossible de synthétiser un cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur hexan-1,6-diyl. Une méthode pour contourner l'effet pair/impair a été expérimentée mais aucun succès n'est obtenu. Un grand problème pour cette approche est la synthèse de 2,7-diazapyrénium. Cette synthèse est chronophage et ne permet d'obtenir qu'une petite quantité de produit. Les études électrochimiques et spectroélectrochimique du composé **81Cl₄** ne nous a pas permis de déterminer si il y a π -dimérisation.

Diverses méthodes ont été tentées pour synthétiser des 2,7-diazapyrénium substitués sans succès. Une nouvelle voie de synthèse qui devrait avoir plus de chance de fonctionner serait de réaliser des benzénallation de type 6-endo-dig¹⁶⁶ sur des 4,4'-bipyridine substituées en positions 3 et 3' par des fonctions alcynyle, formant alors des 2,7-diazapyrènes substitués deux fois (Schéma 34).

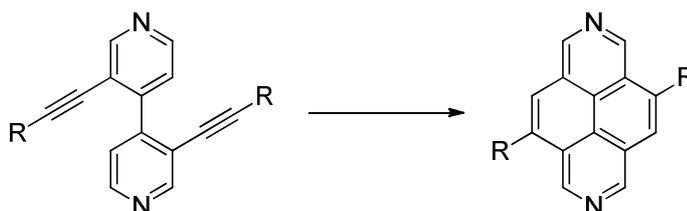


Schéma 34 : Synthèse de 2,7-diazapyrène substitué à partir de bipyridine substituée en position 3 et 3' par des alcynes.

Conclusion générale

Les viologènes sont des molécules très utilisées en supramoléculaire grâce à leur caractère électro-stimulable. La π -dimérisation est une interaction pouvant être utilisée comme liaison supramoléculaire réversible pour induire un mouvement moléculaire sous contrôle redox. Les cyclophanes bis-viologènes, constitués de deux unités viologènes liées par des liaisons covalentes sont capables d'effectuer un mouvement moléculaire directionnel par stimulus redox. Le dépôt de ces cyclophanes sur des surfaces conductrices permet d'envisager un dispositif de stockage d'information sur une seule molécule. Une unité viologène sera modifiée pour permettre la déposition sur surface et l'autre effectuera le mouvement.

La synthèse de viologènes tétrasubstitués en position 2 et 6 s'est révélée impossible. La substitution de la 4,4'-bipyridines en position 2, 2', 6 et 6' par de longues chaînes alkyles génère une gêne stérique trop importante pour effectuer une réaction de quaternisation. L'option de s'orienter vers la synthèse de 4,4'-bipyridines disubstituées en positions vicinales a alors été choisie. L'encombrement stérique est toujours conséquent et limite fortement les réactions de quaternisations. Des viologènes substitués par des chaînes octadécyles ont été obtenus. Par le biais d'une réaction de cyclisation assistée par micro-onde, un cyclophane bis-viologène dissymétrique a été obtenu mais n'a pas encore été isolé. Bien que l'objectif ait partiellement été atteint, des nouvelles voies de synthèses quasi-inexistantes dans la littérature ont pu être développées. De plus, nous avons pu constater que les 4,4'-bipyridines substituées par des chaînes alkyles s'organisent sur surfaces de HOPG.

Afin de contourner les effets stériques, des synthèses de cyclophanes diazapyrénium-viologène avec l'unité diazapyrénium substituée en positions 4, 5, 9 et 10 ont été entreprise. Diverses voies de synthèses ont été explorées mais n'ont pas abouti aux composés souhaités. La difficulté de synthèse peut expliquer pourquoi ces composés n'ont jamais été décrits dans la littérature. Un cyclophane diazapyrénium-viologène, modèle non substitué avec des espaceurs pentan-1,5-diyl, a tout de même été synthétisé. Son comportement a été étudié par électrochimie et par spectroélectrochimie mais il reste difficile de déterminer s'il y a π -dimérisation. Un effet pair/impair de la synthèse a été mis en évidence car il a été impossible de synthétiser un cyclophane diazapyrénium-viologène avec un espaceur hexan-1,6-diyl avec

la même voie de synthèse. D'autres approches mises en œuvre n'ont pas non plus permis d'obtenir ce cyclophane.

Une solution envisagée à l'heure actuelle est de remplacer les bipyridines substituées en position 2 et 2' par des bipyridines substituées en position 3 et 3'. Cela permettra de s'affranchir des problèmes stériques dans le cas des cyclophanes bis-viologènes, mais induira une légère déformation des unités viologènes en contact avec la surface. Des réactions de benzénation de type 6-endo-dig sur des 4,4'-bipyridines substituées en positions 3 et 3' par des fonctions alcynyle serait aussi une solution pour former des 2,7-diazapyrènes substitués deux fois. Des résultats encourageant de synthèse ont été obtenu au cours de cette dernière année par un étudiant de Master 2 qui va continuer à explorer cette voie.

Experimental part

I. General methods and materials

Commercially available reagents and solvents were used as purchased without purification. Dichloromethane was distilled over CaH₂. THF was distilled over Na/benzophenone under argon. Column chromatography was performed with silica gel from Merk (silica gel 60, 0.04-0.063 nm). The following compounds were prepared as described in the literature: **chelidonic acid**,¹²⁶ **chelidamic acid**,¹²⁷ **43**,¹²⁸ **66**,¹⁴⁶ **67**,¹⁴⁶ **68**,¹⁴⁶ **69**,¹⁴⁶ **83**,¹⁵³ **84**,¹⁵³ **86**,¹⁵² **87**,¹⁵² 2,7-diazapyrene **85**,^{152,153} **104**,¹⁶⁴ **106**,¹⁶⁷ **108**.¹⁶⁷

Proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectra were recorded on 300, 400 or 500 MHz Bruker instruments. Data are presented as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, sext = sextet, m = multiplet), coupling constants (J in Hz) and integration. Chemical shifts were determined by taking the solvent as a reference: CHCl₃ (7.26 ppm), MeCN (1.94 ppm), MeOH (3.31 ppm), Me₂SO (2.50 ppm), (CH₃)₂CO (2.05 ppm) for ¹H NMR and CHCl₃ (77.2 ppm), MeCN (1.3 ppm), Me₂SO (39.5 ppm), (CH₃)₂CO (29.8 ppm) for ¹³C NMR.

NMR spectra were recorded at the Service de RMN, Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Mass spectra were performed by the Service de Spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie, Université de Strasbourg. Elemental analyses were performed at the Service de Microanalyse, Université de Strasbourg (France). Electrochemical and spectroelectrochemical studies were performed by Corinne Boudon and Laurent Ruhlmann (Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg). Spectroelectrochemical studies were performed by Laurent Ruhlmann (Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177, Université de Strasbourg). STM studies were performed by Can Wang and Artur Ciesielski (laboratoire de Nanochimie, Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires).

Electrochemical and spectroelectrochemical measurement:

Electrochemical experiments were performed as follows. The compound was studied in H₂O (0.1 mM + 0.1 KCl). KCl (Prolabo, Normapur) was used as received. The electrochemical measurements were carried out at room temperature (20 °C) in H₂O containing 0.1 M KCl in a classical three-electrode cell. The electrolyte was degassed by bubbling argon through the solution for at least 5 min, and an argon flow was kept over the solution during measurements. The electrochemical cell was connected to a computerized multipurpose electrochemical device (Autolab, Eco Chemie BV, The Netherlands) controlled by a GPES software (v. 4.7) running on a PC computer. The working electrode was a glassy carbon (GC) disk electrode (diameter: 3 mm), or a gold disk electrode (diameter: 2 mm). The disks were used either motionless for cyclic voltammetry (100 mV.s⁻¹ to 10 V.s⁻¹) or as a rotating disk electrode. The auxiliary electrode was a Pt wire, and the pseudo reference electrode a Pt wire. All potentials are given vs. Saturated Calomel Electrode (SCE) and are uncorrected from ohmic drop.

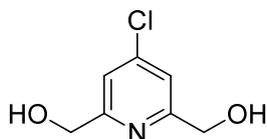
UV-Vis-NIR spectroelectrochemical experiments were performed with an optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell (University of Reading UK, Hartl, F.) equipped with a Pt mini-grid working electrode (AgCl/Ag as reference) and CaF₂ optical windows. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical analyses have been carried out with a Zeiss MCS 601 UV-vis-NIR diode array spectrometer. Spectrophotometric analyses of the films have been conducted using a 0.1 mol L⁻¹ solution of KCl in H₂O. Water used for all electrochemical measurements was obtained by passing it through a Milli-RO4 unit and subsequently through a Millipore Q water purification set.

STM measurement:

The STM studies of the self-assembly in two dimensions were performed using a Veeco scanning tunneling microscope (Multimode Nanoscope III, Veeco) at the interface between highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and a supernatant solution. Solutions of investigating molecules were applied to the basal plane of the surface. For STM measurements the substrates were glued on a magnetic disk and an electrical contact is made with silver paint (Aldrich Chemicals). The STM tips were mechanically cut from a Pt/Ir wire (80/20,

diameter 0.25 mm, commercially available from Goodfellow.uk). The raw STM data were processed through the application of background flattening (2nd degree least square polynomial fitting on both X and Y directions) and the drift was corrected using the underlying graphite lattice as a reference. The latter lattice was visualized by lowering the bias voltage to 20 mV and raising the current to 65 pA. All of the models were minimized with Chem3D at the MM2 level and subsequently rendered with QuteMol. The compounds were dissolved directly in phenyloctane for 1-10 mM and heated at 100 °C for few minutes (~10 min).

II. Experimental procedures



(4-chloropyridine-2,6-diyl)dimethanol

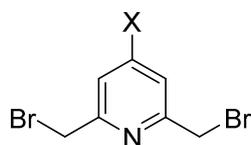
Chemical Formula: C₇H₈ClNO₂

Molecular Weight: 173,60

Compound **42**

Sodium borohydride (3.14 g, 82.9 mmol) was added in portions to a solution of chloro-2,6-dimethylpyridinedicarboxylate **43** (4.00 g, 17.5 mmol) in methanol (100 mL) at 0 °C. The orange solution was refluxed for 20 h under argon. After cooling to r.t., acetone (24 mL) was added and the solution was refluxed for 1 h. After cooling to r.t., a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (24 mL) was added and the solution was refluxed for 1 h. The solution turned green then colorless. After cooling to r.t., water was added (100 mL) and the solution was continuously extracted with chloroform for 48 h. Upon cooling to r.t., the compound crystallized in the organic phase to afford compound **42** as white needles (2.44 g, 14.1 mmol, 80%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, 25 °C) δ = 4.65 (s, 4H, -CH₂), 7.44 (s, 2H, -ArH).



X = Br, Cl

Compound **44 + 44'**

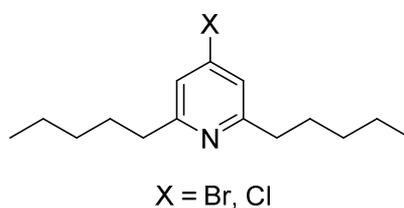
Hydrobromic acid (48%, 20 mL) was added slowly to compound **42** (1.98 g, 11.4 mmol). The mixture was heated at 125 °C for 16 h and then cooled to room temperature. The resulting residue was dissolved in H₂O (50 mL) to give a yellow solution. To this solution was added saturated NaHCO₃ until pH 8. The resulting aqueous solution was extracted with CH₂Cl₂ (4 ×

50 mL), and the combined organic layers were dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under vacuum, and the resulting material was purified by flash column chromatography (EtOAc/hexane, 1/9 to 1/4) to give a mixture of compounds **44** and **44'** (1.72 g, 5.7 mmol, 50%) as a white solid.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 4.48 (m, 4H, -CH₂), 7.39 (s, 2H, -ArH).

ESI MS: Calc. [C₇H₇NBr₂Cl]⁺ = 297.86 Found [MH⁺] = 297.86.

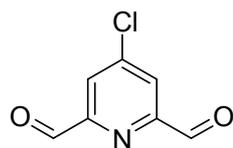
Calc. [C₇H₇NBr₃]⁺ = 341.81 Found [MH⁺] = 341.81.



Compound **45** + **45'**

Compound **44** + **44'** (0.61 g, 1.77 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to a solution of *n*-butylmagnesium bromide **47** (6 mL of a 2 M solution in Et₂O, 12 mmol) in THF (30 mL) under argon. The mixture was stirred for 18 h. Water (40 mL) was added carefully then diethyl ether (40 mL) was added. The aqueous layer was extracted twice with diethyl ether and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/EtOAc, 7/3) to afford compounds **45** + **45'** as a yellow oil (14.2 mg, 0.053 mmol, 3%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.51-1.06 (m, 6H), 1.11-1.49 (m, 4H), 1.51-2.18 (m, 4H), 2.73-2.75 (m, 4H), 3.14-3.16 (m, 4H), 6.69-7.12 (m, 2H).



4-chloropyridine-2,6-dicarbaldehyde

Chemical Formula: C₇H₄ClNO₂

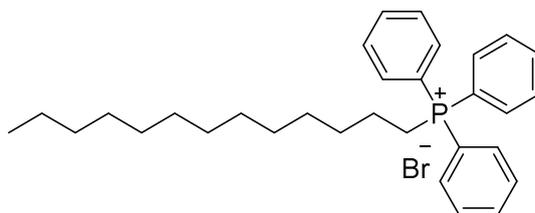
Molecular Weight: 169,56

Compound **46**

Selenium oxide powder (3.09 g, 27.8 mmol) was added to a solution of (4-chloropyridine-2,6-diyl)dimethanol **42** (2.30 g, 13.2 mmol) in 1,4-dioxane (50 mL). The mixture was stirred under argon at reflux for 5 h. After cooling to r.t., the black solid was filtered and the orange filtrate was concentrated. The crude solid was purified by column chromatography (SiO₂, CHCl₃) to afford compound **46** as a beige solid (2.09 g, 12.33 mmol, 93%). The product was characterized by comparison with literature data.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 8.13 (s, 2H, -ArH), 10.14 (s, 2H, -CHO).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 125.5, 147.5, 154.1, 191.3.



triphenyl(tridecyl)phosphonium bromide

Chemical Formula: C₃₁H₄₂BrP

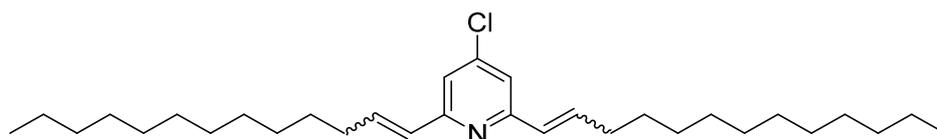
Molecular Weight: 525,55

Compound **47**

1-Bromododecane (13.2 mL, 55 mmol) was added to a solution of triphenylphosphine (17.3 g, 66 mmol) in toluene (100 mL). The mixture was stirred under argon at 110 °C for 15 h. After cooling to r.t., the solution was concentrated. The residue was triturated with diethyl ether to give **47** as a white solid (18.9 g, 35.96 mmol, 68%). The product was characterized by comparison with literature data.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.84 (t, J = 7 Hz , 3H, $-\text{CH}_3$), 1.16-1.25 (m, 16H, $-\text{CH}_2$), 1.58-1.60 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.74 (m, 2H, $-\text{PCH}_2$), 7.66-7.85 (m, 15H, $-\text{ArH}$).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 24.37.

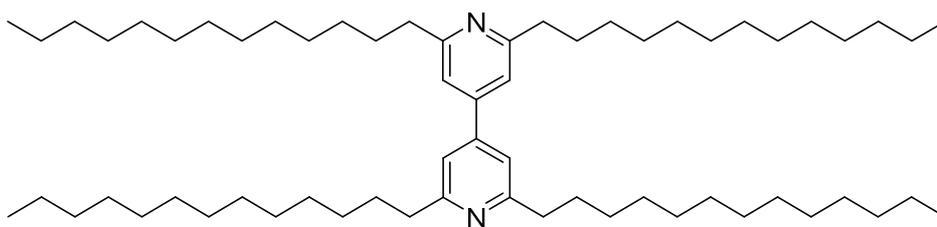


4-chloro-2,6-di(tridec-1-en-1-yl)pyridine
Chemical Formula: $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{ClN}$
Molecular Weight: 474,21

Compound **48**

n-Butyllithium (12.1 mL of a 1.6 M solution in hexane, 19.4 mmol) was added dropwise to a solution of triphenyl(tridecyl)phosphonium bromide **47** (9.90 g, 19.3 mmol) in THF (100 mL) at -78 °C under argon. The orange mixture was stirred under argon at -78 °C for 30 min. Then a solution of 4-chloropyridine-2,6-dicarbaldehyde **46** (1.49 g, 8.81 mmol) in THF (20 mL) was added to the mixture. The mixture was stirred under argon at -78 °C for 1 h then at r.t. for 10 h. The mixture was concentrated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford compound **48** as a white solid (2.92 g, 6.17 mmol, 70%). The product was used for the next step after characterization by ^1H NMR only.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 1.10 (t, J = 6.8 Hz , 6H, $-\text{CH}_3$), 1.49-1.73 (m, 36H, $-\text{CH}_2$), 2.46-2.48 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.82-2.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 6.10-6.16 (m, 1H, $-\text{HC}=\text{CH}$), 6.54-6.65 (m, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}$), 6.98-7.06 (m, 1H, $-\text{HC}=\text{CH}$), 7.22-7.85 (m, 2H, $-\text{ArH}$).



2,2',6,6'-tetratridecyl-4,4'-bipyridine
 Chemical Formula: $C_{62}H_{112}N_2$
 Molecular Weight: 885,59

Compound 52

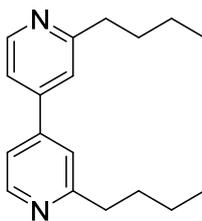
Zinc powder (0.59 g, 9.3 mmol) was added to a solution of dichlorobis-(triphenylphosphine)nickel(II) (6.07 g, 9.3 mmol) in DMF (100 mL). After 2 h of stirring, the green solution turned red. Then tetraethylammonium iodide (2.39 g, 9.3 mmol) and 4-chloro-2,6-di(tridec-1-en-1-yl)pyridine **48** (2.39 g, 9.3 mmol) was added to the mixture. The mixture was stirred under argon at 80 °C for 18 h. After cooling to r.t., water (100 mL) and dichloromethane (100 mL) were added. The black solid was removed by a filtration through a small pad of celite. The aqueous layer was extracted twice with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The crude product was dissolved in a mixture of cyclohexane/ethanol (120 mL/80 mL). Degassed palladium on carbon (10% wt, 0.72 g, 0.68 mmol) was added to the solution. The mixture was stirred under hydrogen (in a balloon) at r.t. for 3 days. The palladium was removed by filtration through a small pad of celite. The mixture was concentrated and the beige solid was recrystallized from diethyl ether to afford compound **52** as a white solid (2.71 g, 3.07 mmol, 66%).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 0.87 (t, J = 7 Hz, 12H, $-CH_3$), 1.25-1.37 (m, 80 H, $-CH_2$), 1.74 (q, J = 8 Hz, 8H, $-CH_2CH_2Ar$), 2.82 (t, J = 8 Hz, 8H, $-CH_2Ar$), 7.15 (s, 4H, $-ArH$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 14.2, 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 30.4, 32.0, 38.8, 117.7, 147.0, 162.9.

ESI MS: Calc. $[C_{62}H_{113}N_2]^+$ = 885.89, Found $[MH^+]$ = 885.89.

EA (%) calc. for $C_{62}H_{112}N_2$ (885.57): C 84.06, H 12.75, N 3.16, found: C 84.08, H 12.44, N 3.16.



2,2'-dibutyl-4,4'-bipyridine
Chemical Formula: C₁₈H₂₄N₂
Molecular Weight: 268,40

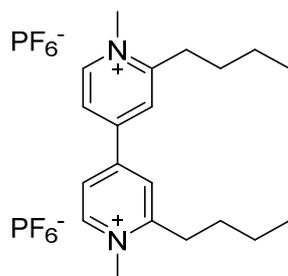
Compound **54**

n-Butyllithium (16.0 mL, 12.8 mmol) was added to 4,4'-bipyridine (1.21 g, 7.8 mmol) under argon. After 4 h of stirring, water (40 mL) was added carefully then dichloromethane (40 mL) was added. The aqueous layer was extracted twice with dichloromethane and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, EtOAc/cyclohexane, 1/3) to afford compound **54** as a yellow oil (250 mg, 0.93 mmol, 12%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 1.32-1.45 (sext, J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-CH₃), 1.68-1.78 (quin, J = 7.8 Hz, 4H, -CH₂CH₂Ar), 2.84 (t, J = 7.8 Hz, 4H, -CH₂Ar), 7.28 (dd, J = 1.5, 4 Hz, 2H, -ArH), 7.33 (s, 2H, -ArH), 8.57 (d, J = 5.1 Hz, 2H, -ArH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 14.0, 22.6, 32.1, 38.3, 118.8, 120.5, 146.3, 150.0, 163.5.

ESI MS: Calc. [C₁₈H₂₅N₂]⁺ = 269.20, Found [MH⁺] = 269.20



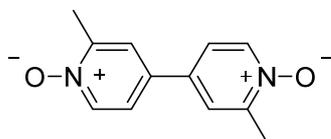
2,2'-dibutyl-1,1'-dimethyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium
hexafluorophosphate(V)
Chemical Formula: $C_{20}H_{30}F_{12}N_2P_2$
Molecular Weight: 588,39

Compound **57**(PF₆)₂

Iodomethane (3.0 mL, 48 mmol) was added to a solution of compound **54** (80 mg, 0.298 mmol) in acetonitrile (20 mL). The mixture was stirred under argon at 50 °C for 96 h. After cooling to r.t., the precipitate was filtered then dissolved in water. A saturated aqueous solution of KPF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **57** as a white solid (100 mg, 0.170 mmol, 57%).

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 1.00 (t, J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 1.46 (sext, J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-CH₃), 1.75 (quin, J = 8.1 Hz, 4H, -CH₂CH₂Ar), 3.11 (t, J = 8.1 Hz, 4H, -CH₂Ar), 4.26 (s, 6H, -NCH₃) 8.13 (dd, J = 2.1, 6.6 Hz, 2H, -ArH), 8.22 (s, 2H, -ArH), 8.72 (d, J = 6.6 Hz, 2H, -ArH).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 13.6, 22.7, 29.6, 33.2, 46.3, 124.3, 157.7, 147.8, 150.1, 161.3.



2,2'-dimethyl-[4,4'-bipyridine] 1,1'-dioxide
Chemical Formula: $C_{12}H_{12}N_2O_2$
Molecular Weight: 216,24

Compound **64**

A mixture of 2,2'-dimethyl-4,4'-bipyridine **60** (570 mg, 3.09 mmol), acetic acid (20 mL, 0.35 mol) and hydrogen peroxide (30% in water, 10 mL, 0.1 mol) was stirred at 90 °C for two days. After cooling to r.t., the solvents were evaporated. The residue was dissolved in CHCl₃

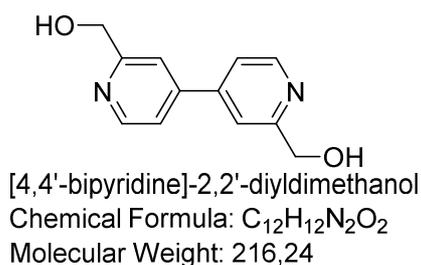
(50 mL) then a saturated solution of NaCl was added (50 mL). The aqueous layer was extracted twice with CHCl₃ and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 10/1) to afford compound **64** as a white-beige solid (401 mg, 1.85 mmol, 60%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 2.57 (s, 6H, -CH₃), 7.35 (dd, J = 2.5, 6.5 Hz, 2H, -ArH), 7.48 (d, J = 2.5, 2H, -ArH), 8.29 (d, J = 6.5 Hz, 2H, -ArH).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 18.1, 120.6, 123.4, 133.0, 139.8, 149.6.

ESI MS: Calc. [C₁₂H₁₃N₂O₂]⁺ = 217.10, Found [MH⁺] = 217.10.

EA (%) calc. for C₁₂H₁₂N₂O₂ (216.24): C 66.65, H 5.59, N 12.96, found: C 66.55, H 5.67, N 12.78.



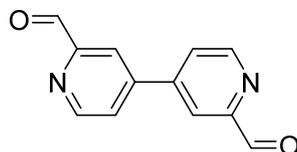
Compound **63**

A mixture of compound **64** (200 mg, 0.92 mmol) and acetic anhydride (20 mL, 0.21 mol) was refluxed under argon overnight. Then the solvent was evaporated. A mixture of the residue, K₂CO₃ (500 mg, 3.6 mmol), MeOH (10 mL) and H₂O (2 mL) were stirred at r.t. overnight. CHCl₃ (50 mL) and a NaCl saturated solution were added (50 mL). The aqueous layer was extracted twice with CHCl₃ and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 10/1) to afford compound **63** as a white solid (121 mg, 0.56 mmol, 62%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = δ 4.80 (s, 4H, -CH₂-OH), 7.39 (d, J = 5.4 Hz, 2H, -ArH), 7.46 (s, 2H, -ArH), 8.62 (d, J = 5.4 Hz, 2H, -ArH).

ESI MS: Calc. $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]^+ = 217.10$, Found $[\text{MH}^+] = 217.10$.

EA (%) calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.24): C 66.65, H 5.59, N 12.96, found: C 66.75, H 5.70, N 12.71.



[4,4'-bipyridine]-2,2'-dicarbaldehyde

Chemical Formula: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$

Molecular Weight: 212,20

Compound **58**

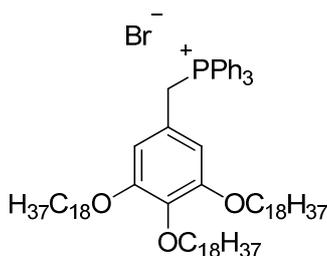
A mixture of compound **63** (105 mg, 0.54 mmol) and MnO_2 (201 mg, 2.31 mmol) in CHCl_3 (10 mL) was refluxed under argon for 2 h. The mixture was filtered and the filtrate was concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10/1) to afford compound **58** as a white-yellow solid (81 mg, 0.381 mmol, 71%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.82$ (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, -ArH), 8.25 (s, 2H, -ArH), 8.96 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, -ArH), 10.15 (s, 2H, -CHO).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 119.2, 125.3, 145.8, 151.3, 153.9, 192.9$.

ESI MS: Calc. $[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2]^+ = 213.07$, Found $[\text{MH}^+] = 213.07$.

EA (%) calc. for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (212.20): C 67.92, H 3.80, N 13.20, found: C 67.27, H 4.12, N 12.68.



triphenyl(3,4,5-tris(octadecyloxy)benzyl)phosphonium bromide

Chemical Formula: $C_{79}H_{130}BrO_3P$

Molecular Weight: 1238,75

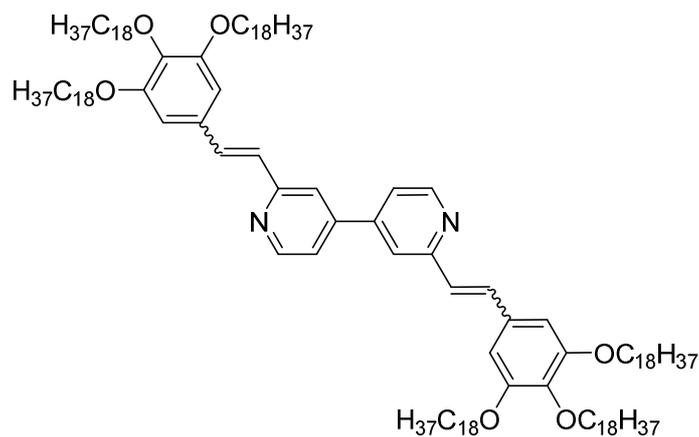
Compound **59**

A mixture of 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(octadecyloxy)benzene **69** (2 g, 2.19 mmol) and triphenylphosphine (632 mg, 2.41 mmol) in toluene (80 mL) was refluxed under argon for two days. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , $CH_2Cl_2/EtOH$, 10/0.2) to afford compound **59** as a white solid (2.41g, 1.95 mmol, 89%).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 9H), 1.01 – 1.49 (m, 93H), 1.49 – 1.75 (m, 6H), 1.89 (s, 3H), 3.51 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.84 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 6.26 (s, 2H), 7.55 – 7.79 (m, 15H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 14.2, 22.7, 26.1, 26.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 30.3, 31.9, 68.8, 73.3, 73.4, 109.5, 109.5, 117.7, 118.3, 121.6, 121.7, 130.0, 130.1, 134.5, 134.6, 134.8, 134.8, 137.6, 137.6, 153.1, 153.1.

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 23.12.

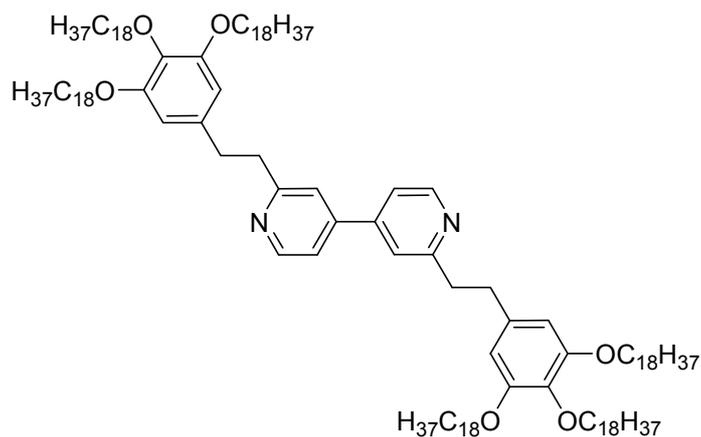


Chemical Formula: $C_{134}H_{236}N_2O_6$
 Molecular Weight: 1971,37

Compound **70**

A mixture of compound **58** (42 mg, 0.20 mmol), compound **59** (540 mg, 0.44 mmol) and KOH (34 mg, 0.6 mmol) in EtOH (40 mL) was refluxed under argon overnight. Then the solvent was evaporated. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford compound **70** as a yellow solid (355 mg, 0.165 mmol, 84%). The product was used without further purification for the next step.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.85(t, J = 6.6 Hz, 18H, - CH_3), 1.26 (m, 192H, - CH_2 -), 3.72 (m, 12H, - OCH_2 -), 6.51 (s, 1H, - $CH=CH$ -), 6.82 (s, 3H, - $CH=CH$ -), 7.15 (m, 2H, -ArH), 7.38 (m, 2H, -ArH), 7.53 (m, 2H, -ArH), 8.69 (m, 2H, -ArH).



Chemical Formula: $C_{134}H_{240}N_2O_6$
 Molecular Weight: 1975,40

Compound **71**

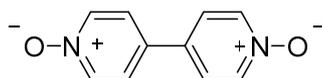
A mixture of compound **70** (200 mg, 0.101 mmol), palladium on carbon (10% wt, 11 mg, 0.01 mmol) in cyclohexane/EtOH (1/1 v/v 20 mL) was stirred under hydrogen in a balloon at r.t. for 3 days. The palladium was removed by filtration over a small pad of celite. The mixture was concentrated and the beige solid was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford compound **71** as a beige solid (185 mg, 0.090 mmol, 90%).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 0.86 (t, J = 7 Hz, 18H, - CH_3), 1.25 (m, 168H, - CH_2 -), 1.40 (m, 12H, - CH_2 -), 1.71 (m, 12H, - CH_2 -), 2.97 (m, 12H, - CH_2 -), 3.12 (m, 12H, - CH_2 -), 3.89 (t, J = 6.25 Hz, 12H, - OCH_2 -), 6.40 (s, 4H, -ArH), 7.25 (s, 2H, -ArH), 7.29 (dd, J = 1, 5 Hz, 2H, -ArH), 8.65 (d, J = 5 Hz, 2H, -ArH).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 13.1, 21.7, 25.1, 28.4, 28.5, 28.7, 28.7, 28.8, 29.4, 30.9, 35.5, 39.7, 68.1, 72.4, 105.9, 118.0, 119.9, 135.5, 145.2, 149.1, 152.0, 161.3.

ESI MS: Calc. $[C_{134}H_{241}N_2O_6]^{2+}$ = 987.93, Found $[MH^+]$ = 987.94

Calc. $[C_{134}H_{241}N_2O_6]^+$ = 1974.86, Found $[MH^+]$ = 1974.86



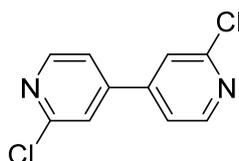
[4,4'-bipyridine] 1,1'-dioxide
Chemical Formula: C₁₀H₈N₂O₂
Molecular Weight: 188,18

Compound **73**

A mixture of 4,4'-bipyridine (15.6 g, 0.1 mol), glacial acetic acid (80 mL) and 35% H₂O₂ (40 mL) was heated to 70–80 °C for 4 h. Then 35% H₂O₂ (30 mL) was added and the reaction mixture was heated for another 12 h. The product mixture was cooled to r.t. and the unreacted acetic acid and H₂O₂ were evaporated under reduced pressure. Water (40 mL) was added to the residue and the mixture was evaporated under reduced pressure to give an oily organic product. Acetone (400 mL) was added to the oily organic residue to afford a pale yellow precipitate that was filtered and washed with acetone several times. The solid was dried under vacuum to give compound **73** as a pale yellow solid (18.5 g, 96 mmol, 96%).

¹H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C) δ = 7.87 (d, J = 7.5 Hz, 2H, -ArH), 7.66 (d, J = 7.5 Hz, 2H, -ArH).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO, 25 °C) δ = 123.3, 131.5, 139.2.



2,2'-dichloro-4,4'-bipyridine
Chemical Formula: C₁₀H₆Cl₂N₂
Molecular Weight: 225,07

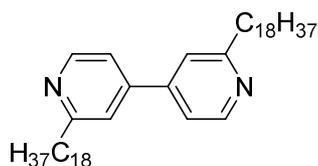
Compound **74**

A solution of phosphorous oxychloride (18.65 ml, 0.2 mol) and compound **73** (1.88 g, 10.0 mmol) was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was poured onto crushed ice and then neutralized with saturated solution of K₂CO₃. The aqueous layer was extracted twice with chloroform. The combined organic phases were dried over sodium sulfate, filtered and concentrated to afford the crude compound **74** (1.78 g, 7.91 mmol, 79%). If necessary the product could be purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford compound **74** as

a white solid. However the yield decreased significantly (32%) due to the low solubility of compound **74** in any organic solvent.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 7.18 (d, J = 5.2 Hz, 2H, -ArH), 8.57 (d, J = 5.2 Hz, 2H, -ArH), 8.71 (s, 2H, -ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 124.6, 130.5, 143.1, 147.9, 150.1.



2,2'-dioctadecyl-4,4'-bipyridine
Chemical Formula: $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{N}_2$
Molecular Weight: 661,14

Compound **72**

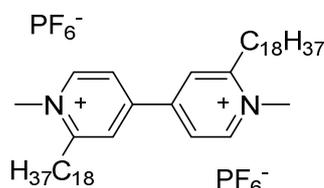
An octadecylmagnesium chloride solution (20 mL, 20 mmol, 0.5 mol/L) was added to compound **74** (0.5 g, 2.22 mmol) and tris(acetylacetonato)iron(III) (78 mg, 0.22 mmol) in degassed THF (60 mL) at 0 °C. The orange mixture become immediately dark purple. The mixture was stirred under argon at r.t. for 1 h. Water (50 mL) and diethyl ether (50 mL) were added. The aqueous layer was extracted twice with diethyl ether and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford compound **72** as a white-beige solid (500 mg, 0.756 mmol, 34%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 0.86 (t, J = 7 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.25-1.40 (m, 60H, $-\text{CH}_2-$), 1.74 (quin, J = 7.5 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 2.85 (t, J = 7.5 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 7.32 (dd, J = 2, 5 Hz, 2H, -ArH), 7.36 (s, 2H, -ArH), 8.62 (d, J = 5 Hz, 2H, -ArH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 14.2, 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.1, 32.0, 38.6, 118.8, 120.5, 146.3, 150.0, 163.6.

ESI MS: Calc. $[\text{C}_{46}\text{H}_{181}\text{N}_2]^+ = 661.64$, Found $[\text{MH}^+] = 661.64$

EA (%) calc. for C₄₆H₈₀N₂ (661.14): C 83.57, H 12.20, N 4.24, found: C 83.16, H 12.31, N 4.19.



1,1'-dimethyl-2,2'-dioctadecyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium hexafluorophosphate(V)

Chemical Formula: C₄₈H₈₆F₁₂N₂P₂

Molecular Weight: 981,16

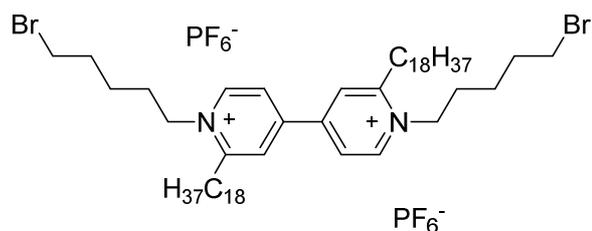
Compound **76(PF₆)₂**

A mixture of iodomethane (1.0 mL, 16.2 mmol) and compound **72** (200 mg, 0.303 mmol) was stirred under argon at 50 °C for 5 days. After cooling to r.t., the red precipitate was filtered then dissolved in water. A saturated aqueous solution of KPF₆ was added until no further precipitation observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to afford compound **76(PF₆)₂** as a white solid (222 mg, 0.22 mmol, 75%).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C) δ = 0.88 (t, J = 7 Hz, 6H, -CH₃), 1.28-1.52 (m, 64H, -CH₂-), 3.40 (t, J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-Ar), 4.65 (s, 6H, -NCH₃), 8.61 (dd, J = 2.1, 6.6 Hz, 2H, -ArH), 8.76 (d, J = 2.1 Hz, 2H, -ArH), 9.27 (d, J = 6.6 Hz, 2H, -ArH).

¹³C NMR (126 MHz CD₃)₂CO, 25 °C) δ = 13.5, 22.4, 27.3, 28.5, 28.6, 28.8, 29.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.8, 33.0, 45.7, 123.9, 127.2, 147.8, 149.8, 161.0.

ESI MS: Calc. [C₄₈H₈₆ N₂]²⁺ = 345.34 Found [MH⁺] = 345.34



1,1'-bis(5-bromopentyl)-2,2'-dioctadecyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium hexafluorophosphate(V)

Chemical Formula: $C_{56}H_{100}Br_2F_{12}N_2P_2$

Molecular Weight: 1251,14

Compound **77**(PF₆)₂

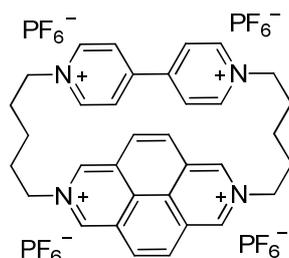
A mixture of 1,5-dibromopentane (8.0 mL, 58 mmol) and bipyridine **72** (700 mg, 1.06 mmol) was stirred under argon at 100 °C for 30 days. After cooling to r.t., the residue was purified by column chromatography (SiO₂, EtOAc, then acetone, then a mixture of acetone and saturated KPF₆(aq)). The white solid was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) then water was added (30 mL). The aqueous layer was extracted twice with CH₂Cl₂ and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated to afford compound **77**(PF₆)₂ as a white solid (370 mg, 0.296 mmol, 28%).

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ = 0.78 – 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 1.26 (s, 60H), 1.55 (p, J = 6.7, 7.2 Hz, 4H), 1.61 – 1.78 (m, 4H), 1.80 – 2.03 (m, 8H), 2.09 – 2.27 (m, 4H), 3.32 – 3.41 (m, 4H), 3.50 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 3.61 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 4.83 – 4.94 (m, 3H), 8.49 (dd, J = 2.2, 6.6 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 9.18 (d, J = 6.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, (CD₃)₂CO) δ = 13.5, 22.4, 23.4, 24.6, 28.5, 28.6, 28.7, 28.9, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 30.0, 30.1, 31.7, 31.8, 32.0, 32.6, 33.4, 44.5, 57.8, 124.3, 128.1, 146.5, 149.8, 160.4.

ESI MS: Calc. [C₅₆H₁₀₀Br₂N₂]²⁺ = 480.31, Found [MH⁺] = 480.31

Calc. [C₅₆H₁₀₀Br₂N₂PF₆]⁺ = 1105.59, Found [MH⁺] = 1105.59



Chemical Formula: $C_{34}H_{36}F_{24}N_4P_4$
 Molecular Weight: 1080,53

Compound **81**

A solution of compound **88** (580 mg, 0.83 mmol) and 2,7-diazapyrene **85** (170 mg, 0.83 mmol) in DMF (40 mL) was heated at 80 °C under argon for 14 days. The resulting precipitate was filtered and washed with MeCN. The solid was purified by column chromatography (SiO_2 , MeCN/MeOH/H₂O/sat. NH₄Cl (aq) (2/1/1/1)). The fractions containing the product were concentrated then dissolved in H₂O. A saturated aqueous solution of NH₄PF₆ was added until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with H₂O and dried under vacuum to give compound **81(PF₆)₄** as a beige-yellow solid (98 mg, mmol, 11%).

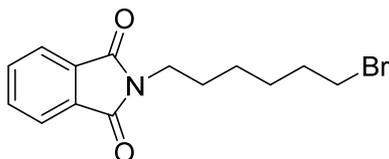
Anion exchange: a saturated solution of tetraethylammonium chloride in MeCN was added to a saturated solution of **81(PF₆)₄** in MeCN until no further precipitation was observed. After filtration, the solid was washed with MeCN and dried under vacuum to give compound **81Cl₄** as a beige solid.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 1.44-1.56 (m, 8H, -CH₂-), 2.31-2.57 (m, 4H, -CH₂-), 3.52 (m, 2H, -CH₂-), 4.61 (t, J = 6.9 Hz, 4H, -CH₂-), 5.00 (t, J = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 8.37 (s, 4H, -ArH), 8.49 (d, J = 9 Hz, 2H, -ArH), 8.65 (d, J = 9 Hz, 2H, -ArH), 8.89 (d, J = 5.1 Hz, 4H, -ArH), 9.59 (s, 2H, -ArH), 9.81 (s, 2H, -ArH).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 22.8, 30.7, 31.2, 62.2, 63.2, 124.3, 126.3, 127.7, 127.8, 128.6, 129.6, 131.7, 138.9, 146.2, 148.7, 151.2.

ESI MS: Calc. $[C_{34}H_{36}N_4(PF_6)_2]^{2+}$ = 395.11, Found $[MH^+]$ = 395.11

Calc. $[C_{34}H_{36}N_4]^{4+}$ = 125.07, Found $[MH^+]$ = 125.07



2-(6-bromohexyl)isoindoline-1,3-dione

Chemical Formula: $C_{14}H_{16}BrNO_2$

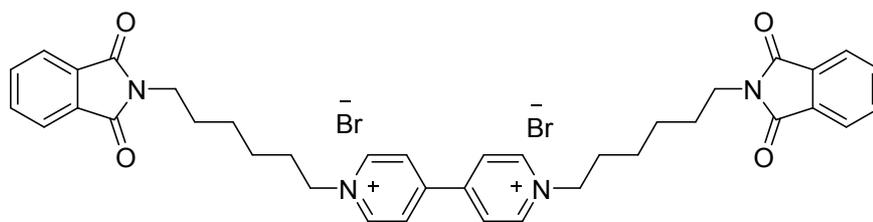
Molecular Weight: 310,19

Compound **94**

Dibromohexane (3.1 mL, 20 mmol) was added to a solution of potassium phthalimide (1.86 g, 10 mmol) in DMF (40 mL). The mixture was stirred under argon at 80 °C for 48 h. Water (50 mL) and diethyl ether (100 mL) were added. The aqueous layer was extracted twice with diethyl ether and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , EtOAc/cyclohexane, 1/4) to afford compound **94** as a white solid (2.90 g, 9.4 mmol, 94%). The product was characterized by comparison with literature data.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 1.31 (quin, J = 6.5 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.42 (quin, J = 3 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.63 (quin, J = 6.5 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.82 (quin, J = 6.5 Hz, 2H, $-CH_2-$), 3.35 (t, J = 7 Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 3.64 (t, J = 7 Hz, 2H, $-CH_2-N-$), 7.66 (m, 2H, $-ArH$), 7.79 (m, 2H, $-ArH$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ = 26.1, 27.4, 28.4, 32.6, 33.7, 37.9, 123.2, 132.2, 133.9, 168.5.



1,1'-bis(6-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)hexyl)-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium bromide
 Chemical Formula: $C_{38}H_{40}Br_2N_4O_4$
 Molecular Weight: 776,56

Compound **95Br₂**

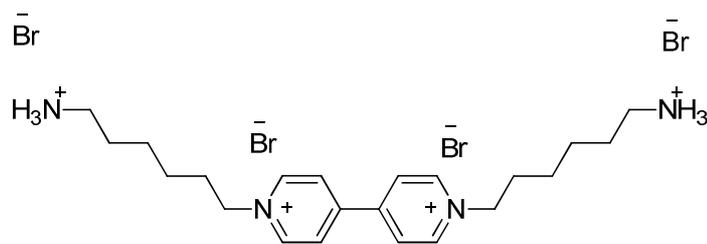
A mixture of compound **94** (2.0 g, 6.45 mmol) and 4,4'-bipyridine (335 mg, 2.15 mmol) in MeCN (30 mL) was refluxed under argon at reflux for 5 days. After cooling to r.t., the precipitate was filtered, washed with MeCN and dried under vacuum to compound **95Br₂** as a pale yellow solid (1.57 g, 2.02 mmol, 94%). The product was used without further purification for the next step.

1H NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C) δ = 1.34-1.46 (m, 8H, $-CH_2-$), 1.62-1.66 (m, 4H, $-CH_2-$), 2.10 (m, 4H, $-CH_2-$), 3.55 (m, 4H, N- CH_2-), 4.26 (s, 4H, $-NCH_2$) 7.78 (m, 8H, $-ArH$), 8.61 (d, J = 6.4 Hz, 4H, $-ArH$), 9.17 (d, J = 6.7 Hz, 4H, $-ArH$).

^{13}C (126 MHz, D_2O , 25 °C) δ = 24.4, 25.1, 27.1, 30.2, 37.2, 62.2, 123.1, 126.9, 131.0, 134.6, 145.5, 149.9, 170.5.

ESI MS: Calc. $[C_{38}H_{40}N_4O_4Br]^+$ = 697.22, Found $[MH^+]$ = 697.22

Calc. $[C_{38}H_{40}N_4O_4]^{2+}$ = 308.15, Found $[MH^+]$ = 308.15



Chemical Formula: $C_{22}H_{38}Br_4N_4$
Molecular Weight: 678,18

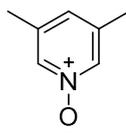
Compound **96Br₄**

Compound **95Br₂** (2.0 g, 6.45 mmol) was refluxed in hydrobromic acid (20 mL) for 2 days. The hydrobromic acid was concentrated under reduced pressure. The product was used without further purification for the next step.

1H NMR (300 MHz, D_2O , 25 °C) δ = 0.67 (m, 8H), 0.90 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 1.21 – 1.43 (m, 4H), 2.24 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 3.96 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.78 (d, J = 6.2 Hz, 4H), 8.35 (d, J = 6.2 Hz, 4H).

ESI MS: Calc. $[C_{22}H_{37}N_4Br_2]^+$ = 515.14, Found $[MH^+]$ = 515.14

Calc. $[C_{22}H_{38}N_4Br_3]^+$ = 595.06, Found $[MH^+]$ = 595.06



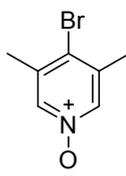
3,5-dimethylpyridine 1-oxide
Chemical Formula: C_7H_9NO
Molecular Weight: 123,16

Compound **100**

A mixture of 3,5-lutidine (20 mL, 175 mmol), glacial acetic acid (110 mL) and 35% H_2O_2 (50 mL) was heated to 70–80 °C for 4 h. Then 35% H_2O_2 (40 mL) was added and the reaction mixture was heated for another 18 h. The product mixture was cooled to r.t. and the unreacted acetic acid and H_2O_2 were concentrated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to afford compound **100** as a white-yellow

solid (17.24 g, 9.4 mmol, 80%). The product was characterized by comparison with literature data.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C) δ = 2.23 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 6.90 (s, 1H, H_{para}), 7.90 (s, 2H, H_{ortho}).

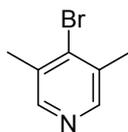


4-bromo-3,5-dimethylpyridine 1-oxide
Chemical Formula: $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrNO}$
Molecular Weight: 202,05

Compound **101**

Solid potassium carbonate (24.47 g, 177 mmol) and bromine (10 mL, 351 mmol) were added slowly to a solution of compound **100** (10 g, 81 mmol) in chloroform (250 mL) at 0 °C. After 3 h, more bromine was added (8 mL) and the solution was heated at reflux overnight. The excess bromine was eliminated by adding a saturated aqueous solution of aqueous Na_2SO_3 (250 mL). The organic phase was concentrated and the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , ethyl acetate/EtOH 5/1) to afford compound **101** as a yellow solid (9.66 g, 47.79 mmol, 59%). The product was characterized by comparison with literature data.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C) δ = 2.32 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 7.98 (s, 2H, $-\text{ArH}$).

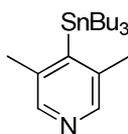


4-bromo-3,5-dimethylpyridine
Chemical Formula: C₇H₈BrN
Molecular Weight: 186,05

Compound **99**

A mixture of compound **101** (5 g, 25 mmol) and phosphorus tribromide (9 mL, 95.8 mmol) in chloroform (80 mL) was refluxed under argon overnight. Water (60 mL) and chloroform (100 mL) were added. A dilute aqueous solution of sodium hydroxide was added until the pH reached 10. The aqueous layer was extracted twice with chloroform and the combined organic phases were washed with water. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford compound **99** as a yellow oil (3.26 g, 17.5 mmol, 70%). The product was characterized by comparison with literature data.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C) δ = 2.32 (s, 6H, -CH₃), 8.18 (s, 2H, -ArH).



3,5-dimethyl-4-(tributylstannyl)pyridine
Chemical Formula: C₁₉H₃₅NSn
Molecular Weight: 396,20

Compound **103**

n-Butyllithium (6 mL of a 1.6 M solution in hexane, 9.6 mmol) was added dropwise to a solution of compound **99** (1.2 g, 6.5 mmol) in dry THF (500 mL) at -78 °C under argon. The orange mixture was stirred under argon at -78 °C for 30 min. Then tributyltin chloride (1.9 mL, 7.0 mmol) was added to the mixture. The mixture was stirred under argon at -78 °C for 1 h then at r.t for 10 h. The mixture was concentrated and the residue was purified by column

chromatography (SiO₂, cyclohexane/EtOAc, 4/1) to afford compound **103** as a colorless oil (1.29 g, 3.25 mmol, 50%). The product was characterized by comparison with literature data.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.82 (m, 9H, -CH₃), 1.01 – 1.11 (m, 6H, -CH₂), 1.18 – 1.34 (m, 6H, -CH₂), 1.34 – 1.51 (m, 6H, -CH₂), 2.27 (s, 6H, Ar-CH₃), 8.06 (s, 2H, -ArH).

Annexe : Bipyridinium tetraester, an air stable radical
cation

A Highly Stable Organic Radical Cation

Mathilde Berville,[†] Jimmy Richard,[†] Monika Stolar,[‡] Sylvie Choua,[†] Nolwenn Le Breton,[†] Christophe Gourlaouen,[†] Corinne Boudon,[†] Laurent Ruhlmann,[†] Thomas Baumgartner,^{‡,§} Jennifer A. Wytko,^{*,†,¶} and Jean Weiss^{*,†}

[†]Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 Université de Strasbourg-CNRS, Institut LeBel, 4 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France

[‡]Department of Chemistry, York University, 4700 Keele Street, Toronto, Ontario M3J 1P3, Canada

Supporting Information

ABSTRACT: Functionalization of a methylviologen with four methyl ester substituents significantly facilitates the first two reduction steps. The easily generated radical cation shows markedly improved air stability compared to the parent methylviologen, making this derivative of interest in organic electronic applications.

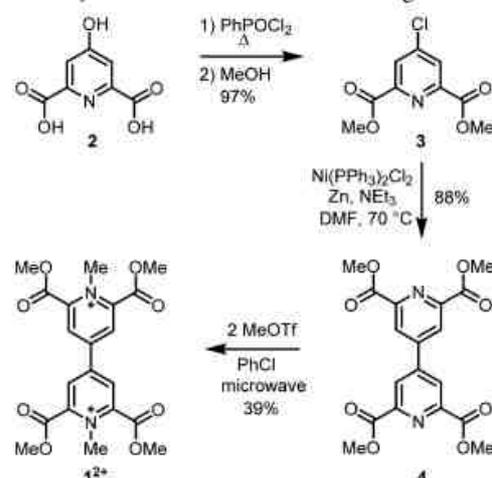


Among the strong, organic-based electron acceptors, quaternized derivatives of 4,4'-bipyridine, also known as viologens, are promising candidates for applications in organic electronics,¹ molecular machines,² and as functional materials.³ Interest in this family of acceptors stems from their simple preparation, stability, and three, distinctly colored, redox states.⁴ Stable organic acceptors for which the first reduction potential is near 0 V, or even positive, are highly desirable for practical applications.² Tuning the potential of viologen derivatives is commonly achieved by changing the N-substituent (either alkyl or aryl) or the counteranions.^{5,6} Another more effective strategy that significantly facilitates the first reduction compared to that of methyl viologen (MV^{2+}) utilizes the introduction of main-group element^{7–11} or carbon¹² bridges between the pyridyl moieties of the viologen framework. Few other reports describe the functionalization of the viologen's carbon skeleton with electron-withdrawing groups as a method to alter its electronic properties.¹³

Herein, we describe two remarkable features of a viologen (1^{2+}) bearing methyl ester groups at the 2,2',6,6' positions. Not only do these four electron-withdrawing groups significantly facilitate both reduction potentials but they also stabilize the radical cation in organic solution, even in the presence of oxygen. Although viologen radical cations can be stabilized as dimers under argon at low temperature⁴ or in host–guest systems,¹⁴ and air-stable viologen radical cations encapsulated in catenanes have been reported by Stoddart,¹⁵ there are no other examples of simple viologen derivatives in a stable radical-cation state.

The tetraester viologen 1^{2+} was synthesized in three steps starting from chelidamic acid^{16,17} **2** (Scheme 1), which was transformed to the methyl ester of the chloropyridine

Scheme 1. Synthesis of the Tetraester Viologen 1^{2+}



derivative **3** by treatment with $PhPOCl_2$ and MeOH.¹⁸ After optimization of the previously reported coupling conditions by Oda et al.,¹⁹ chloropyridine **3** underwent clean homocoupling that afforded bipyridine **4** in 88% yield. Quaternization of the nitrogen atoms of the bipyridine required harsh conditions, indicating the weak nucleophilic character of the pyridine nitrogen atoms. Treatment of **4** with methyl triflate (MeOTf) under microwave irradiation afforded viologen 1^{2+} as its triflate salt in 39% yield.

Received: November 8, 2018

Single crystals of the dicationic species were obtained by slow diffusion of Et₂O in MeCN. In the solid-state structure²⁰ of **1**²⁺ (Figure 1), the bipyridinium rings are twisted with a 32°



Figure 1. Side views of the viologen **1**²⁺ in the solid state. Triflate anions and solvent molecules have been omitted for clarity.

dihedral angle that is closer to the 36° twist of 1,1'-diphenylviologen²¹ than to the nearly coplanar structures observed for most 1,1-dialkylviologen dications. The structure of **1**²⁺ also shows the possible formation of intramolecular hydrogen bonds between the ester groups and the N-methyl substituents (2.1–2.5 Å) or the pyridine protons (~2.4 Å) (see Supporting Information).

The redox properties of **1**²⁺ were investigated by electrochemical methods. Cyclic voltammetry (CV) on a glassy carbon electrode in CH₃CN solutions with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆; 0.1 M) as supporting electrolyte showed three reversible reductions (Figure 2a). The first two one-electron reductions at –0.27 and –0.50 V versus Fc^{+/0} are, respectively, attributed to the formation of the radical cation **1**^{•+} and the neutral **1**⁰. The third reduction detected from the CV at –1.90 V versus Fc^{+/0} is a two-electron event that generates **1**²⁻. This reduction was almost absent in rotating disk electrode experiments (Figure 2b), suggesting that the neutral form (**1**⁰) undergoes a relatively slow chemical reaction once formed. It is also possible that the generated **1**²⁻ species is sparingly soluble in the 0.1 M TBAPF₆ CH₃CN medium. Controlled-potential coulometry at –0.37 and at –0.60 V versus Fc^{+/0} resulted in the respective exchange of 0.97 and 1.85 electrons per molecule of compound **1**.

The first two reductions of **1**²⁺ are shifted by +560 and +740 mV, respectively, compared to those of MV²⁺ ($E_{red1,1/2} = -0.83$ V and $E_{red2,1/2} = -1.24$ V vs Fc^{+/0}) under the same experimental conditions. The significantly less cathodic values

of these potentials are attributed to the presence of the four electron-withdrawing ester groups. When the same ester groups are appended to an aryl ring at the quaternized nitrogen atoms of a viologen, the electronic effects are less pronounced²⁰ than in **1**²⁺. Hence, conjugation effects also play a role in tuning the redox properties, as supported by the small contribution of the ester group in the density functional theory (DFT)-generated singly occupied molecular orbital (SOMO) (Figure 3 and Supporting Information).

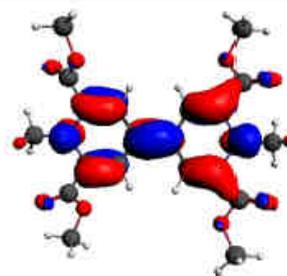


Figure 3. ADF view drawing of the Kohn–Sham SOMO of the radical cation **1**^{•+}.

The colorless divalent viologen **1**²⁺ mainly absorbs at 278 nm (Figure 4, blue spectrum). Upon one-electron reduction, this absorbance decreases in intensity, while new absorption bands grow at 334, 417, 769, and 852 nm (shoulder) for the green radical cation **1**^{•+} (Figure 4, green spectrum and Supporting Information). The absence of absorption bands in the near-infrared (NIR) indicates that π -dimers do not form⁴ in solution at 1×10^{-3} M and suggests that the radical cation is stabilized only by the four electron-withdrawing ester groups. We attribute the broadness of the absorption centered at 769 nm to the coexistence of several possible conformations of the ester groups, as seen in DFT calculations, or to vibrational states.²² The second reduction generates a red, neutral viologen species **1**⁰ that absorbs at 492 nm (Figure 4, red spectrum). Aside from indicating the absence of π -dimer formation, an interesting feature of the UV–vis–NIR monitoring of the three species **1**²⁺, **1**^{•+}, and **1**⁰ is their individually addressable character and readability at specific wavelengths. Reversible changes of the absorptions at 278, 417,

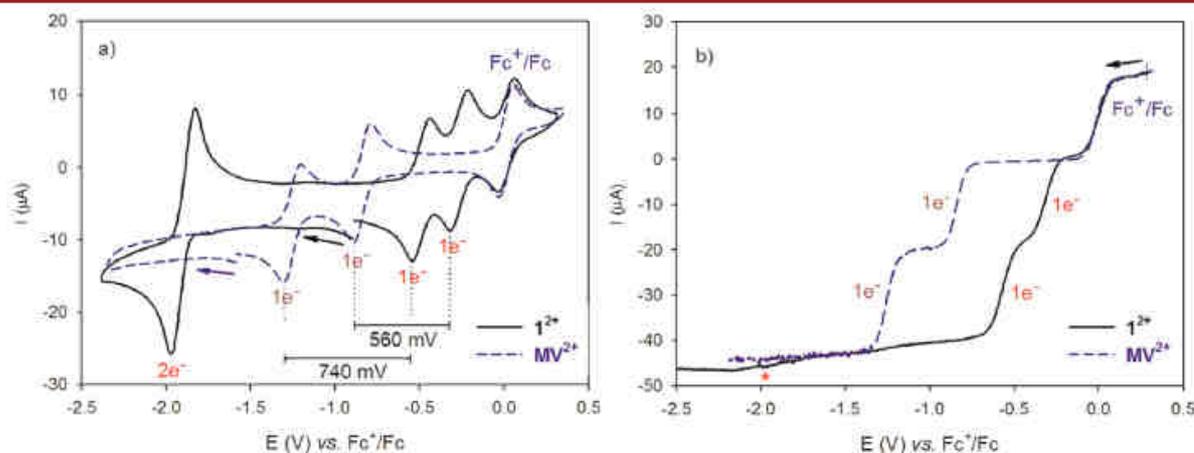


Figure 2. CV (a) and rotating disk electrode voltammetry (b) of **1**²⁺ and MV²⁺ in CH₃CN + 0.1 M TBAPF₆; working electrode = glassy carbon, pseudoreference = Pt, counter electrode = Pt, internal reference = Fc. (a) $\nu = 0.1$ V/s; (b) $\nu = 0.02$ V/s, rotation: 1000 rpm.

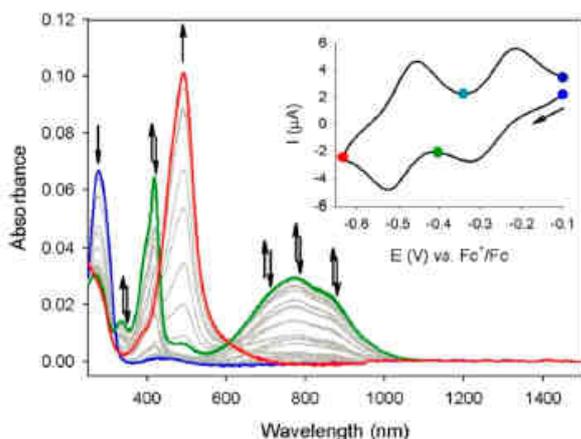


Figure 4. UV-Vis-NIR monitoring of the reduction of 1^{2+} . (inset) Corresponding CV at scan rate of 0.01 V s^{-1} . Solution ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) of 1^{2+} in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$ recorded with an optically transparent thin-layer (0.2 mm) electrochemical cell equipped with an Au mini-grid WE and CaF_2 optical windows, reference AgCl/Ag .

492, and 769 nm over several reduction–oxidation cycles confirmed the reversibility of the redox interconversion features of the three redox states (see Supporting Information).

Electron paramagnetic resonance (EPR) studies confirmed the paramagnetic, radical character of $1^{•+}$. The reaction of 1^{2+} with 1 equiv of ascorbic acid yielded a well-resolved EPR spectrum (Figure 5) centered at $g = 2.0032$ corresponding to

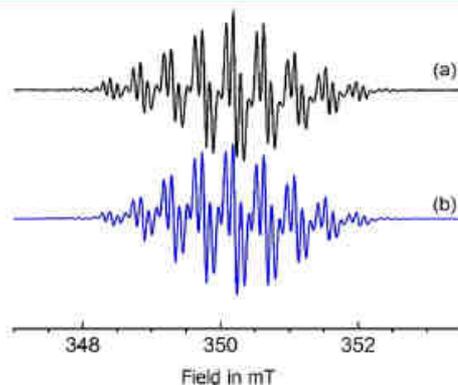


Figure 5. X-band EPR spectrum of $1^{•+}$ (a) in CH_3CN at 10^{-3} M at room temperature; (b) simulated spectrum.

two sets of four and six equivalent protons ($A_1(^1\text{H}) = 0.11 \text{ mT}$, $A_2(^1\text{H}) = 0.43 \text{ mT}$), respectively, and one set with two equivalent nitrogen atoms ($A_1(^{14}\text{N}) = 0.45 \text{ mT}$). The same spectrum was obtained by electrolysis. The colorless solution turned green upon one-electron reduction to generate the radical cation $1^{•+}$. After the second reduction, the solution turned red, and the intensity of the EPR spectrum decreased gradually to give the silent neutral species 1^0 .

The air stability of the radical cation $1^{•+}$ over time was also investigated by EPR (Figure 6). After the radical cation was generated by coulometry in MeCN, samples of the solution of $1^{•+}$ were transferred to EPR tubes purged with argon or open to air. The argon sample was stable for more than 40 h. Even after three months, the intensity of the EPR spectrum of the same solution remained constant. For samples under air, the

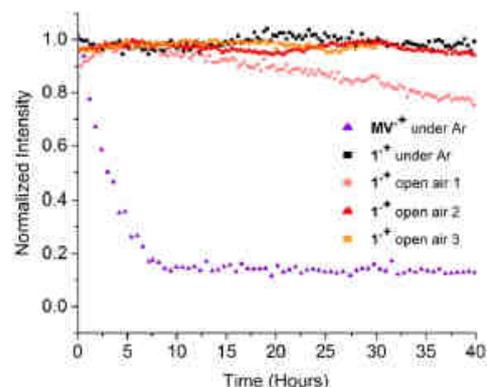


Figure 6. Double integrated EPR spectrum of $1^{•+}$ and $\text{MV}^{•+}$ in CH_3CN at $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ at room temperature under Ar and open to air.

intensity of the EPR signal of $1^{•+}$ remained relatively stable over 40 h in two cases. In the third case (Figure 6, $1^{•+}$ open air 3), the intensity of the EPR signal increased initially over the first 5 h and then decreased by $\sim 25\%$ after 40 h. We assign the initial increase to the presence of some diamagnetic dimeric species $(1^{•+})_2$ that dissociate into paramagnetic $1^{•+}$ monomers within the first few hours. The presence of oxygen in the samples exposed to air was confirmed by a broad EPR signal (see Supporting Information). Under the same experimental conditions, the $\text{MV}^{•+}$ reference compound was considerably less stable under argon, as demonstrated by the rapid decay²³ of the EPR signal within a few hours (Figure 6). In the presence of air, $\text{MV}^{•+}$ was very unstable, and no EPR signal was observed. Together, these data confirmed the high stability of $1^{•+}$.

Despite the stability of the radical cation, we were unable to grow single crystals of sufficient quality for X-ray diffraction. Thus, optimizations of the geometries of 1^{2+} and $1^{•+}$ were performed without any symmetry restriction. For the dication 1^{2+} , the twist between the pyridinium rings was reproduced (33° vs 32°), and the accord between experimental and calculated geometry remained quite satisfactory. A large highest occupied molecular orbital–lowest unoccupied molecular orbital (HOMO–LUMO) energy gap was calculated (4.60 eV) for 1^{2+} , but the LUMO was stabilized by 0.7 eV compared to MV^{2+} . These calculations corroborate with the electrochemical data.

When the dication 1^{2+} is reduced to $1^{•+}$, the optimized geometrical parameters provide a more planar structure with a value of dihedral angle of 15° . This twist is higher than the 6° and 11° observed in the two independent molecules of the X-ray structure of $\text{MV}^{•+}$.²⁴ Comparison of these data suggests less electronic delocalization in $1^{•+}$ than in $\text{MV}^{•+}$. The calculated ^1H and ^{14}N isotropic constants (see Supporting Information) are in close agreement with the experimental values. As shown by the SOMO illustrated in Figure 3, the unpaired electron is essentially localized on the pyridine rings, on both N-methyl groups, and only slightly on the tetraester substituents. This observation supports the stabilizing effect of the four electron-withdrawing ester groups on the radical cation.

In conclusion, the tetraester derivative of methylviologen is a strong electron acceptor that converts easily and reversibly into its radical cation species. Because of the electron-attracting effect of the ester groups, the radical species is stable for

months under argon and for hours in the presence of oxygen. These features are of great interest from the perspective of air-operating electrochromic devices and molecular switches. Isolation and investigations of $1^{•+}$ as a solid material are in progress.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03579.

Experimental procedures, spectro-electrochemical and EPR spectra, hyperfine coupling constants, calculated molecular orbitals, X-ray crystal data (PDF)

Accession Codes

CCDC 1846774 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: jwytko@unistra.fr (J.A.W.)

*E-mail: jweiss@unistra.fr (J.W.)

ORCID

Thomas Baumgartner: 0000-0001-8066-0559

Jennifer A. Wytko: 0000-0001-5370-4253

Author Contributions

All authors have approved the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the "Agence National de la Recherche" (ANR-12-BS07-0014-01), the International Center for Frontier Research in Chemistry (CSC-JWE-16; JWE-CSC-0003), the CNRS, and the Univ. of Strasbourg for funding and C. Bailly for the structure determination. T.B. thanks the Canada Research Chairs program for financial support. S.C. and N.L.B. thank REseau National de Rpe interDisciplinaire, RENARD, Fédération IR-RPE CNRS 3443.

■ REFERENCES

- (1) (a) Stolar, M.; Baumgartner, T. Organic n-type materials for charge transport and charge storage applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9007. (b) Eftaiha, A. F.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. Recent advances of non-fullerene, small molecular acceptors for solution processed bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201.
- (2) Wang, Y.; Frasconi, M.; Stoddart, F. J. Introducing Stable Radicals into Molecular Machines. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 927.
- (3) Striipe, L.; Baumgartner, T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 16924.
- (4) Kosower, E. M.; Cotter, J. L. Stable Free Radicals. II. The Reduction of 1-Methyl-4-cyanopyridinium Ion to Methylviologen Cation Radical. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524.
- (5) (a) Hünig, S.; Schenk, W. Über zweistufige Redoxsysteme, XXVI. Einfluß von N-Substituenten in 4,4'-Bipyridylen auf das Redoxverhalten, die Radikalstabilität und die Elektronenspektren.

- Liebigs, Ann. Chem.* **1979**, *1979*, 1523. (b) Bird, C. L.; Kuhn, A. T. Electrochemistry of the viologens. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49. (c) Porter, W. W., III; Vaid, T. P.; Rheingold, A. L. Synthesis and Characterization of a Highly Reducing Neutral "Extended Viologen" and the Isostructural Hydrocarbon 4,4'-Di-n-octyl-p-quaterphenyl. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559. (d) Wang, Y.; Xu, S.; Gao, F.; Chen, Q.; Ni, B.-B.; Ma, Y. Fast naked-eye detection of amines with viologen derivatives. *Supramol. Chem.* **2013**, *25*, 344. (e) Jordão, N.; Cabrita, L.; Pina, F.; Branco, L. C. Novel Bipyridinium Ionic Liquids as Liquid Electrochromic Devices. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 3982. (f) Chen, L.; Hartl, F.; Colquhoun, H. M.; Greenland, B. W. Prediction of cathodic $E_{1/2}^1$ and $E_{1/2}^2$ values for viologen-containing conjugated monomers and dimers from calculated pK_b values of the aromatic substituents. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1859.
- (6) Chen, L.; Willcock, H.; Wedge, C. J.; Hartl, F.; Colquhoun, H. M.; Greenland, B. W. Efficient access to conjugated 4,4'-bipyridinium oligomers using the Zincke reaction: synthesis, spectroscopic and electrochemical properties. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 980.
- (7) Attalla, M. I.; Summers, L. A. Synthesis of thienof[2,3-c:5,4-c']dipyridine and the one electron transfer properties of its dimethyl diquaternary salt. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 751.
- (8) Durben, S.; Baumgartner, T. 3,7-Diazadibenzophosphole Oxide: A Phosphorus-Bridged Viologen Analogue with Significantly Lowered Reduction Threshold. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7948.
- (9) (a) Benniston, A. C.; Hagon, J.; He, X.; Yang, S.; Harrington, R. W. Spring Open Two-plus-Two Electron Storage in a Disulfide-Strapped Methyl Viologen Derivative. *Org. Lett.* **2012**, *14*, S06. (b) Li, G.; Zhang, W.; Zhou, K.; Ding, Y.; Liu, F.; He, X.; He, G.; et al. Narrow-Bandgap Chalcogenoviologens for Electrochromism and Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4897.
- (10) (a) Stolar, M.; Borau-Garcia, J.; Toonen, M.; Baumgartner, T. Synthesis and Tunability of Highly Electron-Accepting, N-Benzylated "Phosphaviologens". *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3366. (b) Stolar, M.; Baumgartner, T. Functional conjugated pyridines via main-group element tuning. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3311.
- (11) Greulich, T. W.; Yamaguchi, E.; Doerenkamp, C.; Lübbsmeyer, M.; Daniliuc, C. G.; Fukazawa, A.; Eckert, H.; Yamaguchi, S.; Studer, A. Synthesis and Physical Properties of Strained Doubly Phosphorus-Bridged Biaryls and Viologens. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 6029.
- (12) Yang, Y.; Liu, D.; Song, M.; Shi, D.; Liu, B.; Cheng, K.; Lu, Y.; Liu, H.; Yang, M.; Wang, W.; Li, J.; Wei, J. Facile Synthesis of π -Extended Viologens: Electron-Deficient Polycyclic Aza-aromatics. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 7409.
- (13) (a) Fielden, R.; Summers, L. A. The 2,2'-dicyano-1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridylium di-cation: A viologen indicator with a high redox potential. *Experientia* **1974**, *30*, 843. (b) Kuzuya, M.; Kondo, S.; Murase, K. A novel single electron transfer in solid-state organic compounds: mechanically induced reduction of dipyrindinium salts. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7800. (c) Geraskina, M. R.; Dutton, A. S.; Juetten, M. J.; Wood, S. A.; Winter, A. H. The Viologen Cation Radical Pimer: A Case of Dispersion-Driven Bonding. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 9435.
- (14) (a) Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. Cucurbituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621. (b) Zhang, D.-W.; Tian, J.; Chen, L.; Zhang, L.; Li, Z.-T. Dimerization of Conjugated Radical Cations: An Emerging Non-Covalent Interaction for Self-Assembly. *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 56 and references therein.
- (15) (a) Barnes, J. C.; Fahrenbach, A. C.; Cao, D.; Dyar, S. M.; Frasconi, M.; Giesener, M. A.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Chernyashevskyy, O.; Shin, W. H.; Li, H.; Sampath, S.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Hartlieb, K. J.; Liu, Z.; Carmieli, R.; Botros, Y. Y.; Choi, J. W.; Slawin, A. M. Z.; Ketterson, J. B.; Wasielewski, M. R.; Goddard, W. A., III; Stoddart, J. F. A Radically Configurable Six-State Compound. *Science* **2013**, *339*, 429. (b) Sun, J.; Liu, Z.; Liu, W.-G.; Wu, Y.; Wang, Y.; Barnes, J. C.; Hermann, K. R.; Goddard, W. A., III;

Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. Mechanical-Bond-Protected, Air-Stable Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12704.

(16) Riegel, R.; Zwißmeyer, F. Chelidonic Acid. *Org. Synth.* **1937**, *17*, 40.

(17) Howath, G.; Rusa, C.; Kontos, Z.; Gerencsér, J.; Huszthy, P. A new Efficient Method for the Preparation of 2,6-Pyridinedimethyl Ditosylates from Dimethyl 2,6-Pyridinedicarboxylates. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3719.

(18) Lamture, J. B.; Zhou, Z. H.; Kumar, A. S.; Wersel, T. G. Luminescence Properties of Terbium(III) Complexes with 4-Substituted Dipicolinic Acid Analogs. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 864.

(19) Iyoda, M.; Otsuka, H.; Sato, K.; Nisato, N.; Oda, M. Homocoupling of Aryl Halides Using Nickel(II) Complex and Zinc in the Presence of Et₃Ni. An Efficient Method for the Synthesis of Biaryls and Bipyridines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80.

(20) CCDC 1846774. See [Supporting Information](#) for crystal data.

(21) Porter, W. W., III; Vaid, T. P. Isolation and Characterization of Phenyl Viologen as a Radical Cation and Neutral Molecule. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5028.

(22) Peon, J.; Tan, X.; Hoerner, J. D.; Xia, C.; Luk, Y. F.; Kohler, B. Excited State Dynamics of Methyl Viologen. Ultrafast Photoreduction in Methanol and Fluorescence in Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5768.

(23) Although all kinetic experimental decays for MV^{•+} showed the same trend, small variations were observed depending on the amount of residual oxygen in solution.

(24) Bockman, T. M.; Kochi, J. K. Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by X-ray crystallography. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4.

Liste des figures

FIGURE 1 : PREMIERS CYCLOPHANES DECRITS DANS LA LITTERATURE.	4
FIGURE 2 : [N]METACYCLOPHANES ET [N]PARACYCLOPHANES.	5
FIGURE 3 : DIFFERENTS CYCLOPHANES COMPRENANT DEUX ARENES.	6
FIGURE 4 : QUELQUES EXEMPLES DE CYCLOPHANES TENDUS DANS LA LITTERATURE.	7
FIGURE 5 : METAL COMPLEXE A L'INTERIEUR OU A L'EXTERIEUR DU CYCLOPHANE.	7
FIGURE 6 : DES CALIXARENES.	8
FIGURE 7 : CAPACITE D'INCLUSION ET DE COMPLEXATION DES CALIXARENES.	9
FIGURE 8 : UN CTB (CTV : X = Y = OME).	10
FIGURE 9 : STRUCTURE DE CRYPTOPHANES.	10
FIGURE 10 : LES PILLARARENES ET LE PILLAR[5]ARENE.	11
FIGURE 11 : LES CYCLOPARAPHENYLENES.	12
FIGURE 12 : TROIS ETATS REDOX STABLES DU METHYL VIOLOGENES : L'ETAT DICATIONIQUE MV^{2+} , L'ETAT RADICAL-CATION $MV^{+\bullet}$, L'ETAT NEUTRE $MV^{\bullet\bullet}$.	13
FIGURE 13 : A GAUCHE : FORMATION DE π -DIMERES ; A DROITE : DIAGRAMME ENERGETIQUE DES ORBITALES FRONTIERES DE π -DIMERES.	14
FIGURE 14 : π -DIMERISATION D'UN BIS-VIOLOGENE AVEC UN ESPACEUR PROPYLE.	15
FIGURE 15 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES COMPLEXES FORMES ENTRE LE CUCURBIT[8]URIL (CB[8])ET LES METHYL VIOLOGENES. ⁷⁰	16
FIGURE 16 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA « BLUE-BOX ».	16
FIGURE 17 : ROTAXANE A DEUX STATIONS SELON L'ETAT REDOX.	17
FIGURE 18 : CATENANE A ROTATION INDUITE PAR UN STIMULUS REDOX.	18
FIGURE 19 : EXEMPLES DE CYCLOPHANES BIS-VIOLOGENES ETENDUS. ⁹¹	19
FIGURE 20 : REPRESENTATION DU MOUVEMENT MOLECULAIRE DANS UN CYCLOPHANE BIS-VIOLOGENE FLEXIBLE.	20
FIGURE 21 : EFFET PAIR/IMPAIR LORS DE LA SYNTHESE DE CYCLOPHANES BIS-VIOLOGENES FLEXIBLES.	21
FIGURE 22 : SPECTRES UV-VISIBLE-PROCHE INFRAROUGE ENREGISTRE AU COURS DE LA REDUCTION A DEUX ELECTRONS DES COMPOSES A) $26Cl_4$, B) $28Cl_4$, C) $27Cl_4$, A 2.10^{-4} M DANS L'EAU EN PRESENCE DE 0,1 M DE KCL (ELECTRODE DE TRAVAIL :	

GRILLE DE PLATINE, VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE 0,25 A -0,80 V (VS AGCL/AG), VITESSE DE BALAYAGE DE 0,01 VS ⁻¹ , L = 1 MM).	22
FIGURE 23 : SCHEMA D'UN MICROSCOPE A EFFET TUNNEL. ¹⁰⁰	24
FIGURE 24 : STRUCTURE DU (E, E, E) 1,3,5-TRIS[2-(3,4,5-TRIALKOXYPHENYL)ETHENYL]BENZENE.	26
FIGURE 25 : IMAGES STM DE L'AUTO-ASSEMBLAGE (E, E, E) 1,3,5-TRIS[2-(3,4,5-TRIALKOXYPHENYL)ETHENYL]BENZENE ; A) DERIVE DODECYLE ; B) DERIVE TETRADECYLE.	26
FIGURE 26 : UN DES PLUS SIMPLES « CLIPS » MOLECULAIRES D'ATTIAS.	27
FIGURE 27 : IMAGES STM MONTRANT LE ROLE DU CLIP DANS L'AUTO-ASSEMBLAGE SUR SURFACE. IMAGES STM REALISEES A L'INTERFACE PHENYLOCTANE/HOPG A TEMPERATURE AMBIANTE (I _T = 15 PA ; V _T = -1,0 V).	27
FIGURE 28 : IMAGE STM A L'INTERFACE SOLUTION/HOPG EXPOSANT UN EMPILEMENT HEXAGONAL (A TEMPERATURE AMBIANTE, V _T = -1.4 V, I _T = 50 PA). ¹⁰⁷	28
FIGURE 29 : CYCLOPHANE A DEUX UNITES NDI ET SON IMAGE STM SUR SURFACE D'AU(111) (I _T = 50 PA, V _T = 1.7 V).	29
FIGURE 30 : EXEMPLE D'UN TECTON JANUS. ¹⁰⁹	30
FIGURE 31 : A) IMAGE STM DU PIEDESTAL SEUL A L'INTERFACE PHENYLOCTANE/HOPG, COURANT DE TUNNEL I _T = 55 PA, TENSION DE BIAS ET V _T = -1,55 V, TAILLE DU SCAN 12,5 NM ² ; B) IMAGE STM DE LA MOLECULE 34 ET 34' V _T = -1,56 V ET I _T = 27,0 PA, TAILLE DU SCAN 49,3 NM ² ; ZOOM DE L'IMAGE STM DE LA MOLECULE 34 ET 34'.	31
FIGURE 32 : TECTON JANUS AVEC UN SITE DE COORDINATION. ¹¹¹	31
FIGURE 33 : PREMIER FLUOROPHORE SUPRAMOLECULAIRE AUTO-ASSEMBLE. ¹¹²	32
FIGURE 34 : A) ILOT DE MOLECULES DE TETRA-TERT-BUTYL-AZOBENZENE TRANS AVANT L'EXPOSITION AUX RAYONS UV ; B) MEME ILOT APRES 3 H D'EXPOSITION DE RAYONS UV A 375 NM.	34
FIGURE 35 : A) ILOT CONTENANT ENVIRON 400 MOLECULES DE TRANS, LES IMPULSIONS DE TENSIONS ((20 S, V _{POINTE} = 2 V, HAUTEUR DE POINTE = 6 Å) SONT APPLIQUEES A LA POSITION INDIQUEE PAR LA CROIX. (B) IMAGE STM APRES NEUF IMPULSIONS : 43 MOLECULES TRANS ONT ETE MODIFIEES EN FORME CIS.	34

- FIGURE 36 : IMAGES STM A) 38 Z,Z : A = (2,81 ± 0,04) NM, B = (2,78 ± 0,03) NM ($V_T = -1.14$ V ET $I_T = 95$ PA) ; B) A = (2,92 ± 0,03) NM B = (2,89 ± 0,02) NM ($V_T = -0.77$ V ET $I_T = 100$ PA). 35
- FIGURE 37 : A) IMAGE STM D'UN ILOT MNPC HAUTEMENT ORDONNE (5K, $V_T = 0,25$ V, $I_T = 0,2$ NA). B) MNPC APRES EXPOSITION AU CO (5K, $V_T = 0,18$ V, $I_T = 0,2$ NA). 36
- FIGURE 38 : A) UN SCHEMA MONTRANT LA STRUCTURE DE LA MOLECULE CLALPC ; B) IMAGE STM A GRANDE ECHELLE QUI MONTRE LA FORMATION DE MONOCOUCHE DE CLALPC DANS LA CONFIGURATION CL-UP ; C) IMAGE STM RESOLUE ($V_{TIP} = 2.0$ V ; 10×10 NM² ; 77 K) ; D-F) UNE LETTRE N A ETE « ECRITE » EN APPLIQUANT UNE SERIE D'IMPULSION DE TENSION ($V_{TIP} = 2.2$ V ; 12×12 NM² ; 5 K) ; G-I) IMAGES DEMONTRANT LA TRANSFORMATION D'UNE LETTRE U EN H ($V_{TIP} = 2.5$ V ; 10×10 NM² ; 5 K) ; LES CROIX VERTES DESIGNENT LES MOLECULES QUI SONT CIBLEES PAR DES IMPULSIONS DE TENSIONS POSITIVES (+4.5 MV PENDANT 2 MS) ; LES CROIX ROUGES INDIQUENT DES IMPULSIONS DE TENSIONS NEGATIVES (-3 V PENDANT 2 MS). 38
- FIGURE 39 : COMMUTATION DU BIS-DIBENZOYLMETHANATO DE CUIVRE ENTRE LE COMPLEXE PLAN-CARRE NEUTRE [CU(DBM)₂] ET LE COMPLEXE TETRAEDRIQUE CHARGE NEGATIVEMENT [CU(DBM)₂]⁻¹. 39
- FIGURE 40 : IMAGES STM DE [CU(DBM)₂] SUR UNE BICOUCHE DE NA CL SUR CU(111) A 5 K. A) COURANT DE TUNNEL $I_T = 1$ PA, TENSION DE BIAS $V_T = 1$ V. (B) $I_T = 700$ FA, $V_T = 1,2$ V.¹²⁰ 39
- FIGURE 41 : SEQUENCE D'IMAGES STM MONTRANT LA COMMUTATION REVERSIBLE DE DEUX MOLECULES. LA POSITION DE LA POINTE AU-DESSUS DE LA MOLECULE LORS DE L'APPLICATION DE LA TENSION DE POLARISATION EST MARQUEE PAR UN CERCLE NOIR 40
- FIGURE 42 : BIS-VIOLOGENES CYCLIQUES DISSYMETRIQUES DESIRES. 41
- FIGURE 43 : DIFFERENTS ETATS DE CYCLOPHANE BIS-VIOLOGENES SUR SURFACES. 42
- FIGURE 44 : PRINCIPE D'INDUCTION REDOX POUR UN CYCLOPHANE ISOLE. LE CAS INTERMEDIAIRE DANS LEQUEL UN π -MERE (²⁺)/(⁺) EST FORME N'EST PAS REPRESENTE. 43
- FIGURE 45 : TETRAESTER VIOLOGENE SYNTHETISE. 44
- FIGURE 46 : RETROSYNTHESE DES CYCLOPHANES ENVISAGEE. 45

- FIGURE 47 : A) IMAGE STM DE LA MONOCOUCHE DE LA BIPYRIDINE 52 PHYSISORBEE A L'INTERFACE LIQUIDE/HOPG. PARAMETRES : IT = 20 - 25 PA, VT = -400—600 MV. B) MODELE MOLECULAIRE DE AUTO-ORGANISATION. LES PARAMETRES DE LA CELLULE SONT DONNES PAR A = $2,1 \pm 0,1$ NM, B = $1,8 \pm 0,1$ NM, A = $(66 \pm 2)^\circ$ CONDUISANT A UNE SURFACE DE $3,45 \pm 0,1$ NM². 52
- FIGURE 48 : NOUVELLES MOLECULES CIBLES. 55
- FIGURE 49 : DERIVES DE A) RESORCINOLS, B) D'HYDROQUINONES, C) D'ACIDES GALLIQUES. 57
- FIGURE 50 : ANALYSE RETROSYNTHETIQUE DE LA BIPYRIDINE SUBSTITUE EN POSITION 2 ET 2' FORMEE PAR REACTION DE WITTIG. 57
- FIGURE 51 : A) IMAGE STM DE LA MONOCOUCHE DE LA BIPYRIDINE 71 PHYSISORBEE A L'INTERFACE LIQUIDE/HOPG. PARAMETRES : IT = 20 NA, VT = 200 MV. B) MODELE MOLECULAIRE DE L'AUTO-ORGANISATION. 64
- FIGURE 52 : IMAGE STM DE LA MONOCOUCHE DE LA BIPYRIDINE 72 PHYSISORBEE A L'INTERFACE LIQUIDE/HOPG. PARAMETRES : IT = 70 PA, VT = -800 MV. (EN HAUT A GAUCHE) MODELE MOLECULAIRE DE L'AUTO-ORGANISATION. LES PARAMETRES DE LA CELLULE SONT DONNES PAR A = $1,45 \pm 0,1$ NM ; B = $2,99 \pm 0,1$ NM ; A = $(42 \pm 2)^\circ$. 69
- FIGURE 53 : CYCLOPHANES DIAZAPYRENIUM-VIOLOGENE NON SUBSTITUE ET SUBSTITUE CIBLES. 77
- FIGURE 54 : A) VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPOSE 81CL₄ DANS H₂O (10^{-4} M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M AVEC UNE ELECTRODE DE TRAVAIL EN CARBONE VITREUX, VITESSE DE BALAYAGE 100 MV.S⁻¹, D = 3 MM ; B) VOLTAMPEROMETRIE STATIONNAIRE DU COMPOSE 81CL₄ DANS H₂O (10^{-4} M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M AVEC UNE ELECTRODE DE TRAVAIL EN CARBONE VITREUX, U = 20 MV.S⁻¹, 1000 RPM. 81
- FIGURE 55 : VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPOSE 81CL₄ DANS H₂O (10^{-4} M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M AVEC UNE ELECTRODE DE TRAVAIL EN OR, VITESSE DE BALAYAGE = 100 MV.S⁻¹, D = 3 MM, * : PIC DE DESORPTION. 81
- FIGURE 56 : A) SPECTROELECTROCHIMIE DU COMPOSE 81CL₄ DANS H₂O ($4.3 \cdot 10^{-4}$ M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M AVEC COMME ELECTRODE DE TRAVAIL UNE GRILLE D'OR AVANT REDUCTION A UN ELECTRON EN BLEU PUIS APRES EN ROUGE, 130

VITESSE DE BALAYAGE = 100 MV.S-1. B) VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPOSE 81CL₄ DANS H₂O (10⁻⁴ M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M EN BLEU ; VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DU COMPOSE N,N-DIMETHYL-DIAZAPYRENE DANS H₂O (10⁻⁴ M) EN PRESENCE DE KCL A 0,1 M EN ROUGE ; AVEC COMME ELECTRODE DE TRAVAIL EN CARBONE VITREUX, VITESSE DE BALAYAGE 100 MV.S⁻¹, D = 3 MM. 82

FIGURE 57 : RETROSYNTHESE DU CYCLOPHANE 89 PAR REACTION DE ZINCKE. 84

FIGURE 58 : RETROSYNTHESE DE 2,7-DIAZAPYRENE SUBSTITUE. 87

FIGURE 59 : RETROSYNTHESE DE 2,7-DIAZAPYRENE SUBSTITUE A PARTIR DU NTCDA. 89

Liste des schémas

SCHEMA 1 : SYNTHÈSE DE LA (4-CHLOROPYRIDINE-2,6-DIYL)DIHYDROXYMETHYLE. 46

SCHEMA 2 : BROMATION DE LA PYRIDINE 42. 47

SCHEMA 3 : SUBSTITUTION NUCLEOPHILE PAR UN ORGANOMAGNESIEN. 47

SCHEMA 4 : OXYDATION DE LA PYRIDINE 42 EN DIALDEHYDE 46. VOIE A : DMSO, CHLORURE D'OXALYLE, ET₃N, CH₂CL₂, -60 °C, AR. VOIE B : PDC, CH₂CL₂, 25 °C, AR. VOIE C : SEO₂, DIOXANE, REFLUX, AR. 48

SCHEMA 5 : SYNTHÈSE DU SEL DE PHOSPHONIUM 47, DE L'YLURE CORRESPONDANTE PUIS DE LA PYRIDINE 48. 49

SCHEMA 6 : TENTATIVES D'HYDROGENATION CATALYSEE PAR PD/C. 50

SCHEMA 7 : SYNTHÈSE DE LA TETRAALKYLBIPYRIDINE 52. 51

SCHEMA 8 : SYNTHÈSE DE BIPYRIDINES SUBSTITUEES ET DU VIOLOGENE 57. 56

SCHEMA 9 : SYNTHÈSE DE LA BIPYRIDINE 60 ET ESSAI D'OXYDATION PAR LE DIOXYDE DE SELENIUM. 58

SCHEMA 10 : TESTS D'OXYDATIONS AU KMNO₄ ET DE REDUCTION. 59

SCHEMA 11 : SYNTHÈSE DU DIOL 63. 60

SCHEMA 12 : OXYDATION DU DIOL 63 EN DIALDEHYDE 58. VOIE A : SEO₂, DIOXANE, REFLUX, AR. VOIE B : PDC, CH₂CL₂, T.A., AR. VOIE C : MNO₂, CHCL₃, 70 °C, AR. 60

SCHEMA 13 : SCHEMA DE SYNTHÈSE DU SEL DE PHOSPHONIUM. 62

SCHEMA 14 : REACTION DE WITTIG ENTRE LE DIALDEHYDE 58 ET LE SEL DE PHOSPHONIUM 59.	63
SCHEMA 15 : HYDROGENATION DE LA BIPYRIDINE 70.	63
SCHEMA 16 : ADDITION D'UN ORGANOMAGNESIEN SUR UNE BIPYRIDINE.	67
SCHEMA 17 : SYNTHÈSE DU 2,2'-DICHLO-4,4'-BIPYRIDINE.	68
SCHEMA 18 : COUPLAGE DE LA BIPYRIDINE 74.	68
SCHEMA 19 : QUATERNISATION DE LA BIPYRIDINE 72.	70
SCHEMA 20 : QUATERNISATION DE LA BIPYRIDINE 72 PAR DU 1, 5-DIBROMOPENTANE.	71
SCHEMA 21 : TENTATIVES DE QUATERNISATION DE LA BIPYRIDINE 72 AVEC DU 1,5- IODOPENTANE.	72
SCHEMA 22 : TENTATIVES DE CYCLISATION POUR SYNTHÉTISER LE CYCLOPHANE 79.	72
SCHEMA 23 : CYCLISATION ASSISTÉE PAR MICRO-ONDE POUR SYNTHÉTISER LE CYCLOPHANE 79.	73
SCHEMA 24 : PREMIÈRE SYNTHÈSE DE DIAZAPYRENE.	78
SCHEMA 25 : SYNTHÈSE DE DIAZAPYRENE SELON UNE DEUXIÈME MÉTHODE.	79
SCHEMA 26 : SYNTHÈSE DU CYCLOPHANE DIAZAPYRENIUM-VIOLOGÈNE AVEC UN ESPACEUR PENTAN-1,5-DIYL.	80
SCHEMA 27 : TENTATIVE DE SYNTHÈSE DU CYCLOPHANE DIAZAPYRENIUM-VIOLOGÈNE AVEC UN ESPACEUR HEXAN-1,6-DIYL.	83
SCHEMA 28 : TENTATIVE DE SYNTHÈSE DE VIOLOGÈNE DIAMINE.	85
SCHEMA 29 : COUPLAGE AU SODIUM.	87
SCHEMA 30 : TENTATIVES DE SYNTHÈSE DE LA BIPYRIDINE 98.	88
SCHEMA 31 : SYNTHÈSE DE L'ORGANOSTANNIQUE 103 ET TENTATIVE DE COUPLAGE DE STILLE.	89
SCHEMA 32 : TENTATIVE DE SYNTHÈSE A PARTIR DE NTCDA.	90
SCHEMA 33 : SYNTHÈSE DU TETRAESTER 108 PUIS TENTATIVE DE COUPLAGE.	91
SCHEMA 34 : SYNTHÈSE DE 2,7-DIAZAPYRENE SUBSTITUÉ A PARTIR DE BIPYRIDINE SUBSTITUÉ EN POSITION 3 ET 3' PAR DES ALCYNES.	92

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : CONDITIONS UTILISEES LORS DES TENTATIVES D'ALKYLATION DE LA BIPYRIDINE 52. LE TEMPS DE REACTION DES TESTS A REFLUX EST D'AU MINIMUM DEUX SEMAINES. LES TESTS AUX MICROONDES DURENT UNE DIZAINNE D'HEURES. UNE X SIGNIFIE QUE L'EXPERIENCE S'EST PRODUITE DANS LES CONDITIONS DU TABLEAU. 53

TABLEAU 2 : CONDITIONS UTILISEES LORS DES TENTATIVES D'ALKYLATION DE LA BIPYRIDINE 71. LE TEMPS DE REACTION DES TESTS A REFLUX EST D'AU MINIMUM DEUX SEMAINES. LES TESTS AUX MICROONDES DURENT UNE DIZAINNE D'HEURES. UN X SIGNIFIE QUE L'EXPERIENCE S'EST PRODUITE DANS LES CONDITIONS DU TABLEAU. 66

Références bibliographiques

- 1 M. Pellegrin, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1899**, *18*, 457.
- 2 V. C. Parekh, P. C. Guha, *J. Indian Chem. Soc.*, **1934**, *11*, 95.
- 3 C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915.
- 4 D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691.
- 5 F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847.
- 6 I. U. of P. and A. Chemistry, IUPAC Gold Book - cyclophanes, <https://goldbook.iupac.org/html/C/C01504.html>.
- 7 Y. Tobe, in *Cyclophanes*, Ed. E. Weber, Springer Berlin Heidelberg: **1994**, pp. 1–40.
- 8 Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479.
- 9 D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204.
- 10 P. G. Ghasemabadi, T. Yao, G. J. Bodwell, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6494.
- 11 M. Nnitta, T. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 959.
- 12 J. Chung, S. M. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 387.
- 13 A. B. Brown, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3640.
- 14 J. Schulz, F. Vögtle, in *Cyclophanes*, Ed. E. Weber, Springer Berlin Heidelberg, **1994**, pp. 41–86.
- 15 X.-J. Wan, F.-B. Xu, Q.-S. Li, H.-B. Song, Z.-Z. Zhang, *Organometallics* **2005**, *24*, 6066.
- 16 Y.-C. Huang, H.-Y. Chen, C.-Y. Cheng, Y.-L. Tsai, M. Y. Chiang, S. C. N. Hsu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, *64*, 94.
- 17 A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2465.
- 18 R. T. Swann, V. Boekelheide, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 143.
- 19 C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, **2008**, pp27-60.
- 20 S. B. Nimse, T. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 366.
- 21 M. A. Hussain, M. U. Ashraf, G. Muhammad, S. N. A. Bukhari, Calixarene: A Versatile Material for Drug Design and Applications, <http://www.eurekaselect.com/145886/article>.
- 22 K. Ohto, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* **2010**, *17*, 1.
- 23 E. Shilova, P. Viel, V. Huc, Y. Barre, **2013**.
- 24 A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725.

- 25 J. L. Atwood, J.-M. Lehn, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, New York, **1996**.
- 26 A. Lüttringhaus, K. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 593.
- 27 J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkharter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346.
- 28 K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkharter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9567.
- 29 O. Reynes, F. Maillard, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, G. Stanciu, J.-P. Dutasta, I. Gosse, J.-C. Mulatier, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 356.
- 30 T. Brotin, A. Lesage, L. Emsley, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1171.
- 31 T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- 32 N. L. Strutt, R. S. Forgan, J. M. Spruell, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5668.
- 33 H. Li, D.-X. Chen, Y.-L. Sun, Y. B. Zheng, L.-L. Tan, P. S. Weiss, Y.-W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1570.
- 34 I. Nierengarten, S. Guerra, M. Holler, J.-F. Nierengarten, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8072.
- 35 I. Nierengarten, M. Nothisen, D. Sigwalt, T. Biellmann, M. Holler, J.-S. Remy, J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 17552.
- 36 T. Ogoshi, N. Ueshima, T. Yamagishi, Y. Toyota, N. Matsumi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3536.
- 37 P. J. Evans, E. R. Darzi, R. Jasti, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 404.
- 38 R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- 39 T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342.
- 40 H. A. Staab, A. Döhling, P. Voit, M. Dernbach, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7617.
- 41 D. Mauzerall, J. Weiser, H. Staab, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4807.
- 42 H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2303.
- 43 H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1463.
- 44 K. Rossen, P. J. Pye, A. Maliakal, R. P. Volante, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6462.
- 45 D. C. Braddock, I. D. MacGilp, B. G. Perry, *Synlett* **2003**, *2003*, 1121.

- 46 S. Dahmen, S. Bräse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5940.
- 47 D. S. Seferos, A. S. Blum, J. G. Kushmerick, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11260.
- 48 L. D. Field, A. M. Magill, T. K. Shearer, S. B. Colbran, S. T. Lee, S. J. Dalgarno, M. M. Bhadbhade, *Organometallics* **2010**, *29*, 957.
- 49 W. J. Oldham, Y.-J. Miao, R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 419.
- 50 J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956.
- 51 J. W. Hong, H. Y. Woo, B. Liu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7435.
- 52 Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7872.
- 53 Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1070.
- 54 A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, in *Modern Cyclophane Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**, pp. 485–518.
- 55 D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- 56 K. B. Simonsen, K. Zong, R. D. Rogers, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 679.
- 57 H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9486.
- 58 F. Schlosser, M. Moos, C. Lambert, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 410.
- 59 S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081.
- 60 H. V. Schröder, C. A. Schalley, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2163.
- 61 T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4127.
- 62 C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- 63 R. J. Mortimer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 241.
- 64 E. M. Kosower, J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524.
- 65 A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5882.
- 66 Y. Jung, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2008.
- 67 K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakusi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619.
- 68 S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2530.
- 69 M. Itoh, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1843.
- 70 A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 806.

- 71 J.-M. Lü, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12161.
- 72 T. Bally, K. Roth, R. Straub, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1639.
- 73 S. J. Atherton, K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3380.
- 74 T. Matsue, T. Kato, U. Akiba, T. Osa, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1825.
- 75 J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. Perkins, S. A. Vignon, A. D. Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. Becher, J. F. Stoddart, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 2982.
- 76 C. Romuald, A. Ardá, C. Clavel, J. Jiménez-Barbero, F. Coutrot, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1851.
- 77 C. Romuald, G. Cazals, C. Enjalbal, F. Coutrot, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 184.
- 78 L. S. Witus, K. J. Hartlieb, Y. Wang, A. Prokofjevs, M. Frasconi, J. C. Barnes, E. J. Dale, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6089.
- 79 M. C. Lipke, Y. Wu, I. Roy, Y. Wang, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 362.
- 80 M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9591.
- 81 M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 630.
- 82 A. R. Bernardo, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10624.
- 83 D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584.
- 84 A. Trabolsi, N. Khashab, A. C. Fahrenbach, D. C. Friedman, M. T. Colvin, K. K. Cotí, D. Benítez, E. Tkatchouk, J.-C. Olsen, M. E. Belowich, R. Carmielli, H. A. Khatib, W. A. Goddard, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 42.
- 85 A. C. Fahrenbach, Z. Zhu, D. Cao, W.-G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16275.
- 86 Z. Zhu, A. C. Fahrenbach, H. Li, J. C. Barnes, Z. Liu, S. M. Dyar, H. Zhang, J. Lei, R. Carmielli, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11709.
- 87 S. Grunder, P. L. McGrier, A. C. Whalley, M. M. Boyle, C. Stern, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17691.
- 88 J. Sun, Y. Wu, Z. Liu, D. Cao, Y. Wang, C. Cheng, D. Chen, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6317.

- 89 J. C. Barnes, M. Juríček, N. A. Vermeulen, E. J. Dale, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11962.
- 90 J. C. Barnes, M. Juríček, N. L. Strutt, M. Frascioni, S. Sampath, M. A. Giesener, P. L. McGrier, C. J. Bruns, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 183.
- 91 E. J. Dale, N. A. Vermeulen, M. Juríček, J. C. Barnes, R. M. Young, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 262.
- 92 I. Roy, S. Bobbala, J. Zhou, M. T. Nguyen, S. K. M. Nalluri, Y. Wu, D. P. Ferris, E. A. Scott, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7206.
- 93 M. Juríček, J. C. Barnes, N. L. Strutt, N. A. Vermeulen, K. C. Ghooray, E. J. Dale, P. R. McGonigal, A. K. Blackburn, A.-J. Avestro, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2724.
- 94 R. M. Young, S. C. Jensen, K. Edme, Y. Wu, M. D. Krzyaniak, N. A. Vermeulen, E. J. Dale, J. F. Stoddart, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, D. T. Co, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6163.
- 95 Y. Wu, J. Zhou, B. T. Phelan, C. M. Mauck, J. F. Stoddart, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14265.
- 96 M. Berville, S. Choua, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, C. Bailly, S. Cobo, E. Saint-Aman, J. Wytko, J. Weiss, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 796.
- 97 M. Berville, L. Karmazin, J. A. Wytko, J. Weiss, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15772.
- 98 G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- 99 G. Binnig, H. Rohrer, *IBM. J. Res. Dev.*, **1986**, *30*, 355.
- 100 E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2004**.
- 101 J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- 102 S. De Feyter, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4290.
- 103 K. Müller, A. P. Seitsonen, T. Brugger, J. Westover, T. Greber, T. Jung, A. Kara, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23465.
- 104 S. Xu, Q. Zeng, J. Lu, C. Wang, L. Wan, C.-L. Bai, *Surf. Sci.* **2003**, *538*, L451.
- 105 D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuischert, F. Charra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7404.
- 106 V. J. Langlais, R. R. Schlittler, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2809.

- 107M. D. Watson, F. Jäckel, N. Severin, J. P. Rabe, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1402.
- 108F. Matino, G. Schull, F. Köhler, S. Gabutti, M. Mayor, R. Berndt, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 961.
- 109D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6562.
- 110P. Du, D. Bléger, F. Charra, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 632.
- 111P. Du, M. Jaouen, A. Bocheux, C. Bourgogne, Z. Han, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, A.-J. Attias, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10060.
- 112S. Le Liepvre, P. Du, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, C. Fiorini-Debuisschert, L. Douillard, F. Charra, *ACS Photonics* **2016**, *3*, 2291.
- 113C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*, 2nd ed. , Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2000**.
- 114A Boy And His Atom: The World's Smallest Movie, <http://ibm.co/ZyRmcT>.
- 115N. Levy, M. J. Comstock, J. Cho, L. Berbil-Bautista, A. Kirakosian, F. Lauterwasser, D. A. Poulsen, J. M. J. Fréchet, M. F. Crommie, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 935.
- 116M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446.
- 117J. D. Cojal González, M. Iyoda, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17038.
- 118A. Stróżecka, M. Soriano, J. I. Pascual, J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 147202.
- 119Y. L. Huang, Y. Lu, T. C. Niu, H. Huang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee, W. Chen, *Small* **2012**, *8*, 1423.
- 120T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 216103.
- 121P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer, *Science* **2007**, *317*, 1203.
- 122M. Berville, J. Richard, M. Stolar, S. Choua, N. Le Breton, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, T. Baumgartner, J. A. Wytko, J. Weiss, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8004.
- 123S. Yasui, K. Itoh, A. Ohno, N. Tokitoh, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4188.
- 124J. A. Farrington, A. Ledwith, M. F. Stam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 259.
- 125C. D. Clark, J. D. Debad, E. H. Yonemoto, T. E. Mallouk, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10525.

- 126E. Raymond Riegel, F. Zwilgmeyer, *Org. Synth.* **1937**, *17*, 40.
- 127G. Howáth, C. Rusa, Z. Köntös, J. Gerencsér, P. Huszthy, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3719.
- 128J. B. Lamture, Z. H. Zhou, A. S. Kumar, T. G. Wensel, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 864.
- 129U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, *1991*, 987.
- 130G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
- 131K. Brethaur, D. Forster, S. Henke, S. Joardar, R. Ornberg, D. Riley, B. Thurmond, K. Udipi, WO2000072893A3, **2001**.
- 132U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129.
- 133M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80.
- 134L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- 135F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 344.
- 136R. D. Howells, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69.
- 137B. L. Booth, K. O. Jibodu, M. F. Proença, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1151.
- 138H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Für Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257.
- 139S. D. Robertson, A. R. Kennedy, J. J. Liggat, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5452.
- 140C. Browne, S. Brenet, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1944.
- 141S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita, H. Ichimura, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, **2000**.
- 142S. H. Bossmann, H. Dürr, M. R. Pokhrel, *Synthesis* **2005**, 907.
- 143V. Boekelheide, W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286.
- 144R. J. Gritter, T. J. Wallace, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1051.
- 145T. Aoyama, N. Sonoda, M. Yamauchi, K. Toriyama, M. Anzai, A. Ando, T. Shioiri, *Synlett* **1998**, 35.
- 146M. Sumio, S. Kenta, I. Hiroyuki, *Chem. Lett.* **2010**.
- 147A. Williamson, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1850**, *37*, 350.
- 148P. Zassowski, S. Golba, L. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, D. Zych, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Lapkowski, A. Slodek, W. Domagala, *Electrochimica Acta* **2017**, *231*, 437.
- 149A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856.
- 150A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1.
- 151N. D. Lilienthal, M. A. Enlow, L. Othman, E. A. F. Smith, D. K. Smith, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 107.

- 152P. R. Ashton, S. E. Boyd, A. Brindle, S. J. Langford, S. Menzer, L. Perez-García, J. A. Preece, M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 587.
- 153C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 1665.
- 154M. Berville, L. Karmazin, J. A. Wytko, J. Weiss, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15772.
- 155T. Zincke, G. Heuser, W. Möller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *333*, 296.
- 156S. Gabriel, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 2224.
- 157K. Moon, A. E. Kaifer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 185.
- 158T. Nakazato, T. Kamatsuka, J. Inoue, T. Sakurai, S. Seki, H. Shinokubo, Y. Miyake, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5177.
- 159J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708.
- 160J. Rebek, T. Costello, R. Wattley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7487.
- 161C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070.
- 162Y. V. Suseela, M. Sasikumar, T. Govindaraju, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6314.
- 163S. R. Bobe, S. V. Bhosale, L. Jones, A. L. Puyad, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4762.
- 164M. Sasikumar, Y. V. Suseela, T. Govindaraju, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 779.
- 165J. F. Normant, *Synthesis* **1972**, *1972*, 63.
- 166W. Yang, R. Bam, V. J. Catalano, W. A. Chalifoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 14989.
- 167K. Xiong, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3171.

Cyclophanes de viologènes adressables pour stockage de charges

Le stockage de données sur une molécule est un défi fondamental dans l'élaboration de systèmes pouvant stocker une grande quantité de données dans un minimum d'espace. Le projet de cette thèse s'inscrit dans cette thématique, à savoir la conception d'interrupteurs moléculaire oscillant par des stimuli redox et étant lisibles sans altérer les différents états pour permettre la création de mémoire moléculaire. Les cyclophanes bis-viologènes sont donc des candidats potentiels pour la création de dispositifs de stockage d'informations qui pourraient être écrites de façon réversible et lues de nombreuses manières grâce aux propriétés magnétiques, optiques et conductrices des π -dimères. Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une introduction sur la chimie des cyclophanes et sur l'utilisation des surfaces dans la chimie des cyclophanes et des interrupteurs moléculaires. Le second chapitre porte sur la synthèse de viologènes et de cyclophanes bis-viologènes. Le troisième chapitre est ensuite consacré à la synthèse de cyclophanes diazapyrénium-viologènes, alternatives possibles des cyclophanes bis-viologènes.

Mots-clés : Viologènes, cyclophanes, π -dimère, auto-assemblage, STM, quaternisation.

Storing data on a molecule is a fundamental challenge in developing a system that can store a large amount of data in a minimum of space. The project of this thesis is part of this theme, namely the design of molecular switches oscillating by redox stimuli and being readable without altering the different states to allow the creation of molecular memory. The bis-viologen cyclophanes are therefore potential candidates for the creation of information storage devices that could be reversibly written and read in many ways thanks to the magnetic, optical and conductive properties of the π -dimer. The first chapter of this thesis is devoted to an introduction to the chemistry of cyclophanes and the use of surfaces in the chemistry of cyclophanes and molecular switches. The second chapter deals with the synthesis of viologenes and bis-viologen cyclophanes. The third chapter is devoted to the synthesis of diazapyrenium-viologenes cyclophanes, possible alternatives for bis-viologen cyclophanes.

Keywords: Viologens, cyclophanes, π -dimer, self-assembly, STM, quaternisation.