

THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR STRASBOURG I

Discipline : Chimie Organique

par

Renaud MARQUIS

Conception et Synthèse de Tensioactifs à Corps Aromatiques
pour la Séparation Sélective des Nanotubes de Carbone
selon leur Hélicité

Soutenue publiquement le 27 avril 2007 devant la Commission d'Examen :

M Charles MIOSKOWSKI
M Alberto BIANCO
Mme Annick LOISEAU
M Philippe LAMBIN
M Jean-François NICOUD

Directeur de Recherche à Strasbourg
Directeur de Recherche à Strasbourg
Directrice de Recherche à Châtillon
Professeur à Namur
Professeur à Strasbourg

Directeur de thèse
Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examineur

Il n'y a aucune limite (son, lumière, zéro absolu)
que l'esprit de l'homme ne puisse franchir dans un mauvais calcul.

Loi des limites physiques

Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury : Madame Annick Loiseau, Directrice de Recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques à Châtillon, Monsieur Philippe Lambin, Professeur à l'Université de Namur, en Belgique, Monsieur Alberto Bianco, Directeur de Recherche à l'Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire à Strasbourg et Monsieur Jean-François Nicoud, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Un merci tout particulier à Monsieur Alain Wagner, chargé de Recherche au laboratoire de Synthèse Bioorganique, pour avoir accepté de représenter Charles Mioskowski, mon directeur de thèse, pour la soutenance.

Je suis particulièrement reconnaissant à feu Monsieur Charles Mioskowski, Directeur de Recherche au CNRS à Strasbourg, et que tout un chacun a plus souvent connu sous le surnom de Miko, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de son équipe du Laboratoire de Synthèse Bioorganique.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Stéphane Meunier, Chargé de Recherche au CNRS, dont l'encadrement a été bénéfique pour mon travail et pour moi-même. Merci Stéphane pour ta gentillesse, ta disponibilité, ta rigueur, ton soutien et ton travail de Titan pour les corrections.

Je tiens également à remercier Sergei Lebedkin et Manfred Kappes pour les mesures de photoluminescence, ainsi que Jean-Louis Sauvajol et Thierry Michel pour celles effectuées en Raman.

Je voudrais trouver ici l'occasion de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ces trois années, et qui ont par conséquent participé de près ou de loin à ce travail : Nico (pour tes conseils avisés de relecteur), Carla (merci encore, merci toujours, toi qui es à l'origine de ce sujet, les premières semaines au laboratoire passées en ta compagnie étaient vraiment fort agréables), Iza et Krysia (qui avez chacune votre tour posé quelques briques dans ce travail), Nathalie (ton aide précieuse m'a permis d'éclaircir de nombreux points de synthèse obscurs jusqu'alors), Cédric (mes tuyaux seraient toujours sous dialyse sans toi !), Cyril (pour ta conscience professionnelle et ton aide de tous les jours), Patrick, Pascale et Manuela (pour la spectrométrie de masse de ces composés si difficiles à analyser, et pour m'avoir permis de mieux comprendre les rouages de cette technique), Sébastien (pour ta disponibilité, et pour m'avoir permis de débroussailler le terrain !), Alex (pour m'avoir épaulé et aidé avec l'HPLC), Thomas Ebbesen et José Dintinger (pour leur disponibilité et la spectroscopie dans le pIR), Céline Desvignes (pour ta gentillesse, et accessoirement le dichroïsme circulaire !), Guy (pour

ton aide et les discussions intéressantes), Rachid (pour, en plus de m'avoir accueilli au laboratoire, m'avoir aidé dans la compréhension des toutes premières expériences de microcalorimétrie), Nathalie, Marianne et Nanou (pour votre aide précieuse sur tous les points administratifs), et vous d'avoir lu ce paragraphe jusqu'au bout (je ne vous en voudrai pas si vous vous arrêtez à la fin des remerciements !).

Merci à vous tous, mes collègues qui avez passé quelques temps avec moi au laboratoire : Cédric (je t'ai chassé pour te piquer ta paillasse ; un match de foot entre nos deux équipes s'est soldé par un nez cassé), Sandra (c'est avec toi que j'ai le plus longtemps cohabité au labo 5), Sylvère (le Camerounais virevoltant balle au pied), Heiko (je compte bien aller manger à la Cloche à Fromage avec toi prochainement), Christelle (désolé de vous avoir fait faux bond pour le concert des Blonde Redhead), Martine (Powerball, bowling, lavage du dichlo dans une ampoule à décanter de 2L, autant de raisons d'avoir mal aux bras), Carine (salut les Loulous, et Montréal, c'est comment ?), Vanessa et Damien (je vous présente mes excuses à tous les deux pour les dérangements sonores liés à l'utilisation de la centrifugeuse), Abhijit (organic chemist, definitely), Manu (mon frère de voix ?), Michel (merci pour ton aide au cours de ces trois années), Kumar (so are you a famous DJ in India ?), Lakshman (the hard worker), Sandrine (la fée des balances), Graciela (l'autre fée des balances !), Déborah, Pasquale (tu nous auras eu pour toutes les coupes), Olivier (il est toujours sympathique de te cotoyer), Kasia (merci de m'avoir initié aux tâches informatiques), Vinod (good luck for you to find a position in Europe), Saidi, Sanjeev et Sundear (sorry, I do not know you much !), Cyrille (pour ta contribution active à la réussite du projet, en particulier grâce à tes massages ... vigoureux), Steffen (mon allemand a repris des couleurs grâce à toi), Jérémy (contre ton équipe de foot aussi, une victoire ... volée ?, sans dégât en tout cas), Marie (à nouveau voisine de travail, mais désormais aussi de logement), Cynthia (que de bons moments (arrosés) passés en ta compagnie et celle d'Alain), Sylvie (bonne chance pour l'informatique), Kashu (back among us), Romain (pour m'avoir toujours tiré vers le haut et incité à chercher du boulot), Sylvain (et c'est reparti pour la piscine), Géraldine (I will never speak as a good English as you do), Stefan (Viel Spaß für die Zukunft !), Stéphane (autre expert ès nantubes, désormais voisin suisse chez Chemspeed), Corinne (content que tu t'en sois finalement sorti), Cédric (je te souhaite que ton entreprise prospère grâce à ton travail ... acharné !), Ghyslain (Sélestat, désormais plus rien ne sera pareil !!), Belen (merci pour la Tortilla, je te prendrai la recette, et les petites astuces qui vont avec), Ananda (happy to have met you, I did spend good moments with you), Subbash (j'espère que nous pourrons parler français ensemble d'ici quelques temps ?!).

Enfin, une pensée toute particulière à ma famille et à mes proches, et à toi bien sûr, Caro.

Sommaire

SOMMAIRE	9
ABREVIATIONS & SYMBOLES	15
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	27
I. LES NANOTUBES DE CARBONE MONOFEUILLETS (SWNTS)	29
I.1. Les différentes formes allotropiques du carbone	29
I.2. Deux méthodes de production des SWNTs.....	31
I.3. Les propriétés des SWNTs	32
II. ANALYSE DES SWNTS	37
II.1. Absorption visible / proche infrarouge.....	37
II.2. Photoluminescence dans le proche infrarouge.....	39
II.3. Spectroscopie Raman	41
II.4. Autres méthodes d'analyse.....	43
III. SEPARER LES SWNTS	44
III.1. Critère de comparaison des techniques de séparation.....	44
III.2. Préparation des échantillons pour les séparations.....	46
III.3. Séparation par voie chimique – méthodes covalentes.....	47
III.4. Séparation par voie chimique – méthodes non covalentes.....	50
III.5. Séparation par voie physique.....	54
III.6. Récapitulatif.....	55
IV. UN NOUVEAU CONCEPT DE SEPARATION BASE SUR LE DESIGN DE TENSIOACTIFS POLYAROMATIQUES	57
IV.1. Adsorption de molécules polyaromatiques sur les nanotubes de carbone	57
IV.2. Concept	58
IV.3. Design des tensioactifs	59
V. CONCLUSION	63
CHAPITRE 2 - SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS AROMATIQUES	65
I. LE TENSIOACTIF PENTACENIQUE	67
I.1. Introduction	67
I.2. Synthèse	71
I.3. Optimisation de la synthèse	72
II. LE TENSIOACTIF QUATERRYLENIQUE	77
II.1. Introduction.....	77
II.2. Synthèse.....	79
II.3. Optimisation de la synthèse.....	81

III. LES TENSIOACTIFS DIANTHRACENIQUES CHIRAUX	84
<i>III.1. Introduction</i>	84
<i>III.2. Synthèse</i>	86
IV. CONCLUSION	99
CHAPITRE 3 - SEPARATION SELECTIVE DES NANOTUBES DE CARBONE	
MONOFEUILLETS	101
I. ANALYSE DES SWNTS : METHODES SPECTROSCOPIQUES	103
<i>I.1. Spectroscopie de Photoluminescence</i>	103
<i>I.2. Spectroscopie Raman</i>	105
<i>I.3. Dichroïsme circulaire</i>	107
II. ETUDE PRELIMINAIRE : OBTENTION DE SUSPENSIONS FINES DE SWNTS "ARC ELECTRIQUE"	110
<i>II.1. Impact des ultrasons sur les nanotubes de carbone</i>	110
<i>II.2. Etude par microcalorimétrie de la mise en suspension à l'aide du tensioactif pentacénique..</i>	112
<i>II.3. Conclusion</i>	120
III. SEPARATION SELECTIVE DE SWNTS AVEC LE TENSIOACTIF PENTACENIQUE	121
<i>III.1. Mise en point du protocole de séparation sélective de SWNTs HiPco à l'aide du tensioactif pentacénique</i>	121
<i>III.2. Analyse de la séparation par photoluminescence</i>	126
<i>III.3. Analyse de la séparation par spectroscopie Raman</i>	132
<i>III.4. Conclusion</i>	135
IV. SEPARATION SELECTIVE DE SWNTS AVEC LE TENSIOACTIF QUATERRYLENIQUE	136
<i>IV.1. Mise en point du protocole de séparation sélective de SWNTs HiPco à l'aide du tensioactif quaterrylénique</i>	136
<i>IV.2. Analyse de la séparation par photoluminescence</i>	139
<i>IV.3. Analyse de la séparation par spectroscopie Raman</i>	144
<i>IV.4. Conclusion</i>	145
V. SEPARATION AVEC LES TENSIOACTIFS CHIRAUX	147
<i>V.1. Protocole de séparation</i>	147
<i>V.2. Analyse de la séparation par photoluminescence</i>	151
<i>V.3. Dichroïsme circulaire</i>	154
<i>V.4. Conclusion</i>	160
VI. CONCLUSION	161
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	165
PARTIE EXPERIMENTALE	171
I. SYNTHÈSE ORGANIQUE.....	173
<i>I.1. Indications générales</i>	173
<i>I.2. Procédures</i>	179

II. MANIPULATIONS DES NANOTUBES DE CARBONE.....	219
<i>II.1. Indications générales.....</i>	<i>219</i>
<i>II.2. Procédures</i>	<i>222</i>
ANNEXES	229
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	253

*Abréviations
& Symboles*

2D	deux dimensions
3D	trois dimensions
α -HCCA	acide α -cyano-4-hydroxycinnamique, matrice fréquemment utilisée en spectrométrie de masse MALDI-TOF
Ac	acétyl-, acétyle
ADN	acide désoxyribonucléique
APM	acide phosphomolybdique (révélateur pour CCM)
Ar	aryl-, aryle, aromatique
BOP	hexafluorophosphate de (benzotriazol-1-yloxy)tris(diméthylamino)phosphonium
calc.	calculé(e)
cat.	catalytique
CBz	benzyloxycarbonyl-
CCD	<i>charge coupled device</i>
CCM	chromatographie sur couche mince
CVD	méthode de synthèse de nanotubes de carbone par vaporisation et condensation de carbone sur des particules de catalyseur métallique (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
COSY	(<i>correlation spectroscopy</i>) spectroscopie de corrélation (2D) en RMN
δ	en RMN, déplacement chimique (exprimé en ppm)
d	doublet en RMN
DC	dichroïsme circulaire
DCIP	2,6-dichlorophénolindophénolate de sodium (révélateur pour CCM)
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOS	Densités d'états électroniques (<i>Density Of States</i>)
DNPH	dinitrophénylhydrazine (révélateur pour CCM)
EDC	<i>N</i> -éthyl- <i>N'</i> -(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide
EDIPA	<i>N</i> -éthyl- <i>N,N</i> -diisopropylamine
ép.	épaulement (en spectroscopie UV/vis./pIR ou IR)
éq.	équivalent
ESI	ionisation par électrospray en SM
Et	éthyl-, éthyle
exp.	expérimental
H ₂ O [∞]	eau milliQ : eau ultrapure (résistivité = 18,2 M Ω .cm)
HATU	hexafluorophosphate de O-(7-azabenzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyluronium

HBTU	hexafluorophosphate de O-(benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'- tétraméthyluronium
HiPco	type de nanotubes de carbone, synthétisés par CVD, à partir de monoxyde de carbone sous haute pression (High Pressure CO)
HOBt	hydroxybenzotriazole
HOMO	orbitale moléculaire d'énergie la plus élevée possédant au moins un électron (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	chromatographie liquide à haute performance
hmbc	(<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>) en RMN, spectroscopie de corrélation (2D) hétéronucléaire pour les couplages de longue distance (deux à trois liaisons covalentes entre les deux atomes qui couplent)
hmqc	(<i>heteronuclear multiple quanta coherence</i>) en RMN, spectroscopie de corrélation (2D) hétéronucléaire pour les couplages de courte distance (une liaison covalente entre les deux atomes qui couplent)
HR	haute résolution
hsqc	(<i>heteronuclear single quantum coherence</i>) en RMN, spectroscopie de corrélation (2D) hétéronucléaire pour les couplages de courte distance (une liaison covalente entre les deux atomes qui couplent)
IC	ionisation chimique
Im	imidazole
IR	infrarouge
^x J	constante de couplage entre deux atomes séparés par x liaisons covalentes
KRS5	alliage d'iodure et de bromure de thallium, composant de pastilles pour les spectromètres IR
λ	longueur d'onde
l	large, pour un signal en RMN
LUMO	orbitale moléculaire ne possédant aucun électron et d'énergie la plus basse (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	masse isotopique majoritaire
MALDI	désorption-ionisation laser assistée par une matrice (<i>matrix-assisted laser desorption ionisation</i>)
Me	méthyl-, méthyle
mét-SWNTs	SWNTs métalliques
MET	microscope (ou microscopie) électronique à transmission
milliQ (eau)	ou H ₂ O [∞] : eau ultrapure (résistivité = 18,2 MΩ.cm)
MWNTs	nanotubes de carbone à plusieurs feuillets (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
NTA	acide <i>N</i> -nitriлотriacétique

PPA	acide polyphosphorique
PTCDA	pérylènetétracarboxydianhydride
pIR	proche infrarouge
q	quadruplet
RBM	en spectroscopie Raman, modes de vibration radiale (<i>radial breathing modes</i>)
réf.	référence
Rf	pour un produit sur une CCM, son rapport frontal
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet en RMN
s/c-SWNTs	SWNTs semi-conducteurs
SDBS	dodécylbenzènesulfonate de sodium
SDS	dodécylsulfate de sodium
SM	spectrométrie de masse
SMEAH	hydrure de bis(2-méthoxyéthoxy)aluminium et de sodium
SWNTs	nanotubes de carbone à un feuillet (<i>single-walled carbon nanotubes</i>)
t	triplet en RMN
T3P	anhydride cyclique de l'acide 1-propanephosphonique
t.a.	température ambiante
tampon Tris	(tampon à pH=8) Tris à 100mM dans une solution aqueuse de NaCl à 150mM. Le pH du tampon est ajusté à l'acide chlorhydrique concentré.
TBAF	fluorure de tétra(<i>n</i> -butyl)ammonium
TBDMS	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
TBTU	tétrafluoroborate de O-(benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tétraméthyluronium
Tf	température de fusion
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
TOF	(time of flight) analyseur à temps de vol en SM
Tris	tris(hydroxyméthyl)aminométhane
US	ultrason
UV	ultraviolet
vis.	visible
§	paragraphe

Introduction

Générale

Dans la course à la miniaturisation des outils électroniques, les nanotubes de carbone se sont imposés avec un objectif simple mais ambitieux : réduire de cent fois l'échelle actuelle des composants informatiques, et dépasser la taille critique théorique des transistors au silicium. Certaines de leurs propriétés ont été mises à l'épreuve. En particulier, ils ont déjà été introduits dans des appareils d'utilisation courante (Figure 1), sans que leurs propriétés de conduction (métallique ou semi-conductrice), étonnantes au vue de leur taille, aient été complètement mises à profit. De fait, maîtriser leur manipulation est un défi aussi grand qu'ils sont petits. Car leur production donne toujours un mélange de tubes de structure et de propriétés sensiblement variables.

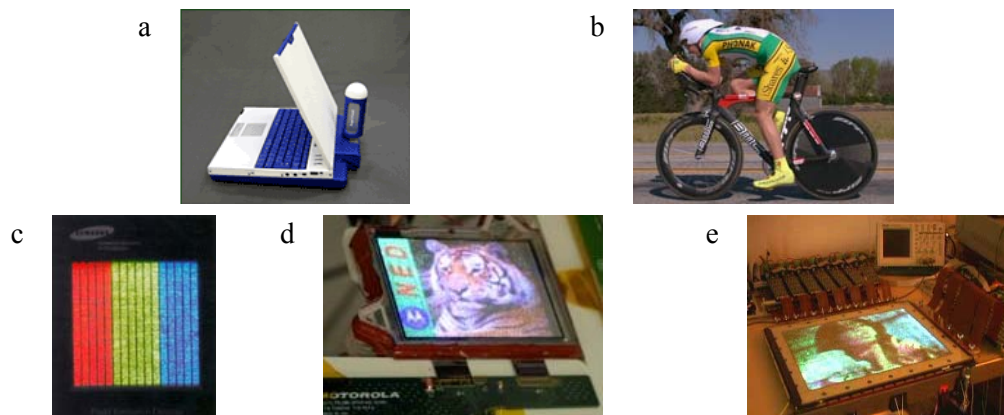


Figure 1

a) Prototype d'ordinateur portable dont la batterie rechargeable utilisant des nanotubes de carbone (la recharge cylindrique, à l'arrière, n'est pas attachée à l'ordinateur lors de son utilisation). Développé par NEC Corporation. b) Vélo, produit par BMC, dont la rigidité du cadre est renforcée grâce à un alliage contenant des nanotubes de carbone. c) d) e) Prototypes d'écrans plats développés par Samsung (1999), Motorola (5 pouces ; 2005) et Applied Nanotech (22 pouces ; 2005), dans lesquels les nanotubes sont utilisés comme émetteurs d'électrons (sous l'action d'un champ électrique). Ces électrons excitent un matériau phosphorescent qui crée la couleur sur l'écran.

Le travail de cette thèse consiste à répondre à une problématique d'actualité, celle de séparer de manière rigoureuse ces nanotubes. Il approfondit ainsi les résultats du laboratoire dans le cadre de la purification des nanotubes de carbone selon leur structure.

Dans un 1^{er} chapitre d'introduction sont présentés les nanotubes de carbone et les moyens couramment utilisés pour les analyser. Les méthodes existantes de séparations des nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs pour *single-walled carbon nanotubes*) sont ensuite comparées, avant que ne soit introduite notre stratégie originale pour la séparation des tubes en fonction de leur structure.

Ce nouveau concept de séparation utilise des tensioactifs à corps aromatiques judicieusement choisis qui permettraient de reconnaître certains nanotubes au sein d'un mélange. Le 2^{ème} chapitre est consacré à la description des synthèses optimisées de ces tensioactifs.

Le 3^{ème} chapitre rapporte les résultats obtenus avec les tensioactifs synthétisés : ceux-ci permettent d'obtenir des suspensions fines de SWNTs. De plus, selon le tensioactif utilisé, la sélection de nanotubes d'hélicité et de diamètre précis est observée. Enfin, des essais de séparation de tubes énantiomères (Figure 2) ont été réalisés avec des tensioactifs chiraux. A notre connaissance, ce type de séparation n'a encore jamais été effectué à ce jour.

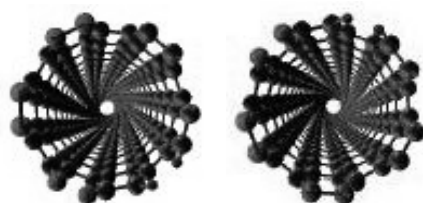


Figure 2
Un couple de SWNTs énantiomères¹

¹ Image tirée de : Dukovic, G. ; Balaz, M. ; Doak, P. ; Berova, N. D. ; Zheng, M. ; McLean, R. S. et Brus, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9004-9005.

Chapitre 1

Introduction

Dans cette partie introductive seront présentés les nanotubes de carbone et leurs propriétés. Nous détaillerons la manière d'indicer les SWNTs pour décrire leur structure de façon précise, ce qui sera utile pour la compréhension des résultats présentés. Les propriétés spectroscopiques des SWNTs sont ensuite exposées ainsi que les techniques de purification existantes, qui sont de plus comparées. Enfin, la nouvelle méthode de séparation des SWNTs que nous étudierons est présentée : elle permet de sélectionner des SWNTs en fonction de leur structure à l'aide de tensioactifs à corps aromatiques.

I. Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs)

I.1. Les différentes formes allotropiques du carbone

Le carbone est un élément particulièrement intéressant. Deux atomes de carbone peuvent créer entre eux des liaisons variées, covalentes ou non. Les liaisons covalentes confèrent à l'atome de carbone une géométrie bien définie (pyramidale à base triangulaire, trigonale plan, etc.). Ces différentes géométries fixées expliquent l'observation des différentes formes allotropiques du carbone. Le diamant résulte de l'organisation d'atomes de carbone sp^3 de géométrie tétraogonale ; toutes les liaisons inter-atomiques sont covalentes et conduisent à un cristal cubique à faces centrées. Le graphite est composé de plusieurs couches planes d'atomes de carbone sp^2 de géométrie trigonale. Dans chaque couche, les liaisons inter-atomiques sont covalentes ; en revanche, les interactions qui lient deux couches entre elles sont non covalentes : il s'agit d'interactions dites de π -stacking dues au recouvrement orbitalaire des systèmes d'électrons π d'atomes de carbone sp^2 (Figure 3a). Les cônes² de carbone possèdent eux aussi une structure originale (Figure 3b) ; comme pour le graphite, ils sont composés de plusieurs couches liées entre elles par des interactions de π -stacking et, dans chaque couche, les liaisons inter-atomiques sont covalentes. Les carbones présentent une hybridation proche de celles des carbones sp^2 .

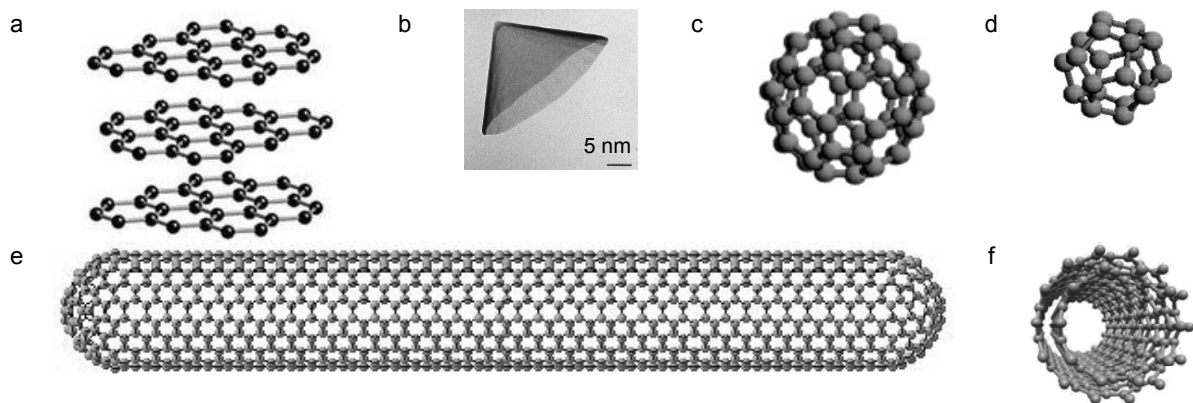


Figure 3

Exemples d'allotropes du carbone. a) Représentation schématique de graphite : trois feuilles de graphène.³ b) Image (MET) d'un cône de carbone.² c) Représentation schématique d'un fullerène C_{60} .⁴ d) Représentation schématique d'un fullerène C_{20} .⁴ e) Représentation "idéale" d'un SWNT. f) Un exemple de MWNT : un nanotube double-paroi ouvert à ses extrémités.⁵

² Krishnan, A. ; Dujardin, E. ; Treacy, M. M. J. ; Huggdahl, J. ; Lynum, S. et Ebbesen, T. W. *Nature* **1997**, 388, 451-454.

³ Image provenant du site Internet de l'Australian Academy of Science.

⁴ Image provenant du site : www.seed.slb.com

⁵ ©GDRE 2756-CNRS.

Les fullerènes⁶ sont des volumes fermés composés eux aussi de carbone hybridés proches de la géométrie sp^2 (Figure 3c, d et e). Ils peuvent être petits et globalement sphériques (C_{20} , C_{60} , etc.) ou très gros et allongés, ce sont alors des nanotubes.⁷ Comme le graphite et les cônes, les fullerènes peuvent être composés de plusieurs couches entre lesquelles il existe des interactions de type π -stacking, donnant des "oignons" à partir de C_{60} ou des nanotubes multifeuillets (MWNTs, pour *Multi-Walled carbon NanoTubes*, Figure 3f).

Un SWNT⁸ "idéal" a pour structure celle représentée en Figure 3e, ses extrémités correspondant à deux demi-fullerènes sphériques. Néanmoins, un nanotube de carbone possède souvent des défauts (cycles de 5 ou 7 atomes de carbone, trous dans les parois, etc.), et les extrémités sphériques, qui sont les plus réactives puisque les plus courbées,^{9,10,11} peuvent être oxydées en acides carboxyliques, ce qui conduit à l'ouverture du tube à chaque bout (Schéma 1).¹²

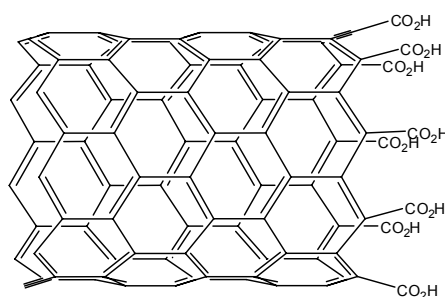


Schéma 1

Exemple de défaut pour un SWNT : oxydation de son extrémité, conduisant à la formation d'un trou.

Les SWNTs peuvent aussi interagir entre eux par π -stacking, conduisant à des réseaux très structurés à l'échelle nanoscopique. Ces réseaux aussi appelés *fagots*, sont quasiment cristallins, comme on peut le voir sur l'image de la Figure 4a. Ces *fagots* sont formés lors de la synthèse des SWNTs, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type π -stacking sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables. Entre les *fagots* quasi-cristallins, des interactions de π -stacking existent aussi, mais les énergies mises en jeu sont moindres, les surfaces de contact étant moindres elles aussi. On observe alors des *lianes*, qui sont composées de *fagots* de SWNTs accolés et/ou mis bout à bout (Figure 4b et c).¹³ A l'échelle

⁶ Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. et Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-3.

⁷ Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-8.

⁸ Iijima, S. et Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603-5. Bethune, D. S. ; Kiang, C. H. ; de Vries, M. S. ; Gorman, G. ; Savoy, R. ; Vazquez, J. et Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605-7.

⁹ Niyogi, S. ; Hamon, M. A. ; Hu, H. ; Zhao, B. ; Bhowmik, P. ; Sen, R. ; Itkis, M. E. et Haddon, R. C. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1105-1113. Lebedkin, S. ; Schweiss, P. ; Renker, B. ; Malik, S. ; Hennrich, F. ; Neumaier, M. ; Stoermer, C. et Kappes, M. M. *Carbon* **2002**, *40*, 417-423.

¹⁰ Banerjee, S. et Wong, S. S. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1445-1450.

¹¹ Kim, Y. ; Lee, D. ; Oh, Y. ; Choi, J. et Baik, S. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 999-1003.

¹² Liu, J. ; Rinzler, A. G. ; Dai, H. ; Hafner, J. H. ; Bradley, R. K. ; Boul, P. J. ; Lu, A. ; Iverson, T. ; Shelimov, K. ; Huffman, C. B. ; Rodriguez-Macias, F. ; Shon, Y.-S. ; Lee, T. R. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253-1256.

¹³ Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *64*, 125425/1-125425/7.

macroscopique, les nanotubes se présentent sous la forme d'une poudre et d'amas noirs. Cette poudre peut être très pulvérulente dans le cas des SWNTs non purifiés.

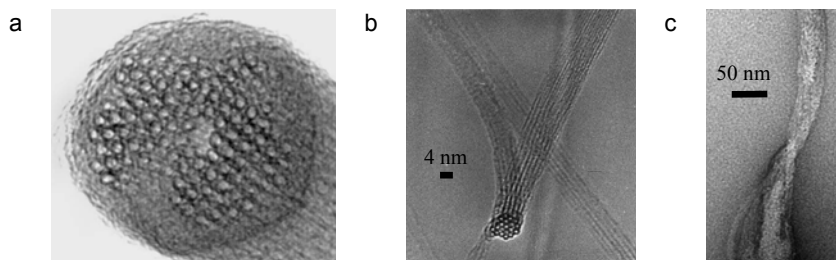


Figure 4

Exemples d'interactions de π -stacking dans le cas des SWNTs. a) Image au MET d'un fagot de SWNTs.¹⁴ b)¹⁵ et c) Lianes de fagots de SWNTs (Images observées au MET).

1.2. Deux méthodes de production des SWNTs

Les méthodes de fabrication des SWNTs sont nombreuses et de nouvelles techniques sont découvertes régulièrement. Seulement deux techniques seront présentées ici, qui correspondent aux SWNTs utilisés pour cette étude : les SWNTs HiPco et les SWNTs produits par arc électrique.

La plupart des méthodes de synthèse des SWNTs consiste à vaporiser du carbone atomique à haute température.¹⁶ Les moyens pour atteindre ces hautes températures sont variées : laser,¹⁷ ultrasons,¹⁸ arc électrique,⁷ fours, etc. Pour obtenir des SWNTs, la présence d'un catalyseur métallique est de plus nécessaire ; il s'agit par exemple de Fe (0), de Ni (0) ou de Co (0).

La technique de l'arc électrique (6000 °C) produit généralement des SWNTs dépourvus de défauts structuraux, avec une distribution étroite des diamètres comprise entre 1,2 et 1,5 nm.¹⁹ Au sein d'un fagot, il a été montré que les SWNTs ont une distribution d'hélicité aléatoire, mais un diamètre proche (§ I.3.c - Propriétés géométriques).²⁰

Les techniques de décomposition chimique en phase vapeur (CVD, pour *Chemical Vapour Deposition*) utilisent des fours. Dans le cas où la source de carbone est le méthane, il a été montré que les SWNTs présentent, au sein d'un fagot, une hélicité et un diamètre bien

¹⁴ Image provenant du site : mse.mcmaster.ca.

¹⁵ Image tirée de : Journet, C. ; Maser, W. K. ; Bernier, P. ; Loiseau, A. ; Lamy de la Chapells, M. ; Lefrant, S. ; Deniard, P. ; Lee, R. et Fischer, J. E. *Nature* **1997**, 388, 756-758.

¹⁶ Les MWNTs, quant à eux, seraient présents dans la nature depuis des millénaires : Murr, L. E. ; Esquivel, E. V. ; Bang, J. J. ; de la Rosa, G. et Gardea-Torresdey, J. L. *Water Research* **2004**, 38, 4282-4296.

¹⁷ Guo, T. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1995**, 243, 49-54.

¹⁸ Jeong, S.-H. ; Ko, J.-H. ; Park, J.-B. et Park, W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 15982-15983.

¹⁹ Journet, C. ; Maser, W. K. ; Bernier, P. ; Loiseau, A. ; Lamy de la Chapells, M. ; Lefrant, S. ; Deniard, P. ; Lee, R. et Fischer, J. E. *Nature* **1997**, 388, 756-758. Rols, S. ; Righi, A. ; Alvarez, L. ; Anglaret, E. ; Almairac, R. ; Journet, C. ; Bernier, P. ; Sauvajol, J. L. ; Benito, A. M. ; Maser, W. K. ; Munoz, E. ; Martínez, M. T. ; De la Fuente, G. F. ; Girard, A. et Ameline, J. C. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, 18, 201-205.

²⁰ Henrard, L. ; Loiseau, A. ; Journet, C. et Bernier, P. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, 13, 661-669.

définis.^{13,21} Dans le cas où la source de carbone est le monoxyde de carbone (CO) sous haute pression, les SWNTs sont appelés HiPco (*High Pressure of CO*).²² La distribution des diamètres (de 0,7 à 1,5 nm) est alors plus vaste que pour les SWNTs produits par arc électrique.¹⁹

1.3. Les propriétés des SWNTs

a - Propriétés mécaniques

Bien que nous n'ayons pas focalisé notre attention sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, celles-ci sont étonnantes et méritent d'être évoquées. Les nanotubes de carbone sont à la fois très légers (masse volumique de l'ordre de $1,4 \text{ g.mL}^{-1}$) et extrêmement rigides. En particulier, le module d'Young longitudinal des MWNTs est supérieur à 1 TPa.²³ D'une façon anecdotique, cette rigidité pourrait expliquer la qualité des aciers de Damas : il a été récemment prouvé qu'une épée de Damas du XVI^{ème} siècle contenait des MWNTs.²⁴ Les MWNTs sont aussi utilisés par la société BMC dans leurs cadres de vélo afin d'obtenir une grande rigidité pour un poids faible (Figure 5).



Figure 5

Vélo produit par BMC dont le cadre contient des nanotubes de carbone.

Le module d'Young des SWNTs est aussi de l'ordre de 1 TPa.²⁵ Par contre, à l'inverse des MWNTs, les SWNTs sont nettement plus flexibles dans les directions radiales (Figure 6).^{26,27}

²¹ Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2002**, 27, 111-118.

²² Dai, H. ; Rinzler, A. G. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1996**, 260, 471-475.

²³ Treacy, M. M. J. ; Ebbesen, T. W. et Gibson, J. M. *Nature* **1996**, 381, 678-680.

²⁴ Reibold, M. ; Paufler, P. ; Levin, A. A. ; Kochmann, W. ; Paetzke, N. et Meyer, D. C. *Nature* **2006**, 444, 286.

²⁵ Agrawal, P. M. ; Sudalayandi, B. S. ; Raff, L. M. et Komanduri, R. *Computational Materials Science* **2006**, 38, 271-281.

²⁶ Yakobson, B. I. ; Brabec, C. J. et Bernholc, J. *Physical Review Letters* **1996**, 76, 2511-14.

²⁷ Yakobson, B. I. et Smalley, R. E. *La Recherche* **1998**, 50-56.

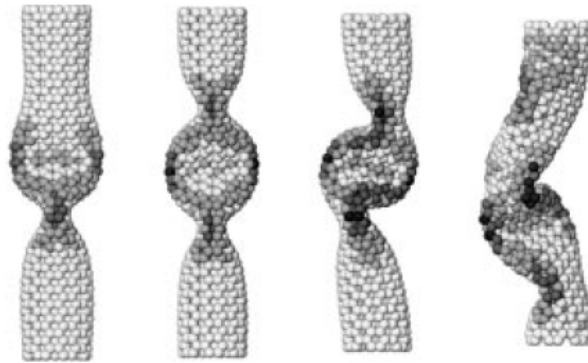


Figure 6
Exemples de torsions des SWNTs.²⁶

b - Propriétés électroniques

Ce sont aussi les propriétés électroniques des SWNTs qui leur ont valu leur succès, en ouvrant les portes de la nanoélectronique. Les SWNTs peuvent en effet supporter des densités de courant très importantes (10^9 A.cm^{-2}) sans s'échauffer.²⁸ De plus, parmi tous les SWNTs de structures variées, deux tiers d'entre eux sont semi-conducteurs (gap d'environ 0,5 eV),²⁹ le tiers restant présente des propriétés conductrices. Les densités d'états électroniques (ou DOS pour *Density Of States*) mettent en évidence ces caractères semi-conducteurs et métalliques.³⁰ La Figure 7a montre la présence d'un gap dans la densité électronique des SWNTs semi-conducteurs, alors que les SWNTs métalliques n'en ont pas (Figure 7b). Ces propriétés électroniques des SWNTs sont intimement liées à leur géométrie et varient en fonction de leur diamètre et de leur hélicité (§ I.3.c - Propriétés géométriques, ci-dessous).

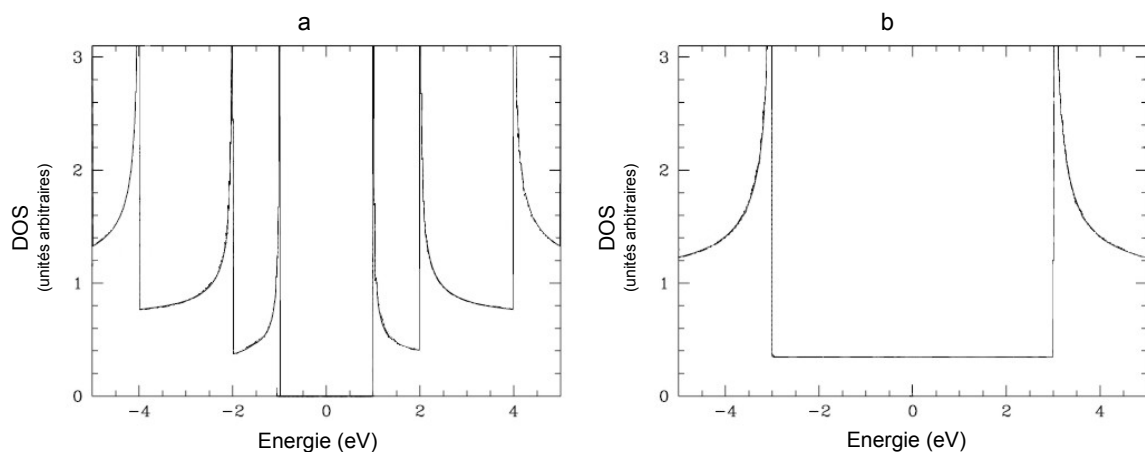


Figure 7
Exemples théoriques simplifiés de densités d'états électroniques (DOS) des SWNTs :
a) semi-conducteurs ; b) métalliques.

²⁸ Frank, S. ; Poncharal, P. ; Wang, Z. L. et de Heer, W. A. *Science* **1998**, *280*, 1744-1746.

²⁹ Wildoer, J. W. G. ; Venema, L. C. ; Rinzler, A. G. ; Smalley, R. E. et Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59-62. Odom, T. W. ; Huang, J.-L. ; Kim, P. et Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62-64.

³⁰ Mintmire, J. W. et White, C. T. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2506-2509.

La nature des spectres d'absorption et d'émission des SWNTS est elle aussi liée à leurs propriétés électroniques, et plus particulièrement au système électronique extrêmement délocalisé de ces derniers. Il en découle des moyens d'analyse essentiels des SWNTs qui sont exposés en Partie II.

c - Propriétés géométriques

Les SWNTs sont des nano-objets de géométrie particulière, le rapport entre leur longueur et leur diamètre étant généralement supérieur à 100. Leurs dimensions peuvent varier. De plus, leur structure varie selon l'enchaînement des cycles benzéniques le long du tube. Ainsi, à diamètre et longueur comparables, les SWNTs ayant une structure intrinsèque différente présentent des propriétés mécaniques^{26,27} et électroniques différentes.²⁹

Schématiquement, les SWNTs peuvent être considérés comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Différents repères permettent de caractériser cet enroulement. Le plus récent, proposé en 2004, reprend la théorie de l'aromaticité selon Clar.³¹ Le repère le plus usuel est cependant celui proposé par Hamada en 1992, qui caractérise l'enroulement de la feuille de graphène par une paire d'indices (n,m) .³² Ces indices représentent les coordonnées du vecteur d'enroulement dans le repère de Hamada, déterminant à la fois le diamètre et l'hélicité du SWNT (Figure 8a).

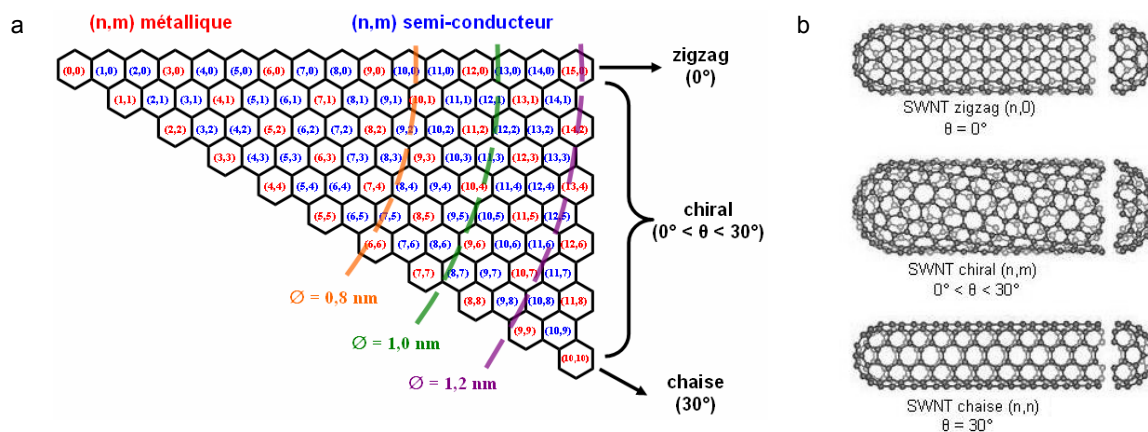


Figure 8

- a) Schéma du réseau hexagonal représentant les nanotubes (n,m) dans le repère de Hamada. Des diamètres sont indiqués. Entre les deux formes achirales zigzag et chaise, les SWNTs chiraux présentent une hélicité caractérisée par un angle compris entre 0 et 30° .
- b) Schéma représentant des nanotubes achiraux (zigzag et chaise) et un nanotube chirale.³³

Le schéma de la Figure 8a représente un réseau hexagonal qui, lorsqu'il est enroulé en faisant coïncider l'hexagone (n,m) avec l'hexagone $(0,0)$, permet de représenter en volume le nanotube (n,m) . La circonférence du SWNT correspond à la distance entre les hexagones (n,m) et $(0,0)$.

³¹ Ormsby, J. L. et King, B. T. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 4287-4291.

³² Hamada, N. ; Sawada, S.-i. et Oshiyama, A. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1579.

³³ Image tirée de : Dresselhaus, M. S. ; Dresselhaus, G. et Saito, R. *Carbon* **1995**, *33*, 883-91.

Les propriétés électroniques des SWNTs sont aussi décrites par la paire d'indices. Ainsi, tous les nanotubes qui ont des indices (n,m) tels que $n - m = 3k$ (où k est un entier) sont métalliques ; les autres nanotubes ($n - m \neq 3k$, k entier) sont semi-conducteurs.

De nombreux articles font l'amalgame entre **chiralité** et **héllicité**. La notion d'héllicité des SWNTs est associée à l'angle θ qui découle des indices (n,m) . Les nanotubes pour lesquels $\theta = 0^\circ$ (nanotubes zigzag) et $\theta = 30^\circ$ (nanotubes chaise) sont achiraux (Figure 8b). Ils ne présentent donc pas d'héllicité. Les nanotubes pour lesquels $0^\circ < \theta < 30^\circ$ sont chiraux, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas superposables à leur image par un miroir. Le repère de Hamada de la Figure 8a ne représente cependant qu'un seul énantiomère des tubes chiraux (indices m positifs). Pour représenter l'ensemble des nanotubes, il faut considérer les angles θ négatifs (Figure 9 ; d'autres repères sont possibles : Annexe 7). Alors, l'énantiomère du tube (n,m) est le tube $(n+m,-m)$ et les angles d'héllicité sont respectivement θ et $-\theta$. Deux nanotubes énantiomères ont ainsi une héllicité opposée, ou gauche et droite.

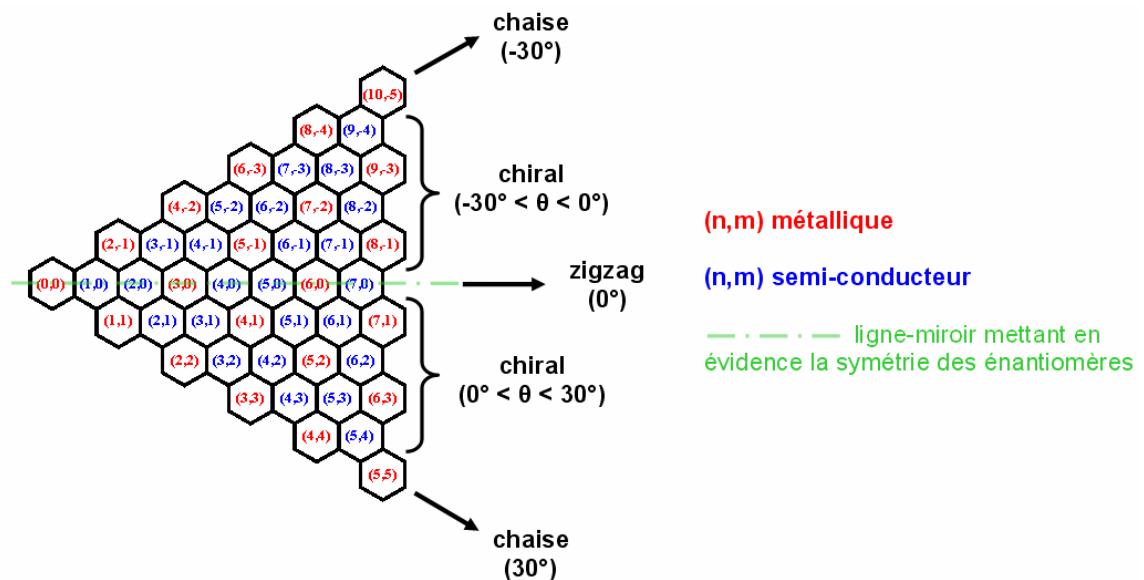


Figure 9

Représentation des couples d'énantiomères (n,m) et $(n+m,-m)$, d'après l'indexation de Hamada.³² Note : il y a redondance pour les SWNTs chaise, le (n,n) est le même que le $(2n,-n)$.

Ainsi, la mise en évidence de la chiralité des nanotubes implique la séparation de nanotubes d'héllicité opposée, puisque les SWNTs sont *a priori* synthétisés de manière racémique (autant de nanotubes gauche que de nanotubes droit).

Enfin, d'après le diagramme de Hamada (Figure 8a ou Figure 9), il existe en théorie une infinité de SWNTs. En pratique, selon la méthode de production utilisée (§ I.2 ci-dessus), la gamme des diamètres des SWNTs est restreinte et la gamme des indices (n,m) est par conséquent limitée (Figure 10).

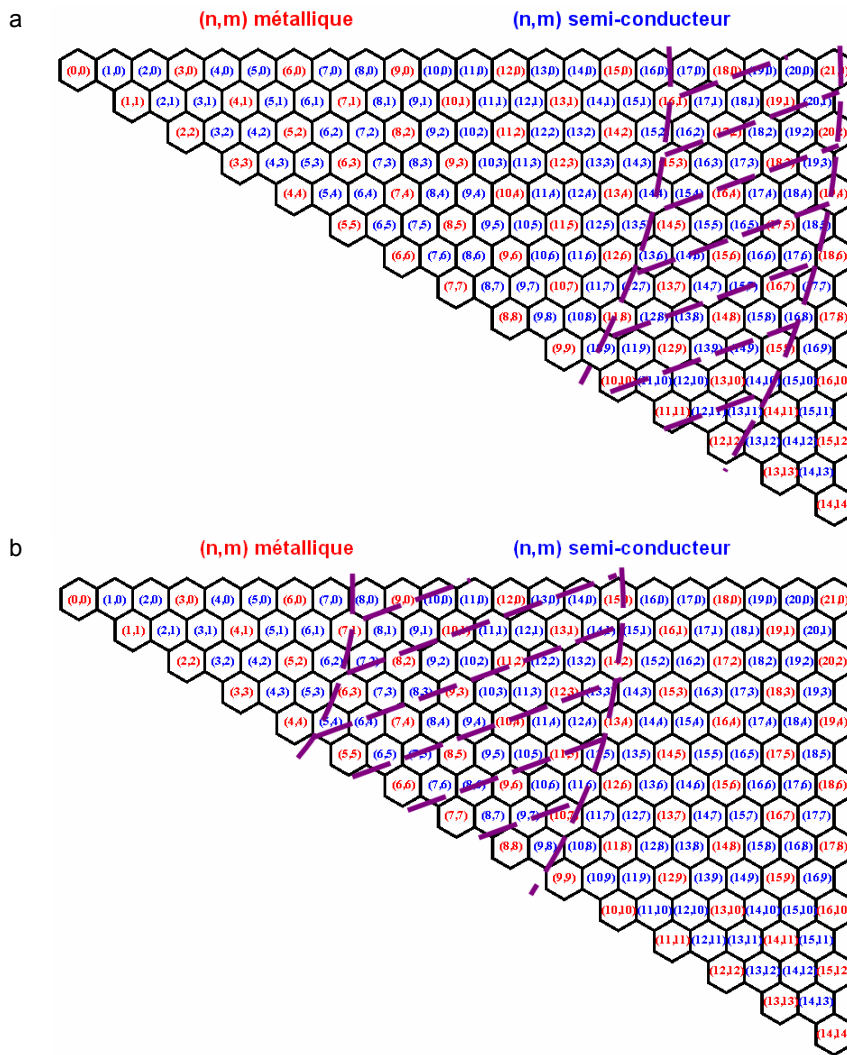


Figure 10

Schéma représentant les nanotubes présents dans un échantillon "arc électrique" (a) et HiPco (b) en fonction de leurs indices (n,m).

Ainsi, un échantillon de SWNTs HiPco ou arc électrique se présente sous forme d'un mélange d'une soixantaine de tubes différents et une étape de séparation est nécessaire pour bien des applications. Dans cette optique, la mise en place de techniques d'analyse est nécessaire afin d'évaluer l'efficacité de ces séparations.

II. Analyse des SWNTs

Pour évaluer l'efficacité des séparations, mais aussi pour étudier l'effet des traitements effectués sur les nanotubes de carbone, diverses techniques analytiques sont à notre disposition.

II.1. Absorption visible / proche infrarouge

De par leur aromaticité étendue, les SWNTs absorbent dans le visible et le proche infrarouge (pIR). D'après les diagrammes de densités d'états électroniques, des transitions peuvent être prédites : S11, S22, etc. pour les SWNTs semi-conducteurs (Figure 11a) et M11, M22, etc. pour les SWNTs métalliques (Figure 11b). Les chiffres (11, 22, etc.) correspondent aux transitions d'énergie croissante.

Ces transitions électroniques se traduisent sur un spectre d'absorption UV / vis / pIR par des bandes relativement fines. Ainsi, les SWNTs semi-conducteurs (6,5) présentent le spectre d'absorption de la Figure 11c où l'on repère les transitions S11 et S22. Les spectres UV / vis / pIR de mélanges de SWNTs sont beaucoup plus complexes et correspondent à la superposition des bandes d'absorption de chaque SWNT. Pour un nanotube (n,m) donné, les longueurs d'onde des bandes d'absorption ne varient que très peu en fonction de l'environnement. Par contre, d'un échantillon de SWNTs à l'autre, les populations de nanotubes (n,m) changent, ce qui se traduit par une variation de l'intensité de chaque bande.

Typiquement, pour un échantillon de nanotubes HiPco, les SWNTs semi-conducteurs présentent des bandes d'absorption relatives à S11 entre 900 et 1500 nm, et à S22 entre 500 et 1000 nm (Figure 11d). Les SWNTs métalliques absorbent eux dans les hautes énergies et conduisent, pour des SWNTs HiPco, à des bandes d'absorption de longueur d'onde entre 300 et 700 nm (Figure 11d).

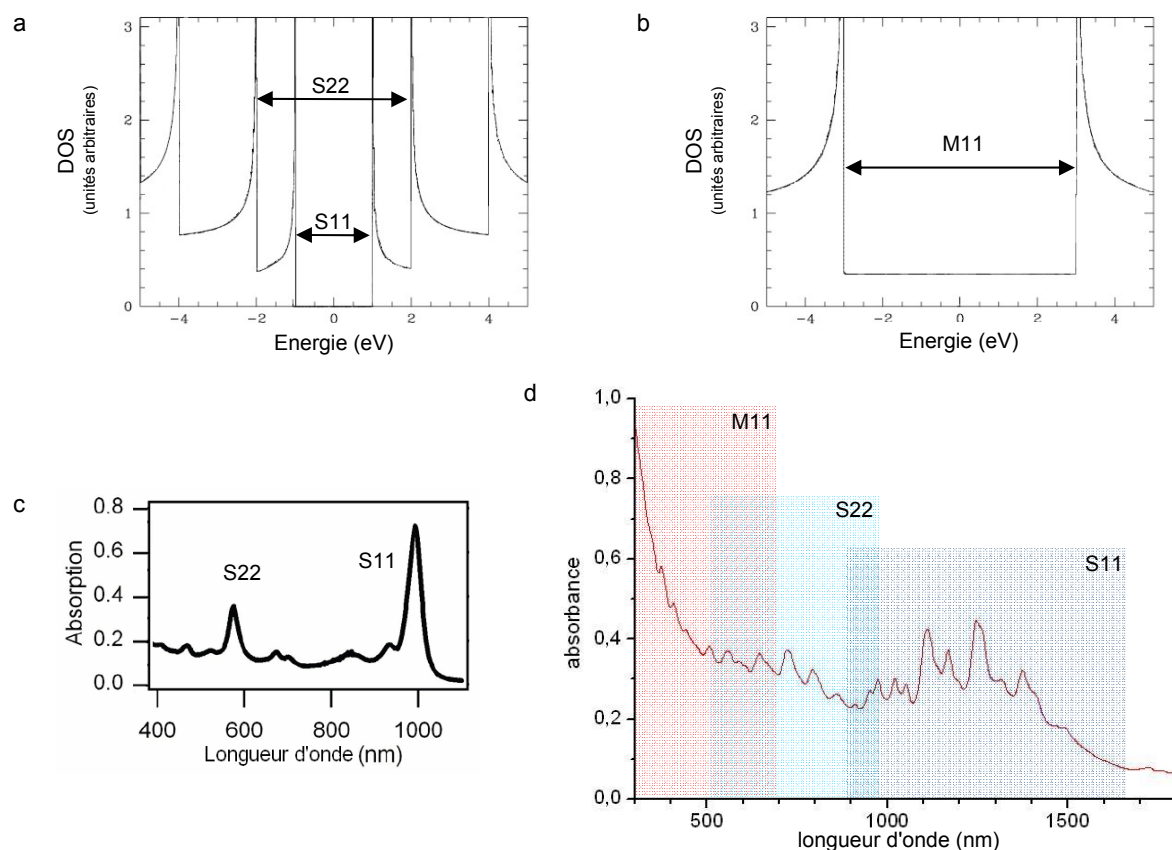


Figure 11

Diagrammes de densités d'états électroniques (DOS, pour *Density of States*) pour les SWNTs semi-conducteurs (a) et métalliques (b) où quelques transitions électroniques permises sont représentées (S11 et S22 pour les SWNTs semi-conducteurs, M11 pour les SWNTs métalliques). c) Spectre d'absorption des nanotubes (6,5).³⁴ d) Spectre d'absorption (dans D₂O) d'un échantillon de SWNTs HiPco (mélange) mis en suspension à l'aide de SDS (nanotubes isolés ou en fagots très fins).

Des spectrophotomètres UV / vis / pIR permettent ainsi d'analyser relativement finement la composition d'un mélange de nanotubes. Néanmoins, la préparation de l'échantillon est primordiale : il faut obtenir des nanotubes isolés ou en fagots fins (§ III.2 ci-dessous) pour que les bandes soient bien résolues. De plus, l'absorbance dans le proche infrarouge peut être masquée par le solvant. Ainsi l'absorbance de l'eau est trop forte au-delà de 1200 nm pour permettre l'analyse des nanotubes de gros diamètres. Dans l'eau deutérée, l'analyse peut être poussée jusqu'à 1500 nm, ce qui est idéal pour analyser un échantillon de nanotubes HiPco (bandes M11, S22 et S11).

Par ailleurs, les spectres d'absorption peuvent être modifiés ou moins intenses en milieu acide,³⁵ ce qui explique que de la soude deutérée est souvent additionnée pour se placer en milieu

³⁴ Image tirée de : Dukovic, G. ; Balaz, M. ; Doak, P. ; Berova, N. D. ; Zheng, M. ; McLean, R. S. et Brus, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9004-9005.

³⁵ Strano, M. S. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Hubbard, J. ; Miller, M. ; Rialon, K. ; Kittrell, C. ; Ramesh, S. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6979-6985.

basique. Enfin, il existe des méthodes spécifiques pour étudier les échantillons de SWNTs aux diamètres plus larges (arc électrique, ablation laser, etc.). En effet, on peut par exemple utiliser des gels³⁶ qui ne changent pas la réponse spectroscopique par rapport à celle obtenue pour une solution.^{36,37}

Ainsi, la spectroscopie d'absorption est une méthode analytique simple qui permet de sonder la totalité d'un échantillon de SWNTs (tous les SWNTs métalliques et semi-conducteurs de la solution). Toutefois, la superposition des bandes d'absorption des différents SWNTs (n,m) présents peut rendre l'interprétation difficile.

II.2. Photoluminescence dans le proche infrarouge

La fluorescence est un phénomène de photoluminescence. Lorsqu'un SWNT semi-conducteur est excité à la longueur d'onde de sa transition électronique S22 (Figure 11), il fluoresce en émettant des photons de la longueur d'onde correspondant à la transition S11 (Schéma 2), c'est-à-dire dans le proche infrarouge.³⁸ Les SWNTs métalliques ne présentent pas cette propriété puisque les électrons excités peuvent se désexciter de manière non radiative, c'est-à-dire sans émettre de photon.

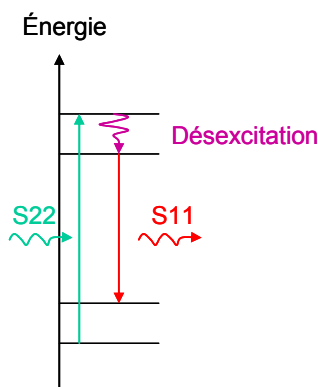


Schéma 2

Schéma représentant les transitions électroniques liées à la fluorescence des SWNTs semi-conducteurs, d'après la courbe de densités d'états électroniques de la Figure 11a.

En utilisant cette caractéristique des SWNTs semi-conducteurs, une technique d'analyse très puissante a été développée.³⁹ Celle-ci consiste à enregistrer sur une solution de nanotubes un

³⁶ Iakoubovskii, K. ; Minami, N. ; Kazaoui, S. ; Ueno, T. ; Miyata, Y. ; Yanagi, K. ; Kataura, H. ; Ohshima, S. et Saito, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17420-17424.

³⁷ Shigeta, M. ; Komatsu, M. et Nakashima, N. *Chemical Physics Letters* **2006**, *418*, 115-118.

³⁸ O'Connell, M. J. ; Bachilo, S. M. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Boul, P. J. ; Noon, W. H. et Kittrell, C. *Science* **2002**, *297*, 593-6.

³⁹ Bachilo, S. M. ; Strano, M. S. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. et Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361-2366.

nombre très important de spectres d'émission de fluorescence en faisant varier la longueur d'onde d'excitation, pour générer une carte à trois dimensions.

Pour les nanotubes HiPco, les spectres sont enregistrés pour des excitations comprises entre 500 et 900 nm (S22) et sur une gamme d'émission de fluorescence comprise entre 900 et 1700 nm (S11). Tous les spectres, une fois accolés, constituent une carte à trois dimensions sur laquelle les SWNTs semi-conducteurs sont repérés sous la forme de pics verticaux dont les coordonnées sont ($\lambda_{\text{émission}}$, $\lambda_{\text{excitation}}$) (Figure 12). Des indications concernant la proportion de chacun des SWNTs semi-conducteurs peuvent alors être obtenues.

Néanmoins, en raison de l'inhomogénéité des rendements quantiques des SWNTs semi-conducteurs, les intensités des pics ne peuvent pas être facilement reliées aux concentrations en chaque tube (n,m).³⁹ Par exemple, des calculs ont récemment montré que les SWNTs semi-conducteurs purement zigzag ont un rendement quantique nul : ils ne fluorescent pas.⁴⁰ Plus récemment encore, Oyama *et alii* ont publié une relation mathématique permettant de calculer le rendement quantique de chaque SWNT semi-conducteur (n,m).⁴¹ Ils valident leurs théories par la rationalisation de plusieurs observations expérimentales telles que, la non fluorescence des SWNTs dont l'angle d'hélicité est proche de 0 ° (proche des nanotubes zigzag).⁴²

Cette incertitude quant aux rapports quantiques rend donc les analyses de concentrations dans un unique échantillon difficiles. Toutefois, en confrontant les intensités relatives sur plusieurs solutions, les comparaisons inter-échantillons sont fiables.

⁴⁰ Reich, S. ; Thomsen, C. et Robertson, J. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 077402/1-077402/4.

⁴¹ Oyama, Y. ; Saito, R. ; Sato, K. ; Jiang, J. ; Samsonidze, G. G. ; Grueneis, A. ; Miyauchi, Y. ; Maruyama, S. ; Jorio, A. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Carbon* **2006**, *44*, 873-879.

⁴² Les auteurs précisent néanmoins que l'importante stabilité des fagots de nanotubes zigzag (et donc leur élimination par centrifugation lors de la préparation de l'échantillon) permettrait aussi d'expliquer leur absence des spectres de photoluminescence.

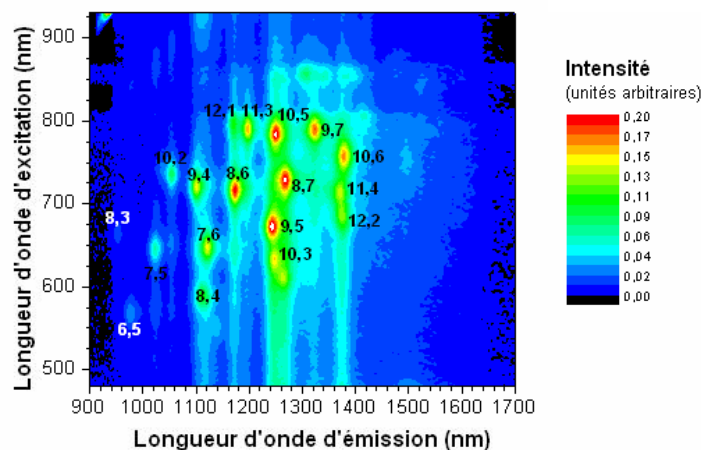


Figure 12

Carte, à trois dimensions, de photoluminescence de nanotubes HiPco. Il s'agit du même échantillon que celui dont le spectre d'absorption est présenté en Figure 11c. Seuls les nanotubes semi-conducteurs donnent une réponse. L'attribution des pics est réalisée avec les indices (n,m) grâce aux relations empiriques de Bachilo *et alii*.³⁹

Les contraintes de cette méthode sont les mêmes que celles de la spectroscopie d'absorption : les SWNTs doivent être isolés ou en fagots fins, dans un solvant qui n'absorbe pas dans le proche infrarouge (D₂O pour des longueurs d'onde inférieures à 1500 nm) et en milieu basique. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de visualiser les nanotubes métalliques.

II.3. Spectroscopie Raman

Une autre méthode pour l'étude des SWNTs est la spectroscopie Raman.⁴³ Elle permet aussi d'analyser de manière macroscopique les populations de SWNTs, mais présente surtout l'avantage de sonder aussi bien les SWNTs semi-conducteurs que les SWNTs métalliques.

En spectroscopie Raman, les nanotubes sont excités sur une gamme de longueurs d'onde légèrement plus large que pour la photoluminescence afin d'exciter aussi les SWNTs métalliques (à savoir de 400 à 900 nm pour les nanotubes HiPco). Cette fois-ci, ce sont des transitions vibrationnelles qui sont observées pour chaque longueur d'onde d'excitation, c'est-à-dire à des énergies plus faibles que pour la photoluminescence. Il existe deux bandes caractéristiques des SWNTs : celle liée aux modes de vibration tangentielle d'une part, vers 1600 cm⁻¹ (bande G), et celle liée aux modes de vibration radiale d'autre part (RBM pour *Radial Breathing Modes*), entre 150 et 400 cm⁻¹ (Figure 13). Une bande liée au désordre est parfois visible vers 1350 cm⁻¹ lors de la présence de défauts (bande D).

⁴³ Rao, A. M. ; Richter, E. ; Bandow, S. ; Chase, B. ; Eklund, P. C. ; Williams, K. A. ; Fang, S. ; Subbaswamy, K. R. ; Menon, M. ; Thess, A. ; Smalley, R. E. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Science* **1997**, 275, 187-191.

Comme précédemment, le spectre Raman d'un échantillon de SWNTs est le résultat de la superposition des spectres liés à chaque SWNT (n,m) présent.

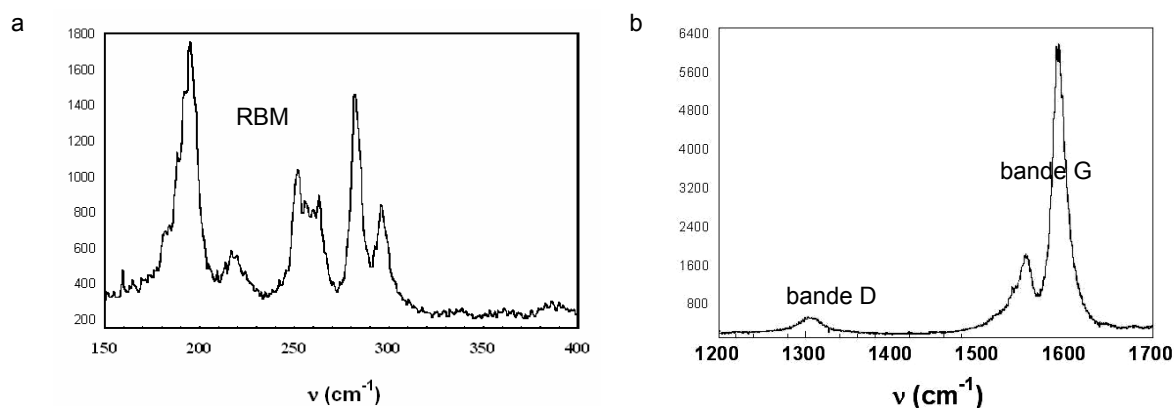


Figure 13

Spectres Raman (ordonnée en unité arbitraire d'intensité) de SWNTs HiPco (Excitation à 647,1 nm) : a) modes de vibration radiale (RBM pour *Radial Breathing Modes*) ; b) modes de vibration tangentielles (bande D vers 1300 cm^{-1} et bande G vers 1600 cm^{-1}).

La Figure 13 présente les spectres enregistrés à une longueur d'onde d'excitation précise : 647,1 nm. Il n'existe pas d'appareil qui permette de réaliser des spectres 3D comme en photoluminescence. Il est cependant envisageable d'en créer en accolant les spectres obtenus à diverses longueurs d'onde d'excitation. L'obtention de "cartes" est toutefois un travail fastidieux dans la mesure où il est nécessaire de calibrer l'appareil à chaque changement de la longueur d'onde d'excitation.

Afin d'obtenir des informations fiables sur l'ensemble d'un échantillon, la spectroscopie Raman est effectuée préférentiellement sur un échantillon de SWNTs en solution. Il est néanmoins courant d'analyser les SWNTs secs, éventuellement en fagots. Dans ce dernier cas, il faut prendre en compte les interactions de van der Waals qui induisent des variations dans les énergies de résonance^{19,44} (ainsi que dans celles des modes de vibration, mais de manière moins importante). L'attribution des indices (n,m) aux pics est alors plus compliquée, mais reste possible.⁴⁵ Les relations empiriques établies par Kataura⁴⁶ apportent des informations (Chapitre 3), mais le recouplement avec d'autres analyses est souvent nécessaire afin d'attribuer les bandes des spectres Raman aux SWNTs correspondants.⁴⁷

⁴⁴ Wang, F. ; Sfeir, M. Y. ; Huang, L. ; Huang, X. M. H. ; Wu, Y. ; Kim, J. ; Hone, J. ; O'Brien, S. ; Brus, L. E. et Heinz, T. F. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 167401/1-167401/4.

⁴⁵ Rao, A. M. ; Chen, J. ; Richter, E. ; Schlecht, U. ; Eklund, P. C. ; Haddon, R. C. ; Venkateswaran, U. D. ; Kwon, Y. K. et Tomanek, D. *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 3895-3898. Paillet, M. ; Langlois, S. ; Sauvajol, J. L. ; Marty, L. ; Iaia, A. ; Naud, C. ; Bouchiat, V. et Bonnot, A. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 164-169.

⁴⁶ Kataura, H. ; Kumazawa, Y. ; Maniwa, Y. ; Umez, I. ; Suzuki, S. ; Ohtsuka, Y. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555-2558.

⁴⁷ Meyer, J. C. ; Paillet, M. ; Michel, T. ; Moreac, A. ; Neumann, A. ; Duesberg, G. S. ; Roth, S. et Sauvajol, J.-L. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 217401/1-217401/4.

La spectroscopie Raman et la photoluminescence sont donc deux méthodes d'analyse complémentaires, puisque les tubes métalliques sont observés en Raman.

II.4. Autres méthodes d'analyse

Microscopies

De nombreux types de microscopes sont utilisés pour "regarder" des échantillons de nanotubes : microscope électronique à balayage, microscope à force atomique, microscope électronique à transmission (MET), etc. En particulier, la MET à haute résolution, qui permet de sonder des distances très courtes, est souvent utilisée pour observer les nanotubes de carbone. Cependant, une grande prudence doit être prise quant à l'interprétation des clichés et à leur généralisation à l'ensemble de l'échantillon, dans la mesure où seule une infime fraction de l'échantillon est analysée.

Diffraction électronique

Cette méthode n'a pas été utilisée dans cette thèse. Elle mérite cependant d'être citée puisqu'elle permet d'accéder aux diamètres et aux hélicités de SWNTs isolés ou des SWNTs au sein d'un fagot.^{20,21,48} Cependant, cette analyse étant réalisée avec un microscope électronique, là encore, l'analyse est partielle.

Diffraction des rayons X

Cette méthode n'a pas été utilisée dans cette thèse. La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations globales sur la structure, l'organisation et l'alignement des nanotubes. Les informations obtenues étant moyennées sur la taille du faisceau, il s'agit, à l'inverse de la diffraction électronique, d'une méthode d'analyse globale.

Thermogravimétrie

Cette méthode n'a pas été utilisée dans cette thèse. Une analyse thermogravimétrique consiste à chauffer un échantillon dans un four sous atmosphère contrôlée et à suivre l'évolution de sa perte de masse en fonction de la température. Dans le cas d'une atmosphère inerte (N₂ ou Ar), l'analyse permet de mesurer la perte de masse liée à une fonctionnalisation de la paroi des nanotubes de carbone. Dans le cas d'une atmosphère oxydante (O₂ ou air), l'analyse dégrade les nanotubes par combustion et permet ainsi de jauger la qualité des nanotubes (présence de défauts structuraux) en fonction de la température à laquelle a lieu cette combustion.

⁴⁸ Rols, S. ; Almairac, R. ; Henrard, L. ; Anglaret, E. et Sauvajol, J. L. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **1999**, *10*, 263-270.

III. Séparer les SWNTs

Un échantillon de SWNTs se présente sous la forme d'un mélange de tubes d'indices (n,m), c'est-à-dire qui présentent des diamètres, des hélicités, ou encore des propriétés électroniques variables. Certaines méthodes de production permettent de limiter la complexité de ces mélanges. C'est le cas de celle décrite par Bachilo *et alii* qui utilise un catalyseur au cobalt et au molybdène, et dont les SWNTs sont appelés "CoMoCAT".⁴⁹ Il a aussi été montré que le diamètre des SWNTs produits par CVD pouvait être contrôlé en ajustant le débit de la source de carbone, de l'éthane en l'occurrence.⁵⁰ Toutefois, les produits de ces méthodes de synthèse demeurent des mélanges de SWNTs.

De fait, des méthodes de séparation ont été proposées. Elles peuvent être répertoriées en trois catégories : les méthodes chimiques covalentes, les méthodes chimiques non covalentes et les méthodes physiques (un tableau résume les méthodes existantes en page 55).

Mais pour mieux les comparer, définissons d'abord un critère qui permette de les analyser.

III.1. Critère de comparaison des techniques de séparation

La méthode de calcul que nous proposons peut se généraliser à tout type de séparation : selon les propriétés électroniques (métalliques ou semi-conducteurs), les indices (n,m) ou les diamètres des SWNTs. Dans la mesure où, pour la plupart des techniques de séparation évoquées ci-après, les résultats montrent des sélections en fonction du type électronique, nous prendrons l'exemple du calcul d'enrichissement en tubes semi-conducteurs ou métalliques.

Dans les articles cités ci-après, les méthodes d'analyse sont essentiellement l'absorbance et la spectroscopie Raman. Etant donné que les coefficients d'absorption et d'émission Raman ne sont pas les mêmes pour les SWNTs métalliques (mét-SWNTs) et pour les SWNTs semi-conducteurs (s/c-SWNTs), il n'est pas possible de comparer sur un même spectre les intensités des signaux attribués aux mét-SWNTs ou aux s/c-SWNTs. En revanche, en comparant les rapports (mét-SWNTs) / (s/c-SWNTs), des spectres avant et après séparation, il est possible de déterminer un facteur d'enrichissement.⁵¹

Pour cela, il faut normaliser les rapports en faisant l'hypothèse que le rapport de l'échantillon initial (mét-SWNTs) / (s/c-SWNTs) est de 1 / 2 (en théorie, si, d'un tube à l'autre, la probabilité

⁴⁹ Bachilo, S. M. ; Balzano, L. ; Herrera, J. E. ; Pompeo, F. ; Resasco, D. E. et Weisman, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11186-11187.

⁵⁰ Lu, C. et Liu, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20254-20257.

⁵¹ Chen, Z. ; Du, X. ; Du, M.-H. ; Rancken, C. D. ; Cheng, H.-P. et Rinzler, A. G. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1245-1249.

qu'il soit synthétisé est la même, un tiers des SWNTs d'un échantillon sont métalliques ; diagrammes de Hamada de la Figure 10).⁵²

La proportion de mét-SWNTs peut alors être calculée :

$$\%(\text{mét - SWNTs}) = \frac{1}{1 + 2 \frac{I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{mét - SWNTs})^{\text{av}}}{I(\text{mét - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{av}}}} \quad (\text{varie de } 1/3 \text{ à } 1)$$

où $I(X)^{\text{av/ap}}$ correspond à l'intensité de X (mét-SWNTs ou s/c-SWNTs) avant ou après séparation (Annexe 8).

De même :

$$\%(\text{s/c - SWNTs}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{I(\text{mét - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{av}}}{I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{mét - SWNTs})^{\text{av}}}} \quad (\text{varie de } 2/3 \text{ à } 1)$$

L'efficacité de la méthode, qui varie de 0 à 1, est ensuite définie par :

$$\text{Eff}(\text{mét - SWNTs}) = \frac{3}{2} \frac{\%(\text{mét - SWNTs}) - \frac{1}{3}}{\%(\text{mét - SWNTs})} \quad \text{si les mét-SWNTs sont enrichis, ou par :}$$

$$\text{Eff}(\text{s/c - SWNTs}) = 3 \times \frac{\%(\text{s/c - SWNTs}) - \frac{2}{3}}{\%(\text{s/c - SWNTs})} \quad \text{si les s/c-SWNTs sont enrichis.}$$

Ainsi l'efficacité est nulle dans le cas où il n'y a aucun enrichissement, et égale à 1 dans le cas où l'enrichissement est total. Elle ne sera indiquée par la suite que lorsque des valeurs expérimentales permettant de la calculer (absorbance, Raman) sont données dans les articles correspondants.

Nous utiliserons un calcul de ce type pour caractériser l'efficacité de nos séparations selon les indices (n,m) des tubes (Chapitre 3).

⁵² Zheng, M. ; Jagota, A. ; Strano, M. S. ; Santos, A. P. ; Barone, P. ; Chou, S. G. ; Diner, B. A. ; Dresselhaus, M. S. ; McLean, R. S. ; Onoa, G. B. ; Samsonidze, G. G. ; Semke, E. D. ; Usrey, M. et Walls, D. J. *Science* **2003**, *302*, 1545-1548.

III.2. Préparation des échantillons pour les séparations

Les SWNTs se présentent sous forme de fagots, eux-mêmes assemblés en lianes (§ I.1 ci-dessus). Par conséquent, à partir d'échantillons commerciaux, une étape préliminaire aux séparations est souvent nécessaire afin de dissocier ces fagots et lianes ; cette étape permet d'éliminer en même temps les résidus de carbone amorphe et les particules métalliques de catalyseur. En milieu aqueux, cette purification grossière est effectuée à l'aide de détergents ioniques (SDS³⁸, SDBS⁵³ ou cholate de sodium⁵⁴), ou avec des molécules amphiphiles neutres comme le Triton X100⁵¹ (Schéma 3).^{55,56} Après agitation et irradiation aux ultrasons, des cycles de centrifugation (fréquemment réalisés avec des ultracentrifugeuses) permettent d'éliminer les résidus et les gros fagots pour conduire à une suspension fine de SWNTs.

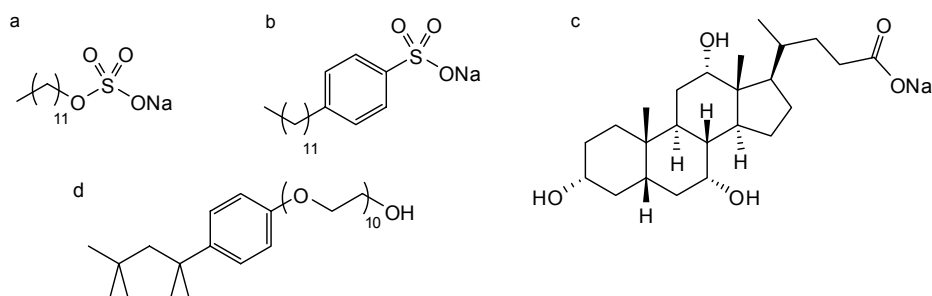


Schéma 3

Exemples de détergents ioniques (a,b,c) ou non (d) : a) dodécylsulfate de sodium, b) dodécylbenzènesulfonate de sodium, c) cholate de sodium, d) Triton X100.

D'autres systèmes dans des solvants organiques, du tétrahydrofurane en particulier, permettent aussi d'obtenir des suspensions fines.^{57,58}

⁵³ Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. ; Schmidt, J. et Talmon, Y. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1379-1382.

⁵⁴ Hagen, A. ; Moos, G. ; Talalaev, V. et Hertel, T. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, *78*, 1137-1145.

⁵⁵ Wenseleers, W. ; Vlasov, I. I. ; Goovaerts, E. ; Obraztsova, E. D. ; Lobach, A. S. et Bouwen, A. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1105-1112.

⁵⁶ Strano, M. S. ; Moore, V. C. ; Miller, M. K. ; Allen, M. J. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2003**, *3*, 81-6.

⁵⁷ Chattopadhyay, D. ; Galeska, I. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3370-3375. Samsonidze, G. G. ; Chou, S. G. ; Santos, A. P. ; Brar, V. W. ; Dresselhaus, G. ; Dresselhaus, M. S. ; Selbst, A. ; Swan, A. K. ; Unlu, M. S. ; Goldberg, B. B. ; Chattopadhyay, D. ; Kim, S. N. et Papadimitrakopoulos, F. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1006-1008.

⁵⁸ Maeda, Y. ; Kanda, M. ; Hashimoto, M. ; Hasegawa, T. ; Kimura, S.-I. ; Lian, Y. ; Wakahara, T. ; Akasaka, T. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Okazaki, T. ; Hayamizu, Y. ; Hata, K. ; Lu, J. et Nagase, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12239-12242.

III.3. Séparation par voie chimique – méthodes covalentes

Les méthodes "covalentes" de séparation consistent à modifier chimiquement certains SWNTs au sein d'un mélange dans le but de les éliminer. Si la fonctionnalisation n'est pas réversible, la méthode est alors destructive pour les SWNTs fonctionnalisés.

a - Oxydation des SWNTs

L'ozone¹⁰ et les acides oxydants (nitrique et sulfurique)¹¹ fonctionnalisent de manière covalente les nanotubes de carbone. Cette fonctionnalisation est plus efficace sur les SWNTs de petits diamètres. Elle conduit à la formation d'acides carboxyliques sur la paroi des tubes et à des césures, qui entraînent ainsi la réduction de la longueur des SWNTs de plus petits diamètres. Ensuite, une électrophorèse classique ou capillaire (§ III.4.f - ci-dessous) sépare les SWNTs en fonction de leur longueur et permet de récupérer les tubes longs et de gros diamètres qui n'ont pas réagi.⁵⁹ Toutefois ces méthodes d'oxydation ne sont pas très sélectives.^{10,11}

b - Avec des diazoniums d'aryle

Michael Strano *et alii* ont montré en 2003 que la fonctionnalisation covalente, à l'aide de diazoniums d'aryles, de SWNTs suspendus dans une solution aqueuse de SDS,⁶⁰ s'effectuait préférentiellement sur les tubes métalliques (Schéma 4).⁶¹ Cette méthode permet donc la dégradation sélective des mét-SWNTs, conduisant ainsi à un enrichissement en s/c-SWNTs (Schéma 4).

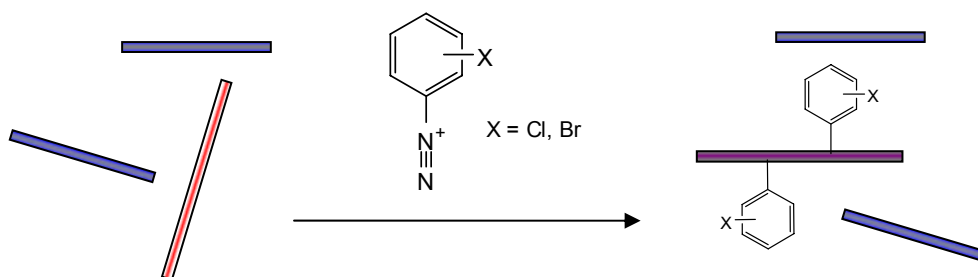


Schéma 4

Schéma du principe de fonctionnalisation et dégradation sélective des mét-SWNTs (en rouge) par les diazoniums d'aryle.

⁵⁹ Doorn, S. K. ; Fields, R. E., III ; Hu, H. ; Hamon, M. A. ; Haddon, R. C. ; Selegue, J. P. et Majidi, V. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3169-3174. Doorn, S. K. ; Strano, M. S. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6063-6069. Suarez, B. ; Simonet, B. M. ; Cardenas, S. et Valcarcel, M. *Journal of Chromatography, A* **2006**, *1128*, 282-289.

⁶⁰ Bahr, J. L. ; Yang, J. ; Kosynkin, D. V. ; Bronikowski, M. J. ; Smalley, R. E. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6536-6542.

⁶¹ Strano, M. S. ; Dyke, C. A. ; Usrey, M. L. ; Barone, P. W. ; Allen, M. J. ; Shan, H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Tour, J. M. et Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522.

Cette sélectivité est mise en évidence par spectrométrie d'absorption dans la gamme UV-vis.-pIR : sur les spectres de la Figure 14, la diminution des bandes M11 indique une fonctionnalisation très sélective vis-à-vis des mét-SWNTs (d'après ces spectres et en comparaison avec des valeurs d'efficacité calculées par ailleurs, l'efficacité dans le cas présent peut être estimée supérieure à 0,9).⁶¹

Il ne s'agit toutefois pas d'une réelle séparation, puisque les mét-SWNTs dégradés demeurent en mélange avec les s/c-SWNTs (cette séparation peut être réalisée grâce à une fonctionnalisation contrôlée suivie de cycles de centrifugations).⁶² Par ailleurs, les fonctions greffées peuvent être retirées par thermolyse à 300 °C,^{60,61} mais la conductivité des mét-SWNTs recouverts n'a pas été vérifiée. En effet, Janie Cabana et Richard Martel ont effectué une fonctionnalisation semblable ; les SWNTs métalliques ne recouvraient pas complètement leurs propriétés conductrices.⁶³

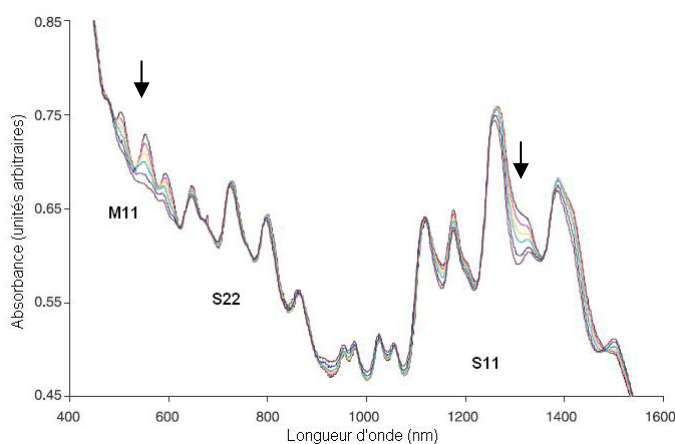


Figure 14⁶⁴

Evolution du spectre d'absorption de SWNTs HiPco lors de l'ajout d'un diazonium d'aryle (les flèches indiquent l'évolution des spectres due au traitement).

c - Avec des ylures d'azométhine

La fonctionnalisation sélective des s/c-SWNTs a pu être réalisée grâce à des molécules bifonctionnelles : une fonction pyrène permet à la molécule de se physisorber, préférentiellement sur les s/c-SWNTs (il semblerait que les molécules riches en électrons s'adsorbent préférentiellement sur les s/c-SWNTs),^{65,66} et un ylure d'azométhine s'additionne sur le tube (Schéma 5).⁶⁶ Un acide carboxylique à longue chaîne aliphatique, comme l'acide

⁶² Dyke, C. A. ; Stewart, M. P. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4497-4509.

⁶³ Cabana, J. et Martel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2244-2245.

⁶⁴ Figure tirée de : Strano, M. S. ; Dyke, C. A. ; Usrey, M. L. ; Barone, P. W. ; Allen, M. J. ; Shan, H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Tour, J. M. et Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522..

⁶⁵ Lu, J. ; Nagase, S. ; Zhang, X. ; Wang, D. ; Ni, M. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Gao, Z. ; Yu, D. ; Ye, H. ; Mei, W. N. et Zhou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5114-5118.

⁶⁶ Menard-Moyon, C. ; Izard, N. ; Doris, E. et Mioskowski, C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6552-6553.

lignocérique, permet ensuite de suspendre en milieu organique sélectivement les SWNTs fonctionnalisés, c'est-à-dire préférentiellement les s/c-SWNTs.

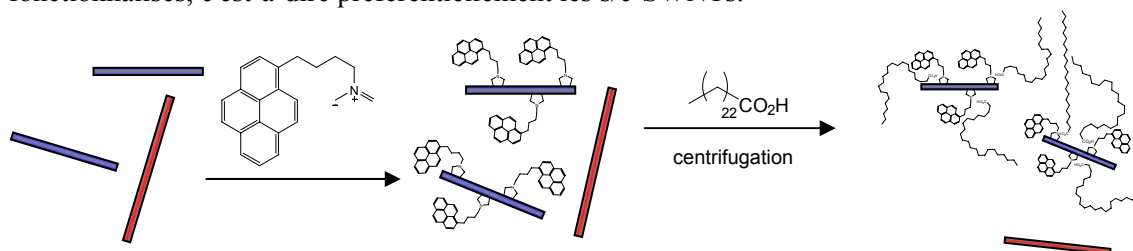


Schéma 5

Schéma du principe de séparation des mét-SWNTs (en rouge) et s/c-SWNTs (en rouge) grâce aux ylures d'azométhane.

D'après les spectres Raman obtenus par excitation à 514,5 nm, l'enrichissement en mét-SWNTs dans le dépôt est moyen, de l'ordre de 0,5. Toutefois l'impact de la fonctionnalisation sur les s/c-SWNTs reste indéterminé (les bandes de résonance des spectres Raman des s/c-SWNTs sont largement diminuées après fonctionnalisation). Par conséquent, l'efficacité de l'enrichissement en s/c-SWNTs ne peut pas être déterminée.

d - Autres méthodes covalentes

D'autres fonctionnalisations covalentes avec des nitènes ou des carbènes ont été étudiées mais ne permettent pas encore de séparer les SWNTs.⁶⁷ Par ailleurs, des réactions de réduction (avec des métaux alcalins)⁶⁸ et d'oxydation (avec des diazoniums d'aryles⁶⁰ ou avec des composés azoïques,⁶⁹ Schéma 6) ont aussi été étudiées. Une étude approfondie de ces réactions d'oxydoréduction devrait permettre la réaction sélective des s/c-SWNTs ou des mét-SWNTs.⁶⁹ En particulier, l'électrochimie qui permet de régler précisément le potentiel d'oxydation, serait sans doute un outil intéressant pour l'oxydation (ou la réduction) contrôlée des SWNTs.

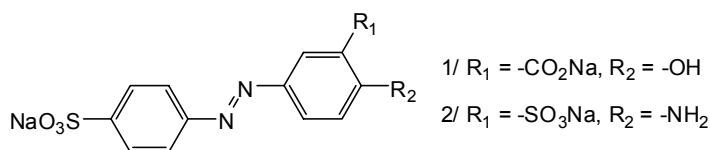


Schéma 6

Composés azoïques testés par M. J. O'Connell *et alii* pour l'oxydation sélective de certains s/c-SWNTs.⁶⁹

⁶⁷ Zhao, J. ; Chen, Z. ; Zhou, Z. ; Park, H. ; Schleyer, P. v. R. et Lu, J. P. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 598-601.

⁶⁸ Petit, P. ; Mathis, C. ; Journet, C. et Bernier, P. *Chemical Physics Letters* **1999**, *305*, 370-374. Penicaud, A. ; Poulin, P. ; Derre, A. ; Anglaret, E. et Petit, P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8-9.

⁶⁹ O'Connell, M. J. ; Eibergen, E. E. et Doorn, S. K. *Nature Materials* **2005**, *4*, 412-418.

e - Conclusion

Ces techniques permettent de séparer les SWNTs en fonction de leurs propriétés de conduction (métallique ou semi-conductrice) ou en fonction de leur diamètre. Ces méthodes covalentes altèrent, par définition, la surface des SWNTs et, par conséquent, modifient leurs propriétés électroniques. Ceci représente un défaut notable et c'est là que des méthodes plus douces, par voie chimique non covalente, ou éventuellement par voie physique, trouvent leur intérêt.

III.4. Séparation par voie chimique – méthodes non covalentes

Les méthodes non covalentes correspondent à la physisorption sélective de molécules ou d'ions à la surface des SWNTs. Cette sélectivité peut se faire selon les propriétés électroniques (métallique ou semi-conductrice) ou selon le diamètre. La physisorption étant non covalente, la fonctionnalisation est réversible, permettant ainsi de recouvrir les SWNTs sans que leur structure n'ait été modifiée. Ces méthodes sont généralement couplées à des techniques telles que la centrifugation, la chromatographie par exclusion de taille ou l'électrophorèse.

a - Avec l'ADN

L'ADN est l'une des molécules dont l'adsorption sélective a largement été étudiée.⁷⁰ Les bases azotées de l'ADN présentent un caractère aromatique (Schéma 7) qui permet à l'ADN monobrins de s'adsorber assez fortement sur les SWNTs, et ainsi de casser les fagots sous l'effet des ultrasons.⁷¹ Après centrifugation pour éliminer les impuretés et les complexes les plus denses, une colonne échangeuse d'ions permet de récupérer des fractions de SWNTs. Il a d'abord été montré que les premières fractions étaient légèrement enrichies en mét-SWNTs, et les dernières en s/c-SWNTs (spectres UV-vis.-pIR).⁷¹ Une première interprétation des spectres Raman a conduit à la conclusion d'un bon enrichissement en mét-SWNTs ou en s/c-SWNTs.⁵² Michael Strano *et alii* ont ensuite montré qu'il s'agissait essentiellement d'une séparation en fonction du diamètre.⁷²

⁷⁰ Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 456-457.
Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 782.

⁷¹ Zheng, M. ; Jagota, A. ; Semke, E. D. ; Diner, B. A. ; McLean, R. S. ; Lustig, S. R. ; Richardson, R. E. et Tassi, N. G. *Nature Materials* **2003**, 2, 338-342.

⁷² Strano, M. S. ; Zheng, M. ; Jagota, A. ; Onoa, G. B. ; Heller, D. A. ; Barone, P. W. et Usrey, M. L. *Nano Letters* **2004**, 4, 543-550.

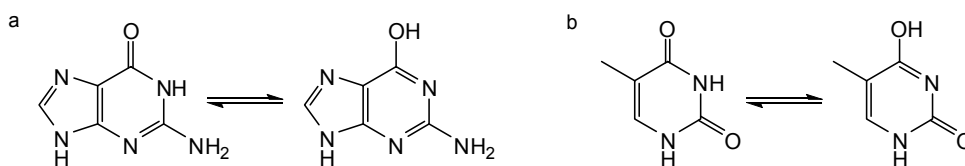


Schéma 7

Mise en évidence du caractère aromatique de la guanine (a) et de la thymine (b) par prototropie.

De plus, Michael Arnold *et alii* ont optimisé l'étape de centrifugation, en réalisant un gradient de densité à l'aide d'iodixanol (Schéma 8), sur des SWNTs enrobés d'ADN.⁷³ La séparation est mise en évidence par la formation de bandes colorées dans le tube à centrifuger, indiquant une séparation de très bonne qualité (Figure 15). Les auteurs concluent essentiellement à une séparation en fonction du diamètre des SWNTs.

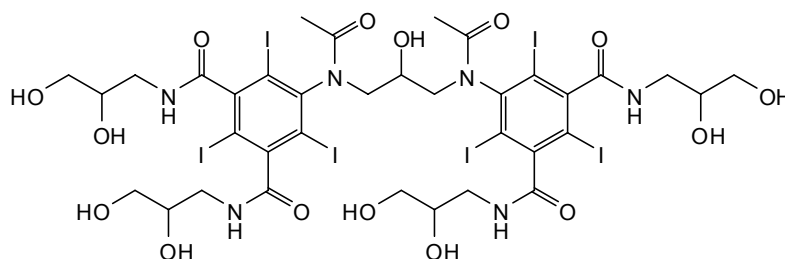


Schéma 8

Structure de l'iodixanol.



Figure 15⁷³

Fraction (i) du tube à centrifuger où la séparation des SWNTs est mise en évidence par la formation de bandes colorées. Les densités de ces bandes varient de 1,11 à 1,17 g.cm⁻³.

b - Avec des cholates et du SDS

Cependant, les résultats les plus impressionnants sont ceux que ces mêmes auteurs ont obtenus avec des SWNTs enrobés, non pas avec de l'ADN, mais avec des cholates, éventuellement mélangés avec du SDS.⁷⁴ La séparation, également réalisée dans un gradient d'iodixanol (Schéma 8), est nettement visible à l'œil nu (Figure 16a) et les spectres d'absorption des

⁷³ Arnold, M. S. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nano Letters* **2005**, *5*, 713-718.

⁷⁴ Arnold, M. S. ; Green, A. A. ; Hulvat, J. F. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 60-65.

fractions enrichies montrent l'absence quasi-totale des mét-SWNTs dans l'échantillon enrichi en s/c-SWNTs, et réciproquement (Figure 16b).

La transposition à une échelle plus importante de cette technique est sans doute difficile (faible débit, nécessité de plusieurs cycles d'ultracentrifugation). Néanmoins, son efficacité, qui n'a pas pu être calculée précisément, est manifestement excellente (d'après les spectres de la Figure 16b, elles peuvent être estimées supérieures à 0,95 aussi bien pour l'enrichissement en mét-SWNTs que pour celui en s/c-SWNTs).

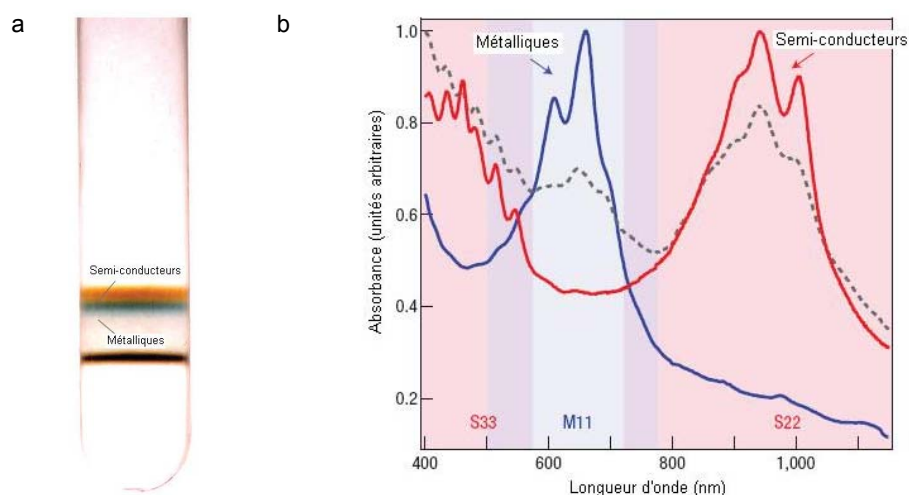


Figure 16⁷⁵

Séparation de SWNTs produits par ablation laser. a) Tube à centrifuger montrant l'efficacité de la séparation dans un gradient d'iodixanol. Séparation réalisée avec un mélange de SDS et de cholate de sodium (1 : 4). La bande noire correspond aux fagots. b) Spectres d'absorption des SWNTs avant centrifugation (en pointillés gris), de la fraction enrichie en s/c-SWNTs (en rouge), correspondant à la bande orange en a), et d'une fraction enrichie en mét-SWNTs (en bleu), obtenue, à partir de la bande bleu pétrole en a), grâce à un autre mélange de SDS et de cholate de sodium (3 : 2).

D'autres résultats, certes moins impressionnants, ont été obtenus par chromatographie de SWNTs enrobés de SDS avec des colonnes par exclusion de taille, conduisant à une séparation en fonction du diamètre et/ou de la longueur.⁷⁶ Cette technique semble de plus pouvoir séparer les mét-SWNTs des s/c-SWNTs, mais le peu de preuves apportées dans un brevet de 2004 n'a pas été corroboré depuis.⁷⁶

c - Avec du dibrome

Zhihong Chen *et alii* ont étudié l'adsorption sélective du dibrome sur des SWNTs en suspension dans une solution aqueuse de Triton X-100 (Schéma 3d ci-dessus).⁵¹ L'adsorption s'opère sans changement drastique du spectre d'absorption, indiquant qu'il s'agit de physisorption et non

⁷⁵ Figures tirées de : ⁷⁴.

⁷⁶ Papadimitrakopoulos, F. **2004**, WO 2004082794.

d'une réaction d'oxydoréduction.⁶⁹ Le dibrome s'adsorbant préférentiellement sur les mét-SWNTs, la densité de ces derniers augmente et une séparation par centrifugation est alors possible. Des spectres d'absorption après lavage permettent de déterminer les facteurs d'enrichissement. Ils sont assez faibles, avec un enrichissement en s/c-SWNTs dans le surnageant de 0,47 et en mét-SWNTs dans le dépôt de 0,27.

d - Avec des amines

L'adsorption sélective d'amines a aussi été étudiée. Elles donnent, après ultracentrifugation, des suspensions de SWNTs stables dans du tétrahydrofurane. L'octadécylamine permet d'enrichir nettement le surnageant en s/c-SWNTs de gros diamètres et d'appauvrir en mét-SWNTs de petits diamètres (l'efficacité calculée pour ces tubes à partir des spectres Raman est de 0,98).⁵⁷ Par contre, l'enrichissement pour le reste des SWNTs du surnageant (s/c-SWNTs de petits diamètres et mét-SWNTs de gros diamètres) est médiocre ($\text{Eff}(s/c\text{-SWNTs}) = 0,25$). Ainsi, même si on peut conclure de l'adsorption préférentielle des amines à longue chaîne alkyle sur les s/c-SWNTs, la méthode ne permet pas de réelle sélection ni en fonction des propriétés électroniques, ni en fonction du diamètre.

A l'opposé, les amines à chaînes alkyles plus courtes s'adsorbent préférentiellement sur les mét-SWNTs. Déjà, l'association de l'ammoniac avec le SWNT (7,7) est plus forte de 30 meV qu'avec le SWNT (13,0) (d'après des simulations).⁷⁷ De plus, à partir de SWNTs HiPco, l'octylamine, ou la propylamine, permettent, après plusieurs cycles de dispersion et centrifugation, d'enrichir les surnageants en mét-SWNTs avec des efficacités de 0,73 et 0,90 respectivement.⁷⁸ Ces efficacités sont calculées d'après les spectres Raman, avec une excitation à 514 nm ; elles sont corroborées par les spectres d'absorption UV-vis.-pIR. En revanche, aucun enrichissement flagrant n'est obtenu pour le dépôt, impliquant que la quantité de SWNTs sélectionnés dans le surnageant est probablement très faible. Finalement, à partir de SWNTs CoMoCAT,⁴⁹ l'efficacité en mét-SWNTs avec l'octylamine passe à 0,88 (efficacité calculée à partir des spectres Raman obtenus avec une excitation à 633 nm).⁵⁸

e - Avec des tensioactifs à corps aromatiques

Un article publié récemment prouve l'utilité des tensioactifs à corps aromatiques pour la solubilisation sélective des SWNTs.⁷⁹ Le corps aromatique utilisé est un pyrène et la chaîne hydrophyle est composée d'un ammonium quaternaire (Schéma 9). Le tensioactif permet d'obtenir des suspensions fines de SWNTs. De plus, des spectres 3D de photoluminescence dans

⁷⁷ Lu, J. ; Nagase, S. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Akasaka, T. ; Yu, D. ; Gao, Z. ; Han, R. et Ye, H. *Chemical Physics Letters* **2005**, 405, 90-92.

⁷⁸ Maeda, Y. ; Kimura, S. ; Kanda, M. ; Hirashima, Y. ; Hasegawa, T. ; Wakahara, T. ; Lian, Y. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Lu, J. ; Zhang, X. ; Gao, Z. ; Yu, Y. ; Nagase, S. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Shimizu, T. ; Tokumoto, H. et Saito, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10287-10290.

⁷⁹ Tomonari, Y. ; Murakami, H. et Nakashima, N. *Chemistry - A European Journal* **2006**, 12, 4027-4034.

le proche infrarouge indiquent qu'une sélection se produit parmi les s/c-SWNTs en faveur des tubes de gros diamètres. On ne peut cependant pas conclure quant à la sélection des mét-SWNTs puisque ceux-ci ne sont pas visibles par fluorescence.

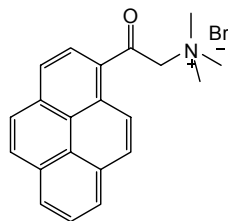


Schéma 9

Tensioactif à corps aromatique pour la solubilisation sélective de SWNTs.

f - Avec d'autres molécules

Enfin, les porphyrines semblent permettre une solubilisation sélective des s/c-SWNTs.⁸⁰ Le chitosane, un biopolymère, solubilise préférentiellement les SWNTs HiPco de petits diamètres.⁸¹

III.5. Séparation par voie physique

La "voie physique" utilise des courants électriques (continus ou alternatifs), ou des techniques de séparation qui ont déjà été citées plus tôt (centrifugation,^{73,74} électrophorèse capillaire,⁵⁹ colonnes échangeuses d'ions⁷² ou par exclusion de taille⁷⁶).

a - A l'aide d'un courant continu

En ce qui concerne l'utilisation d'un courant continu, Philipp Collins *et alii* ont développé une méthode assez drastique d'oxydation sélective des mét-SWNTs au sein d'un fagot.⁸² Après avoir appliqué à ce fagot une certaine tension (+10 V) pour protéger les s/c-SWNTs, un courant très important (de densité supérieure à 10^9 A.cm⁻²) permet d'oxyder sélectivement les mét-SWNTs par l'oxygène de l'air. Cette méthode permet d'éliminer complètement les mét-SWNTs des petits fagots ; mais dans les fagots plus gros, il faut sacrifier des s/c-SWNTs afin de permettre à l'oxygène de venir au contact des mét-SWNTs les moins accessibles.

⁸⁰ Li, H. ; Zhou, B. ; Lin, Y. ; Gu, L. ; Wang, W. ; Fernando, K. A. S. ; Kumar, S. ; Allard, L. F. et Sun, Y.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 1014-1015.

⁸¹ Yang, H. ; Wang, S. C. ; Mercier, P. et Akins, D. L. *Chemical Communications* **2006**, 1425-1427.

⁸² Collins, P. G. ; Arnold, M. S. et Avouris, P. *Science* **2001**, 292, 706-709.

b - A l'aide d'un courant alternatif

Une technique moins radicale a été décrite en 2003 par Ralph Krupke *et alii*. Grâce à un courant alternatif (10 MHz, amplitude 10 V), appliqué à une suspension fine de SWNTs enrobés de SDS, les mét-SWNTs sont séparés des s/c-SWNTs.⁸³ La haute fréquence du courant alternatif permet en effet de réaliser une diélectrophorèse, c'est-à-dire de faire migrer les mét-SWNTs en créant des dipôles induits le long de ceux-ci. Ainsi les mét-SWNTs se déplacent vers les électrodes alors que les s/c-SWNTs restent dans la solution aqueuse. Avec une goutte de la suspension, la séparation est réalisée en dix minutes et l'enrichissement en mét-SWNTs est obtenu avec une efficacité de 0,88 (les auteurs estiment que 80 % des SWNTs séparés sont métalliques). Des études ont prouvé le potentiel de cette technique.⁸⁴ Il n'existe pourtant, à ce jour, aucun dispositif diélectrophorétique pour séparer les SWNTs sur une plus grosse échelle ; le rendement en mét-SWNTs est sans doute prohibitif (estimé, par les auteurs, comme étant de l'ordre de 0,1 %), et les auteurs ne cherchent pas à récupérer les s/c-SWNTs.

III.6. Récapitulatif

Les meilleurs résultats, pour chaque méthode de séparation des SWNTs parmi celles citées précédemment, sont résumés dans le Tableau 1 page 56.

Toutes ces méthodes de séparation permettent de sélectionner les SWNTs en fonction de leurs propriétés électroniques (métallique ou semi-conductrice), ou éventuellement en fonction de leurs diamètres. L'objet de cette thèse propose une nouvelle méthode de séparation qui permet de séparer les SWNTs, non pas en fonction de leurs propriétés électroniques, mais en fonction de leur hélicité. L'intérêt global réside ainsi dans l'apport aux séparations déjà existantes d'une méthode complètement différente.

⁸³ Krupke, R. ; Hennrich, F. ; Loehneysen, H. V. et Kappes, M. M. *Science* **2003**, *301*, 344-347.

⁸⁴ Mayer, A. et Lambin, P. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2685-2695.

Type	Description (détails au § indiqué)	Eff(mét-SWNTs)	Eff(s/c-SWNTs)	Remarques	Réf.
covalent*	oxydants → électrophorèse (§ III.3.a)	nulle	nulle	séparation → longueur, diamètre	59
covalent*	diazonium d'aryle (§ III.3.b)	?	bonne (> 0,9)		61
covalent*	ylure d'azométhine (§ III.3.c)	moyen (~ 0,5)	?		66
covalent*	réactions Redox (§ III.3.d)	nulle	nulle	séparation → structure électronique (futur prometteur)	68 69
non covalent*	ADN → colonne échangeuse d'ions (§ III.4.a)	nulle	nulle	séparation → diamètre	72
non covalent*	colonne par exclusion de taille (§ III.4.b)	?	?	séparation → longueur, diamètre	76
non covalent**	cholate de sodium / SDS → centrifugation (§ III.4.b)	excellente (> 0,95)	excellente (> 0,95)	séparation → structure électronique (difficile à industrialiser)	74 (73)
non covalent**	dibrome → centrifugation (§ III.4.c)	0,27 (dépôt)	0,47 (surnageant)		51
non covalent***	octadécylamine → centrifugation (§ III.4.d)	nulle	(0,6)		57
non covalent****	propylamine (octylamine) → centrifugation (§ III.4.d)	0,90 (surnageant)	nulle (dépôt)		78
non covalent*****	porphyrine (§ III.4.f)	nulle	?		80
non covalent*	chitosane (§ III.4.f)	nulle	nulle	séparation → petits diamètre	81
physique**	courant continu (§ III.5.a)	nulle	excellente	destructif	82
physique*	courant alternatif (§ III.5.b)	0,88	?	non destructif	83

Tableau 1

Comparaison des techniques de séparation des SWNTs. Les valeurs d'efficacité entre parenthèse sont données à titre purement indicatif. La mention nulle signifie que la sélection ne se fait pas selon les propriétés électroniques. Types de SWNTs (* : HiPco, ** : Ablation Laser, *** : CoMoCAT, **** : Arc électrique).

IV. Un nouveau concept de séparation basé sur le design de tensioactifs polyaromatiques

IV.1. Adsorption de molécules polyaromatiques sur les nanotubes de carbone

a - Résultats expérimentaux préliminaires

Dans sa thèse soutenue en 2000, Cyrille Richard avait initié les travaux d'adsorption par π -stacking de tensioactifs aromatiques (Schéma 10) sur les nanotubes de carbone.

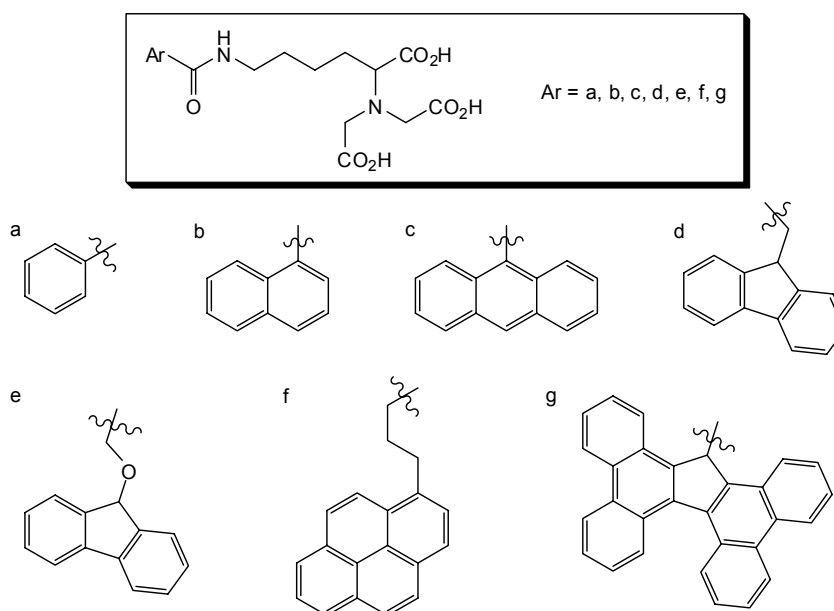


Schéma 10

Tensioactifs aromatiques utilisés par Cyrille Richard.

Seuls les trois composés Ar = e, f, g du Schéma 10 avaient permis d'obtenir des suspensions stables de MWNTs en solution aqueuse tamponnée à pH = 8. Ces résultats préliminaires indiquaient que les nanotubes de carbone pouvaient être entraînés en solution aqueuse grâce à des interactions de π -stacking, pour autant que ces interactions soient assez fortes.

Par ailleurs, comme cela a été exposé ci-dessus (§ III.4.e), un article publié récemment suggère que des tensioactifs à corps aromatiques permettrait la solubilisation sélective des SWNTs (en l'occurrence, le pyrène a permis de sélectionner les SWNTs semi-conducteurs de gros diamètres ; Schéma 9).⁷⁹

b - Etudes théoriques

La littérature rend compte de nombreuses simulations numériques des interactions de π -stacking entre les SWNTs et des composés aromatiques. Leur but était principalement de mettre en évidence les modulations des propriétés de transport électronique dues à l'adsorption de molécules organiques à la surface des SWNTs.

Ainsi, des simulations indiquent qu'une molécule aromatique linéaire telle que l'anthracène s'adsorberait plutôt parallèlement à l'axe des nanotubes de carbone, et préférentiellement sur un nanotube chaise (6,6), plutôt que sur un nanotube zigzag (10,0).⁶⁵ La différence énergétique est importante puisqu'elle est de 90 meV.

Le même article⁶⁵ indique que le biphényle s'adsorberait aussi le long de l'axe du tube, et préférentiellement sur les nanotubes zigzag plutôt que sur les nanotubes chaise. Cependant la différence énergétique est cette fois-ci moindre (de 20 meV entre le nanotube (10,0) et le (6,6)). D'une certaine manière, l'énergie d'interaction entre un SWNT et une molécule aromatique est optimale lorsque la surface de contact est optimale (axe du détergent parallèle à l'axe du tube), et lorsque les réseaux benzéniques "se correspondent". C'est ainsi que les interactions dites de π -stacking et les recouvrements orbitaux sont optimaux (comme dans le cas du graphite). Les interactions de π -stacking entre deux molécules aromatiques sont effectivement relativement énergétiques et réversibles (de l'ordre de 0,2 eV soit 100 kJ.mol⁻¹, c'est-à-dire seulement 4 fois moins énergétiques qu'une liaison covalente C-H).

IV.2. Concept

Le concept de la méthode de séparation que nous étudierons se base sur deux observations précédemment décrites :

- Les interactions de π -stacking sont très énergétiques, réversibles et optimales lorsque les réseaux benzéniques des corps aromatiques mis en jeu se correspondent.
- Les SWNTs présentent un corps pseudo-aromatique. De plus, ce corps aromatique n'a pas la même orientation d'un nanotube à l'autre. Par ailleurs, les nanotubes de carbone sont insolubles aussi bien dans l'eau que dans des solvants organiques.

Le principe s'appuie sur la reconnaissance supramoléculaire de nanotubes chaise, zigzag ou chiraux à l'aide de molécules amphiphiles à corps aromatiques. Une molécule qui présente un corps aromatique s'adsorbera préférentiellement sur un nanotube de carbone de façon à favoriser les interactions de π -stacking, en optimisant sa surface de "contact" d'une part, et en s'orientant dans la direction du réseau "hexagonal" sur le SWNT d'autre part. Si cette même molécule possède une tête polaire hydrosoluble, plusieurs d'entre elles pourraient permettre de solubiliser sélectivement le nanotube qu'elles auront reconnu.

L'avantage de ce concept est qu'il s'inscrit dans la famille des méthodes non covalentes de séparation des nanotubes de carbone. C'est donc une méthode non destructive.

IV.3. Design des tensioactifs

Quatre tensioactifs ont été imaginés : le premier pour sélectionner les SWNTs chaise, le second pour les SWNTs zigzag et les deux derniers pour résoudre le mélange racémique de nanotubes chiraux.

a - Conception du tensioactif sélectif des SWNTs chaise

D'une manière générale, les tensioactifs aromatiques devront être suffisamment longs pour que les interactions de π -stacking soient fortes et pour favoriser leur orientation le long de l'axe des tubes. Pour les nanotubes chaise, la structure aromatique linéaire qui se superpose au réseau graphénique est un acène comme le pentacène (Schéma 11).

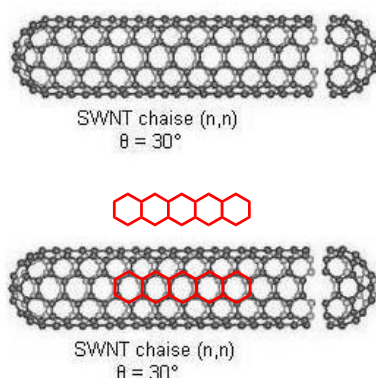


Schéma 11

Design du corps aromatique du tensioactif pour la séparation des SWNTs chaise.

Le pentacène est instable à la lumière, il dimérise et forme du dipentacène⁸⁵ par photocycloaddition [4+4] (Schéma 12).⁸⁶

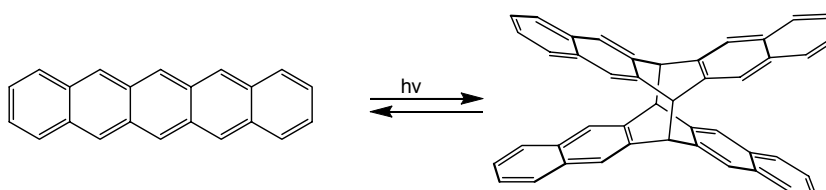


Schéma 12

Dimérisation du pentacène sous l'action de la lumière.

⁸⁵ Berg, O. ; Chronister, E. L. ; Yamashita, T. ; Scott, G. W. ; Sweet, R. M. et Calabrese, J. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 2451-2459.

⁸⁶ Bowen, E. J. et Tanner, D. W. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 475-81.

La fonctionnalisation du pentacène par des groupes encombrants devrait permettre de stabiliser la molécule en empêchant sa dimérisation.⁸⁷ Néanmoins, afin de ne pas gêner l'adsorption de la molécule sur les nanotubes de carbone, un bras espaceur entre le pentacène et le groupement encombrant sera introduit. C'est un alcyne qui a été choisi comme bras espaceur, pour ne pas casser la symétrie de la molécule, et une fonction gem-diméthyle comme groupement encombrant (Schéma 13).

Les groupements polaires des tensioactifs qui permettent de solubiliser les SWNTs seront des acides carboxyliques, chargés en milieu basique.

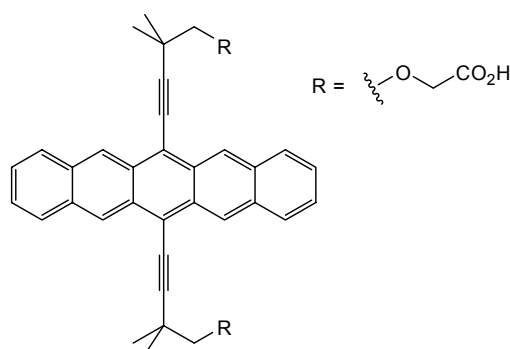


Schéma 13

Schéma du tensioactif pentacénique choisi pour séparer sélectivement les SWNTs chaise.

La synthèse de cette molécule a été réalisée préalablement au laboratoire par Carla Greco.⁸⁸ Dans ce mémoire est présentée une étude d'optimisation de cette synthèse (Chapitre 2, Partie I).

b - Conception du tensioactif sélectif des SWNTs zigzag

Pour les nanotubes zigzag, un motif biphenyle ou rylène peut être envisagé pour le corps aromatique. Afin d'obtenir une bonne sélectivité, nous avons opté pour un motif rylénique étendu, en l'occurrence le quaterrylène (Schéma 14a).

Une tête triacide, l'acide *N*-nitrotriacétique (NTA), a été choisie pour ce tensioactif pour donner le tensioactif du Schéma 14b.⁸⁹ La synthèse de cette molécule a été réalisée par Izabela Sadokierska.⁸⁸ Nous avons optimisé la dernière étape de cette synthèse, afin de produire le tensioactif en vérifiant sa pureté (Chapitre 2, Partie II).

⁸⁷ Payne, M. M. ; Delcamp, J. H. ; Parkin, S. R. et Anthony, J. E. *Organic Letters* **2004**, 6, 1609-1612.

⁸⁸ Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

⁸⁹ Müllen, K. et Quante, H. **1994**, DE 4236885. Langhals, H. et Schönmann, G. **1996**, DE 19512773.

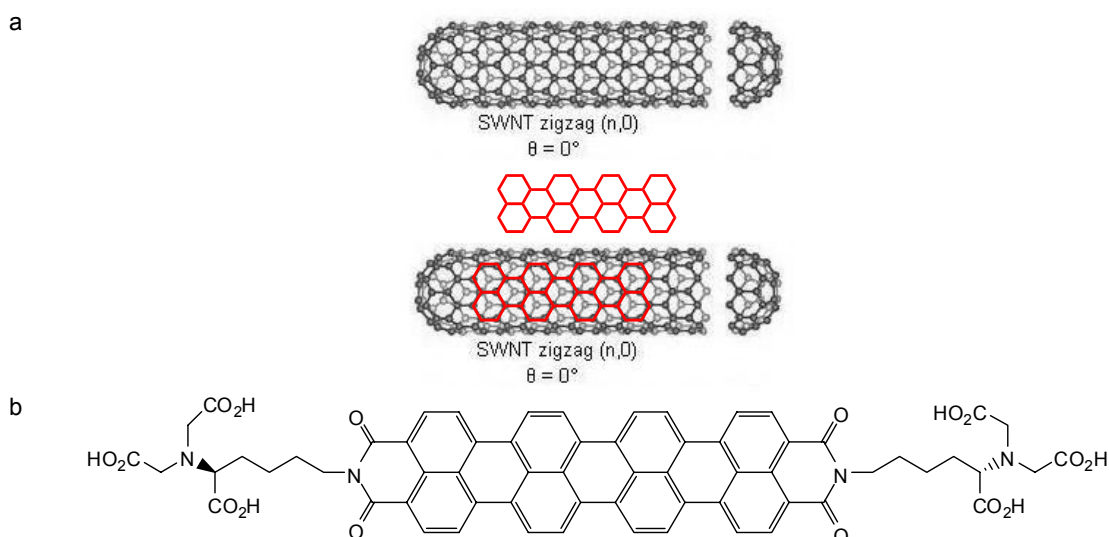


Schéma 14

a) Un corps aromatique de choix pour la reconnaissance des SWNTs zigzag est *a priori* un quaterrylène. b) Schéma du tensioactif quaterrylénique choisi pour séparer sélectivement les SWNTs zigzag.

c - Conception des tensioactifs sélectifs des SWNTs chiraux

Pour les nanotubes chiraux, il faut orienter le motif aromatique de telle sorte qu'il sélectionne une hélicité. Ceci peut être réalisé grâce à des cycles pontés comme le bicyclo[2.2.2]octane (Schéma 15).



Schéma 15

Le bicyclo[2.2.2]octane.

En adjoignant des motifs aromatiques linéaires au bicyclo[2.2.2]octane, on peut ainsi leur conférer des orientations précises dans l'espace. Nous avons opté pour des anthracènes, essentiellement pour des raisons pratiques de synthèse (Schéma 16). Ainsi les composés **Ia** et **Ib** se composent de deux motifs anthracéniques accolés au bicyclo[2.2.2]octane du Schéma 15. Ils sont énantiomères l'un de l'autre et seraient susceptibles de s'adsorber chacun sur des SWNTs d'hélicité opposée. **Ia** et **Ib** pourraient être les produits d'une unique réaction de cycloaddition de type Diels-Alder sur le naphtho[2,3-c]pentaphène, ou un équivalent (Schéma 16).

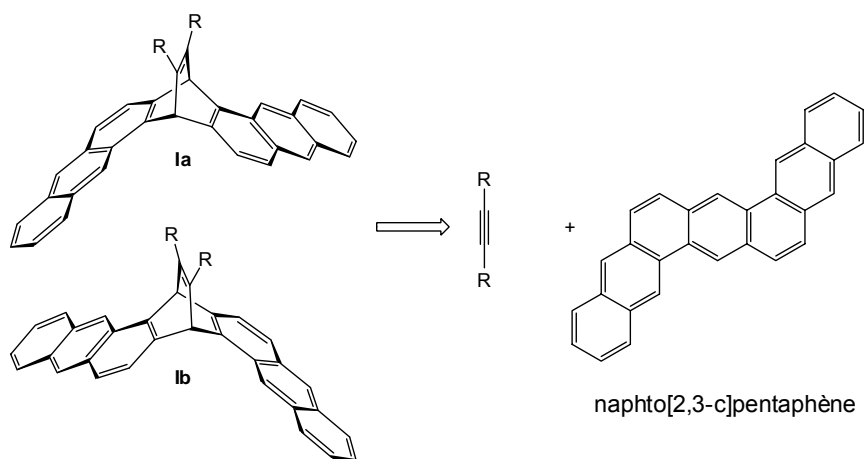


Schéma 16

Schéma rétrosynthétique pour former un motif dianthracénique à partir d'un alcyne et du naphtho[2,3-c]pentaphène *via* une réaction de Diels-Alder.

En choisissant les groupements R de manière opportune, l'introduction d'une tête hydrosoluble chargée est envisageable. La tête NTA a été choisie (Schéma 17).

La synthèse de ces deux composés est décrite dans le Chapitre 2, Partie III.

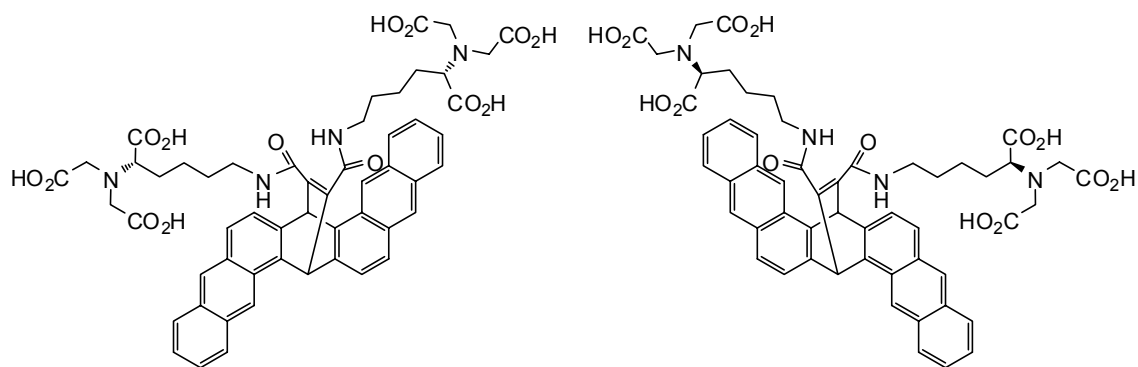


Schéma 17

Schéma des tensioactifs chiraux choisis pour résoudre un racémique de SWNTs.

V. Conclusion

Les SWNTs sont des objets aux propriétés électroniques, structurelles et mécaniques particulièrement intéressantes. Cependant, les propriétés électroniques (métallique ou semi-conductrice) ainsi que la structure varient d'un tube à l'autre ; de plus, les SWNTs sont constamment produits sous forme de mélange. De nombreuses méthodes de séparation ont par conséquent été proposées ; elles permettent de sélectionner les SWNTs en fonction de leurs propriétés électroniques, de leur diamètre ou de leur longueur. Nous avons proposé un nouveau concept de séparation des nanotubes de carbone en fonction de leur hélicité. Celui-ci s'inscrit dans une thématique de reconnaissance supramoléculaire des SWNTs par des tensioactifs à corps aromatiques.

Les synthèses des tensioactifs choisis pour cette reconnaissance sont présentées dans le chapitre suivant. L'attention sera portée sur notre apport par rapport aux travaux de Carla Greco.⁸⁸ Dans un dernier chapitre, la séparation des SWNTs sera abordée, avec une étude des populations et des enrichissements éventuels. Cette étude fera appel aux spectroscopies de photoluminescence, Raman et dichroïsme circulaire.

Chapitre 2

Synthèse des Tensioactifs

Aromatiques

Pour la séparation des SWNTs en fonction de leur hélicité, trois types de tensioactifs à corps aromatiques ont été imaginés. Dans ce chapitre, les synthèses des tensioactifs pentacénique et quaterrylénique sont rappelées et les optimisations réalisées sont présentées. Un moyen analytique basé sur la spectroscopie d'absorption a été mis en place pour contrôler la pureté et la qualité des produits synthétisés. Sont ensuite présentées les synthèses des tensioactifs dianthracéniques chiraux, impliquant la désymétrisation d'un mélange racémique grâce à l'introduction d'une copule chirale.

I. Le tensioactif pentacénique

I.1. Introduction

a - Généralités

Les acènes, hydrocarbures linéaires aromatiques, présentent la particularité de devenir hautement réactifs et instables dès que le nombre de noyaux aromatiques est supérieur à trois.

Erich Clar a proposé une théorie qualitative et non mathématique pour décrire ces systèmes aromatiques, en accord avec de nombreuses observations expérimentales.⁹⁰ Il représente les polyacènes linéaires comme des systèmes π où le même sextet électronique mobile, est partagé entre tous les cycles de la molécule.

Dans le cas du naphthalène, on a un seul sextet composé de six électrons π , deux électrons π pouvant migrer d'un noyau à l'autre. L'unique sextet de l'anthracène se partage entre les trois noyaux aromatiques (Schéma 18).

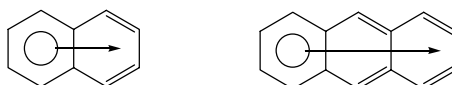


Schéma 18

Représentation du sextet électronique pour le naphthalène et l'anthracène.

Pour les acènes plus longs, à quatre, cinq, six ou sept noyaux, le sextet électronique est partagé entre un nombre croissant de cycles benzéniques et le système tend à devenir un polyène cyclique où un seul sextet ne suffit plus à donner un bon degré de stabilité. On dit aussi que l'on observe alors une perte du "caractère benzénique" (Schéma 19). Ainsi, la réactivité augmente rapidement dans la série des acènes : benzène, naphthalène, anthracène, tétracène, pentacène, hexacène et heptacène.

Le naphthalène étant plus réactif que le benzène, sa sulfonation par l'acide sulfurique concentré est possible à température ambiante. L'anthracène est encore plus réactif, il s'oxyde spontanément au niveau du noyau central avec le dioxygène pour former l'anthraquinone. Le tétracène est orange et donne très rapidement un photo-oxyde au niveau de l'un de ses noyaux centraux lorsqu'il est exposé à l'air et à la lumière. La photo-oxydation est encore plus rapide pour le pentacène violet et pour l'hexacène vert. Enfin, l'heptacène vert foncé est tellement instable qu'il n'a pas encore pu, à notre connaissance, être isolé (Schéma 19).

⁹⁰ Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, 1972, 128 pp.

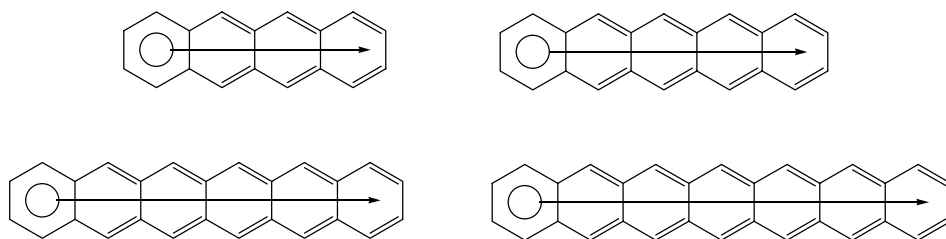


Schéma 19

Représentation du sextet électronique mobile respectivement pour le tétracène, le pentacène, l'hexacène et l'heptacène.

b - Réactivité du cycle central des pentacènes

Dans la structure du pentacène, le cycle central est le plus réactif d'un point de vue thermodynamique. En effet, lorsque celui-ci réagit, par exemple en tant que diène dans une réaction de Diels-Alder, il en résulte la formation de deux systèmes naphthaléniques beaucoup plus stables. Des calculs *ab initio* confirment également le fait que le cycle central est également le plus réactif d'un point de vue cinétique.⁹¹

De nombreux exemples mettant en évidence cette réactivité sont reportés dans la littérature (Schéma 20).

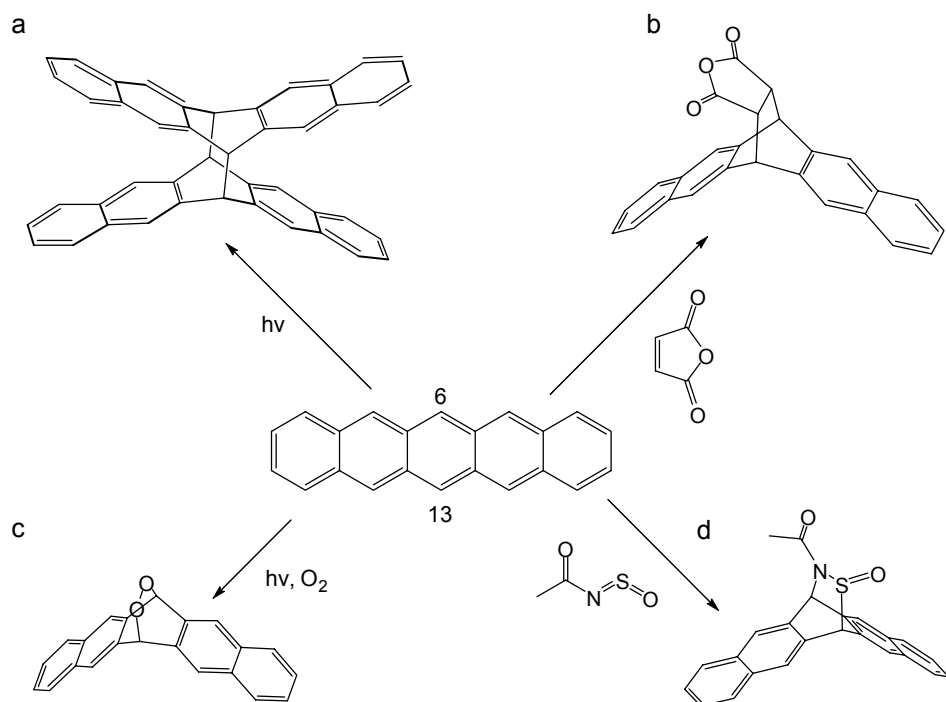


Schéma 20

Exemples de réactions mettant en jeu le cycle central du pentacène.

⁹¹ Brown, R. D. *Journal of the Chemical Society* **1950**, 691-7. Bowen, E. J. et Tanner, D. W. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 475-81.

Il s'agit de réactions de cycloaddition [4+4] initiée par des photons du visible (Schéma 20a) ou de cycloaddition [4+2] où le pentacène agit en tant que diène, le diénophile pouvant être, par exemple, un alcène,⁹² l'oxygène singulet ou un *N*-sulfinylamide⁹³ (Schéma 20b, c, d).

L'instabilité du pentacène en présence d'oxygène de l'air et sous activation lumineuse peut être expliquée de la façon suivante. Une molécule de pentacène qui est excitée par la lumière revient à son état fondamental en émettant un photon. Ce dernier peut être capté par une molécule de dioxygène pour générer du dioxygène singulet, l'entité réactive qui va alors s'additionner sur le pentacène *via* une cycloaddition [4+2] pour conduire à un endoperoxyde (Schéma 20c).^{91,94,95}

c - Synthèse de pentacènes 6,13-disubstitués

Le pentacène cristallin est peu soluble dans les solvants organiques non aromatiques tant les interactions de π -stacking intermoléculaires qu'il met en jeu sont fortes. Par contre, les pentacènes substitués avec des groupements encombrants forment des cristaux moins stables qui sont par conséquent plus solubles. De plus, la fonctionnalisation sur les positions 6 et 13 du pentacène (Schéma 20) avec des groupements encombrants permet d'accroître sa stabilité puisqu'elle gêne sa dimérisation (§ I.1.b).

Pour la synthèse d'un tensioactif pentacénique, nous avons donc choisi d'introduire les têtes hydrophiles aux positions 6 et 13 du pentacène.

La préparation de pentacènes 6,13-disubstitués est décrite à partir de la pentacène-6,13-quinone commerciale. La première synthèse date de 1969 (Schéma 21).⁹⁶ La double addition d'un organolithien sur la pentacène-6,13-quinone conduit à un diol qui est ensuite aromatisé en présence de chlorure d'étain dans l'acide acétique.

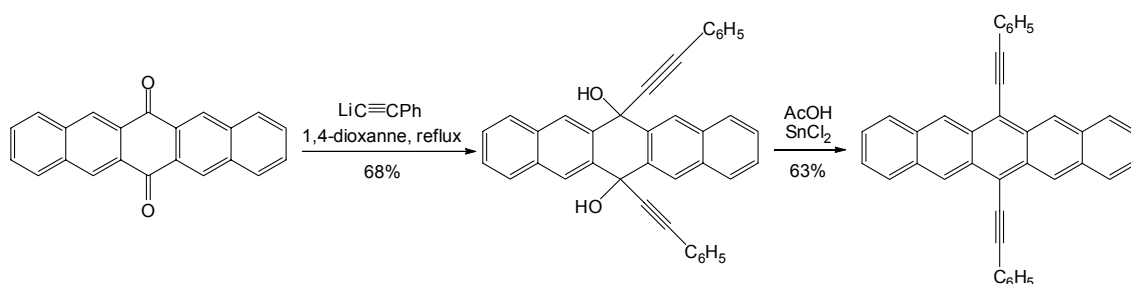


Schéma 21

Préparation du 6,13-bis(phényléthynyl)pentacène à partir de la 6,13-pentacènequinone.⁹⁶

⁹² Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1930**, 63B, 2967-77. Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1931**, 64B, 981-8.

⁹³ Afzali, A. ; Dimitrakopoulos, C. D. et Breen, T. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 8812-8813.

⁹⁴ Hellner, C. ; Lindqvist, L. et Roberge, P. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1972**, 68, 1928-37.

⁹⁵ Yamada, H. ; Yamashita, Y. ; Kikuchi, M. ; Watanabe, H. ; Okujima, T. ; Uno, H. ; Ogawa, T. ; Ohara, K. et Ono, N. *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 6212-6220.

⁹⁶ Maulding, D. R. et Roberts, B. G. *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, 1734-6.

D'autres réducteurs que le chlorure d'étain ont également été utilisés, tels que l'iodure de potassium, par exemple pour la synthèse du 6,13-bisphénylpentacène (Schéma 22a).⁹⁷ Plus récemment encore, John Anthony, Sean Parkin *et alii* ont utilisés des conditions similaires : après la double addition d'un lithien, l'aromatisation pour conduire au dérivé pentacénique b du Schéma 22 est effectuée à l'aide de chlorure d'étain, dans l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide acétique.⁹⁸

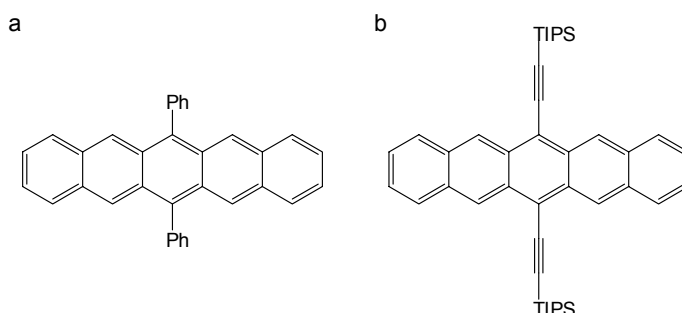


Schéma 22

Deux pentacènes 6,13-disubstitués synthétisés à partir de la pentacène-6,13-quinone.

On notera que les auteurs ont choisi de substituer ces dérivés pentacéniques par des groupements encombrants pour leur conférer une plus grande stabilité.

Au sein du laboratoire, Carla Greco a synthétisé les tensioactifs pentacéniques représentés sur le Schéma 23.⁹⁹ Ces deux tensioactifs ont permis de solubiliser des SWNTs produits par arc électrique (MER corp.).⁹⁹ Nous avons choisi de synthétiser le tensioactif diacide (Schéma 23a) plutôt que le di-NTA (Schéma 23b) pour deux raisons : la synthèse est plus courte de deux étapes, et une plus faible quantité de ce premier est requise pour solubiliser les SWNTs "arc électrique".⁹⁹

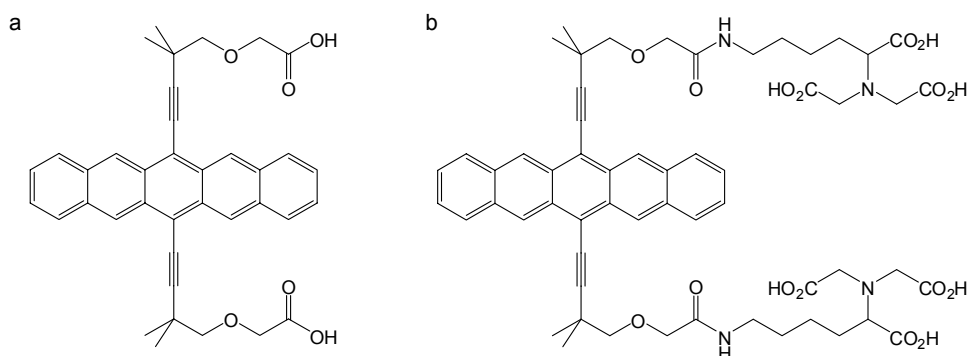


Schéma 23

Tensioactifs pentacéniques synthétisés au laboratoire.⁹⁹

⁹⁷ Miller, G. P. et Mack, J. *Organic Letters* **2000**, 2, 3979-3982.

⁹⁸ Anthony, J. E. ; Brooks, J. S. ; Eaton, D. L. et Parkin, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 9482-9483.

⁹⁹ Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

1.2. Synthèse

La première synthèse du tensioactif pentacénique a été décrite par Carla Greco.⁹⁹ Elle est linéaire et comprend neuf étapes à partir du 2,2-diméthylpropan-1,3-diol et de la pentacène-6,13-quinone, deux composés commerciaux. Le diol monoprotégé **1** est oxydé en aldéhyde **2** dans les conditions de Swern (Schéma 24).^{100,101} Le bras espaceur pour le tensioactif, l'alcyne **4**, est obtenu en deux étapes grâce aux conditions de Corey et Fuchs, en passant intermédiairement par l'oléfine 1,1-dibromée **3**.¹⁰² Au cours de la formation de cette oléfine **3**, une portion de l'alcool est déprotégée, conduisant au produit **HO-3** avec un rendement isolé de 32 % ; celui-ci peut être à nouveau protégé pour fournir **3** avec un rendement de 91 %. Enfin le 1,1-dibromoalcène est converti en alcyne **4** sous l'action de deux équivalents de *n*-butyllithium. Le rendement global est de 50 % pour les cinq étapes.

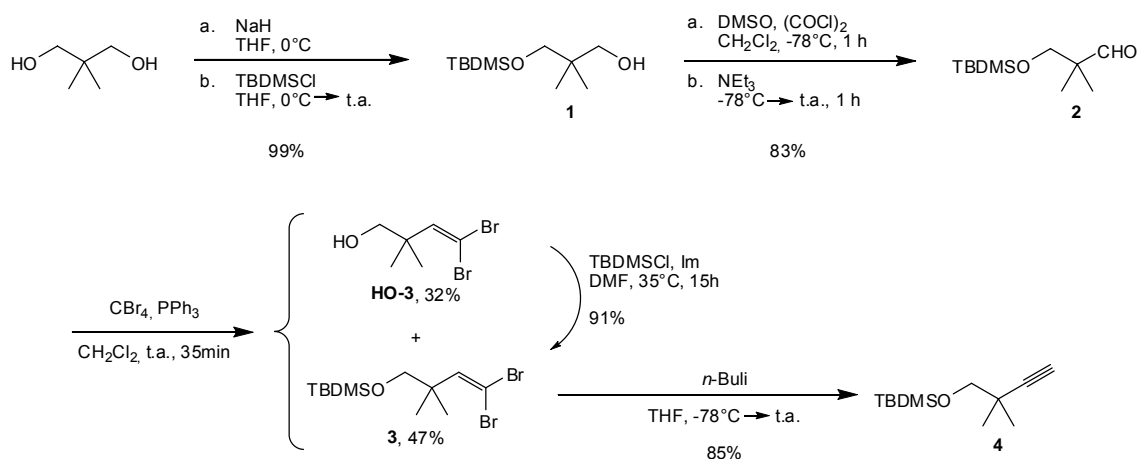


Schéma 24

Voie de synthèse pour le bras espaceur protégé du tensioactif.

L'addition du lithien de l'alcyne **4** sur la pentacène-6,13-quinone commerciale conduit de manière intermédiaire à un diol, qui est aromatisé en présence de chlorure d'étain dans une solution d'acide chlorhydrique pour fournir le pentacène **bisOTBS-5** (Schéma 25). Cette transformation est délicate : un excès important (six équivalents) de l'alcyne **4** doit être utilisé ; l'aromatisation est réalisée à basse température en raison de l'instabilité du pentacène (oxydation, dimérisation) ; enfin, les conditions acides de l'aromatisation conduisent à la déprotection partielle des alcools primaires. Sous ces conditions expérimentales, le produit **bisOTBS-5** s'accompagne du produit monodéprotégé **OTBS-5** (27 % après purification) et du produit totalement déprotégé **5** (4 % après purification). A partir de **bisOTBS-5** ou **OTBS-5**, la désilylation est achevée avec du fluorure de tétra(*n*-butyl)ammonium pour fournir le diol **5** avec

¹⁰⁰ Sano, S. et Mori, K. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1679-1686.

¹⁰¹ Anderson, O. P. ; Barrett, A. G. M. ; Edmunds, J. J. ; Hachiya, S.-I. ; Hendrix, J. A. ; Horita, K. ; Malecha, J. W. ; Parkinson, C. J. et VanSickle, A. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, 79, 1562-1592.

¹⁰² Corey, E. J. et Fuchs, P. L. *Tetrahedron Letters* **1972**, 3769-72.

d'excellents rendements. Après O-alkylation, en milieu biphasique, avec le bromacétate de *tert*-butyle, la saponification de **6** conduit au tensioactif pentacénique **7**, avec un rendement global de 51 % pour les quatre étapes à partir de la pentacène-6,13-quinone.

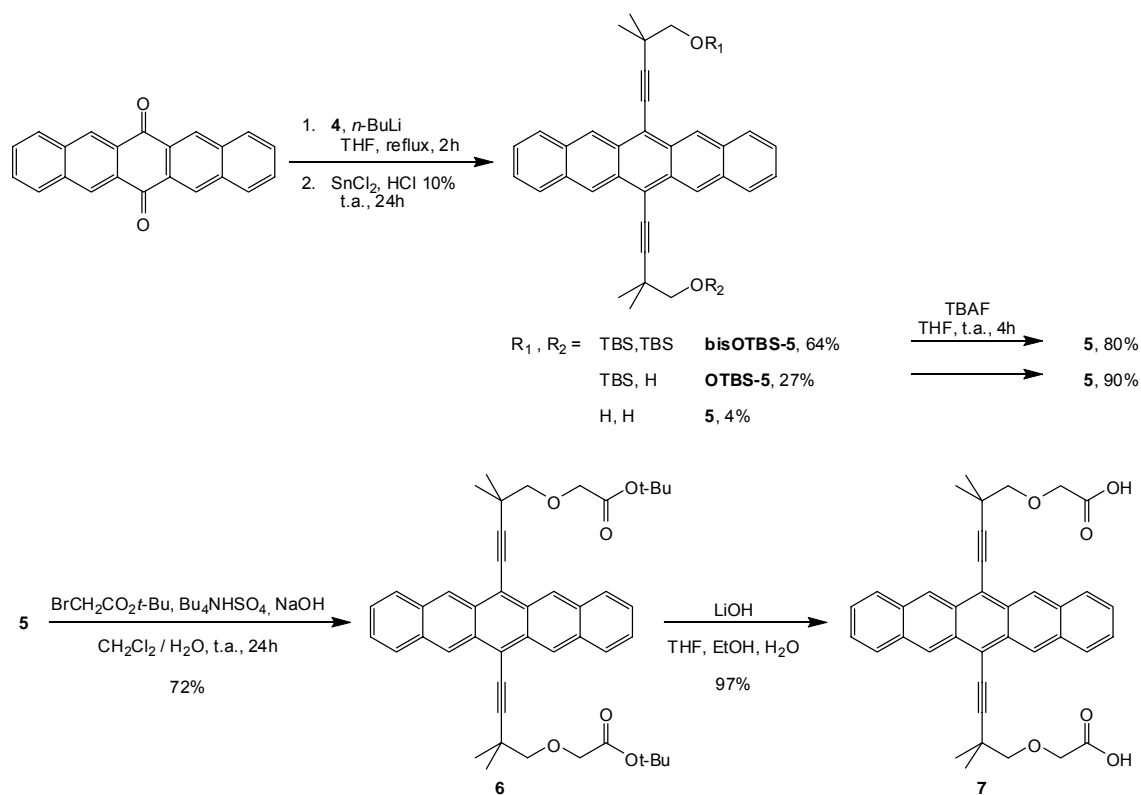


Schéma 25

Voie de synthèse en quatre étapes du tensioactif pentacénique **7** à partir de la pentacène-6,13-quinone.

Cette synthèse présente de nombreux points forts. Grâce aux groupements gém-diméthyles encombrants, une bonne stabilité des composés pentacéniques **5**, **6** et **7** est assurée, ainsi que leur solubilité.⁹⁶

1.3. Optimisation de la synthèse

Dans le cadre de cette thèse, et au vue des propriétés très intéressantes du tensioactif **7** notamment pour la solubilisation des SWNTs "arc électrique", nous avons été amenés à synthétiser à nouveau ce dernier en ayant pour objectif d'obtenir un échantillon de **7** très pur tout en en optimisant la synthèse.

a - Amélioration de certaines étapes

Nous détaillerons l'optimisation de deux réactions clés : la réaction de Corey-Fuchs qui permet le passage du composé **2** au composé **4**, et la séquence d'addition, d'aromatisation et de déprotection à partir de la pentacène-6,13-quinone pour conduire au pentacène **5** disubstitué en positions 6 et 13.

La première étape de la transformation de Corey-Fuchs à partir de l'aldéhyde **2** a été étudiée par Carla Greco pour optimiser les quantités de réactifs (1,3 équivalents de tétrabromure de carbone et 2,8 équivalents de triphénylphosphine) et le temps de réaction (40 minutes). Les meilleures conditions conduisaient au produit désiré **3** à 55 % et au produit désilylé **HO-3** à 32 % (Schéma 24). Pour limiter la réaction de déprotection de l'alcool, nous avons joué sur la température : à 0 °C, l'alcool ne se déprotège pas et le dibromoalcène **3** peut être purifié avec un rendement de 79 %. Ce résultat a permis de supprimer l'étape supplémentaire de protection du **HO-3** isolé à partir des bruts réactionnels pour régénérer **3**.

La seconde étape de la séquence de Corey-Fuchs est quantitative, mais le produit **4** étant volatil, une fraction du produit était perdue lors des évaporations successives après purification par chromatographie. Nous avons optimisé le traitement du brut réactionnel et montré qu'un simple lavage permet d'éliminer les sels de bromure de lithium et de fournir l'alcyne **4** pur de façon quantitative.

En plus de supprimer une étape, ces deux améliorations (Schéma 26) ont permis d'augmenter le rendement global pour la synthèse du bras espaceur **4** de 50 à 64% sur les quatre étapes, à partir du 2,2-diméthylpropan-1,3-diol.

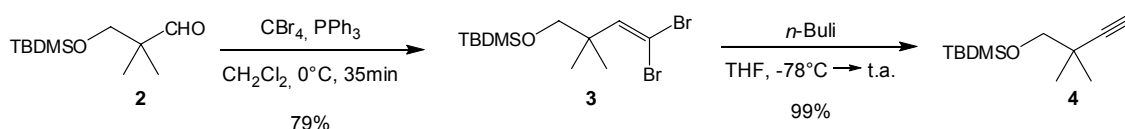


Schéma 26

Optimisation de la transformation de Corey-Fuchs dans la synthèse du bras espaceur pour le tensioactif pentacénique.

Dans un deuxième temps, la réactivité de la pentacène-6,13-quinone commerciale vis-à-vis du lithien de l'alcyne **4** a été étudiée. Nous avons confirmé qu'un large excès (6 équivalents) de **4** sont nécessaires pour que la double addition sur la quinone soit totale ; le rendement est même nul avec seulement deux équivalents. Au milieu réactionnel est ensuite ajouté du chlorure d'étain dans une solution d'acide chlorhydrique. Cette hydrolyse acide conduit à la déprotection partielle des alcools primaires de **5** (Schéma 25). Pour simplifier la purification, nous avons envisagé d'achever la déprotection des alcools à l'aide de fluorure de tétra(*n*-butyl)ammonium sur le brut de la réaction d'hydrolyse en un pot. Mais il s'est avéré que le produit final **5** n'était pas séparable, par chromatographie sur gel de silice, de l'excès de l'alcool **4** lui-même

déprotégé. Le protocole expérimental initialement proposé n'avait donc pas d'alternative ; il consiste à réaliser l'hydrolyse en présence de chlorure d'étain, à séparer l'excès de l'alcyne **4** par chromatographie pour récupérer le diol **5**, le produit monosylilé **monoOTBS-5** et le produit disylilé **bisOTBS-5**. Enfin, le mélange de ces deux derniers est traité avec du fluorure de tétra(*n*-butyl)ammonium pour déprotéger toutes les fonctions alcools et conduire à **5** avec un bon rendement et une bonne pureté.

b - Pureté des pentacènes

Dans le but de synthétiser les dérivés pentacéniques avec une grande pureté, nous avons contrôlé la stabilité des composés **5**, **6**, et **7**.

Les solutions de ces pentacènes dans divers solvants virent du bleu ou jaune en passant par le vert, en plusieurs semaines ou même en quelques minutes à la lumière et au contact de l'air. Malgré la présence des groupements *gém*-diméthyles qui gênent la dimérisation (Chapitre 1, § IV.3.a), les dégradations sont en effet très rapides dans les solvants chlorés (dichlorométhane, chloroforme) et les éthers. Les produits sont plus stables dans les alcanes (éther de pétrole, heptane) ou dans l'acétate d'éthyle et, sous ces conditions, leurs solutions peuvent être conservées plusieurs mois à l'abri de la lumière.

Solvant utilisé	Stabilité des dérivés pentacéniques 5, 6 et 7
solvants chlorés, éthers	mauvaise (dégradation rapide)
alcanes, acétate d'éthyle	très bonne

Tableau 2

Stabilité des dérivés pentacéniques **5**, **6** et **7** dans différents solvants à l'abri de la lumière.

L'instabilité de nos molécules à la lumière et au contact de l'air peut s'expliquer par une réaction avec le dioxygène pour conduire à des endoperoxydes (§ I.1.b). La dimérisation des pentacènes peut aussi être mise en cause. Dans le cas présent, l'encombrement aux positions 6 et 13 empêche la création d'un dimère au niveau du cycle central. Par contre, la dimérisation au niveau d'autres cycles est envisageable (Schéma 27).⁹⁴

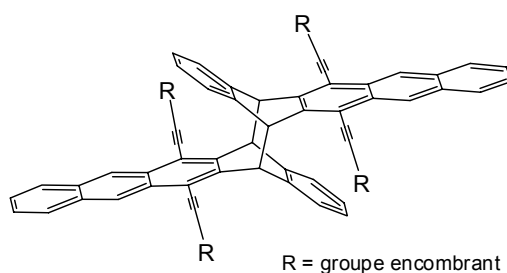


Schéma 27

Exemple de dimère de pentacènes substitués en positions 6 et 13 par des groupements encombrants.

La formation de tels dimères s'accompagne de la création de motifs anthracéniques qui peuvent être détectés par spectroscopie d'absorption UV-vis., dans la mesure où les motifs anthracénique et pentacénique donnent tout deux des signaux caractéristiques dans des gammes de longueurs d'onde distinctes : entre 350 et 420 nm pour l'anthracène et entre 480 et 670 nm pour le pentacène. Nous avons ainsi pu observer lors de la purification du pentacène **6** la présence du dimère de dégradation par spectroscopie d'absorption. L'analyse de l'absorption UV / vis des fractions obtenues par chromatographie sur gel de silice montre nettement qu'il est possible de séparer le pentacène **6** de son dimère (Figure 17)

Cette méthode d'analyse a été utilisée pour la purification de chacun des composés pentacéniques. Elle était nécessaire pour s'assurer de la pureté de l'échantillon du tensioactif **7** utilisé dans le Chapitre 3 pour l'étude de la reconnaissance supramoléculaire des nanotubes de carbone. De plus, un spectre de masse réalisé avec une haute résolution a permis de valider la formule brute du produit final (Partie expérimentale).

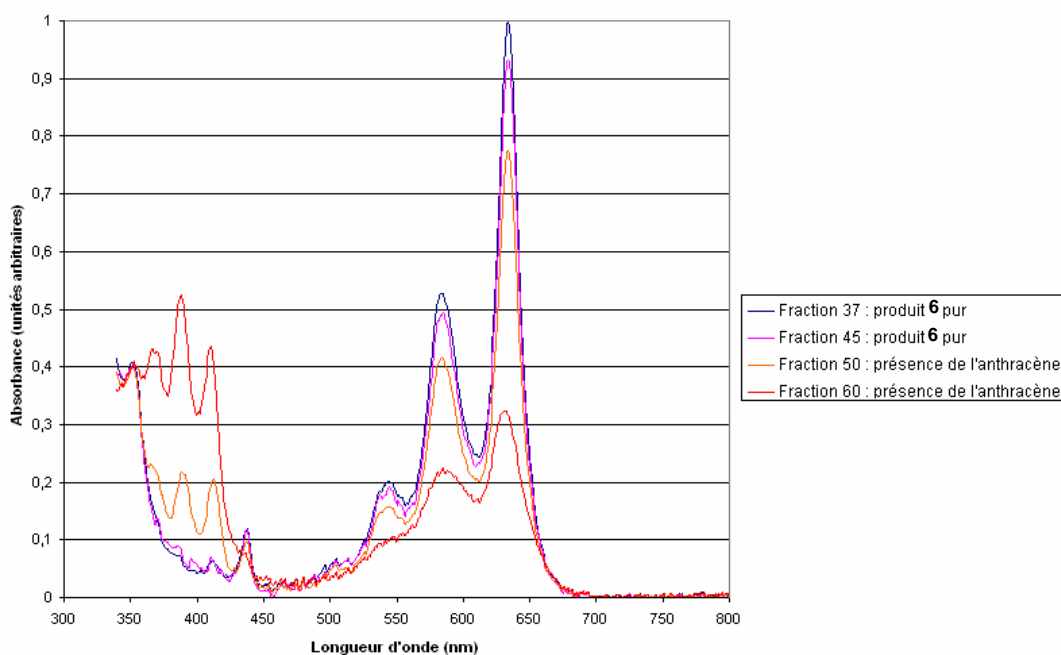


Figure 17
Spectres d'absorption des fractions de colonne issues de la purification du composé **6** par chromatographie sur gel de silice.

Finalement, dans l'espoir de confirmer les structures des dérivés pentacéniques par diffraction des rayons X, des tentatives de recristallisation ont été réalisées. Le composé final **7** n'a pas donné de monocristaux. Le diester **6** est très soluble dans les alcanes (la dissolution est toutefois lente) mais, par évaporation lente du *n*-hexane, des cristaux ont été obtenus. Ces cristaux étaient malheureusement trop petits pour définir une structure par diffraction des rayons X. Enfin, des cristaux du composé **5** ont été obtenus par diffusion d'éther de pétrole dans l'acétate d'éthyle. Leur diffraction des rayons X a apporté une preuve supplémentaire quant à la structure pentacénique (Figure 18). Cependant, la structure est mal définie. En effet, il ne s'agissait pas

d'un monocristal du fait de la rotation libre au niveau du groupement gém-diméthyle qui se traduit dans le spectre de diffraction par la superposition de plusieurs structures. Il en résulte un mauvais coefficient de corrélation.

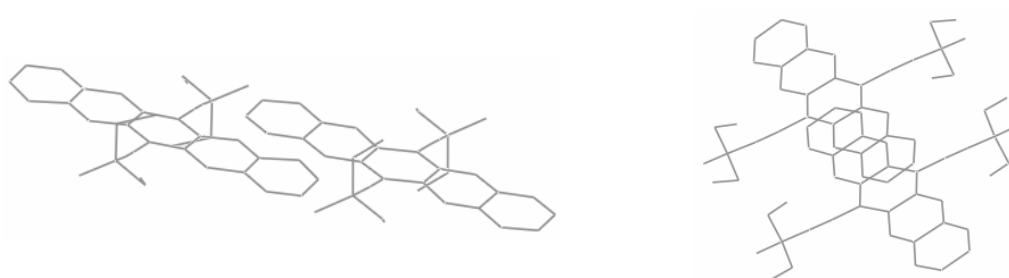


Figure 18

Structure par diffraction des rayons X du composé **5**. Les systèmes pentacéniques sont nettement visibles. Pourtant, la structure est mal résolue du fait de la libre rotation au niveau du groupement gém-diméthyle.

II. Le tensioactif quaterrylénique

II.1. Introduction

a - Généralités

Les rylènes sont des colorants hautement photostables. Ils sont essentiellement étudiés pour leurs propriétés de fluorescence,¹⁰³ mais également en tant que semi-conducteurs,¹⁰⁴ en particulier pour la fabrication de transistors à effet de champ.¹⁰⁵

Contrairement aux composés pentacéniques précédents, les rylènes (Schéma 28) ont donc l'avantage d'être stables. Cependant, leur structure plane conduit souvent à la formation d'agrégats très stables (interactions de π -stacking) et peu solubles.¹⁰⁶

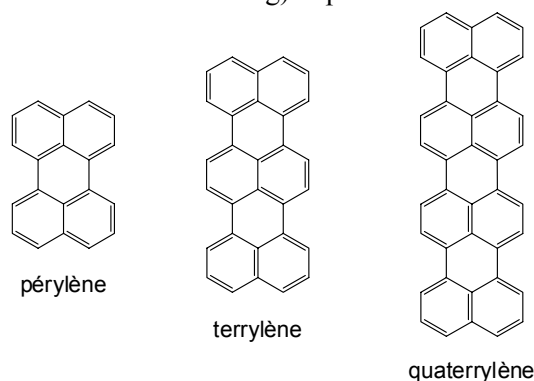


Schéma 28
Quelques rylènes.

La substitution des rylènes a souvent pour objectif de limiter les phénomènes d'agrégation. A partir du dianhydride commercial du pérylène, le PTCDA (pérylène-tétracarboxydianhydride), des fonctionnalisations peuvent être effectuées aux extrémités ou sur les côtés du corps aromatique (Schéma 29). En effet, le PTCDA peut être fonctionnalisé facilement à ses extrémités à l'aide d'une amine pour former un bis(dicarboximide)pérylène (Schéma 29a) ; il peut également être halogéné deux ou quatre fois (Schéma 29b et c), ouvrant ainsi la voie à des fonctionnalisations latérales.

¹⁰³ Herbst, W. et Hunger, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 2nd Edition*; Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 650 pp. Zollinger, H. *Color Chemistry, 3rd edition*; VCH, Weinheim, 2003, 367 pp.

¹⁰⁴ Struijk, C. W. ; Sieval, A. B. ; Dakhorst, J. E. J. ; van Dijk, M. ; Kimkes, P. ; Koehorst, R. B. M. ; Donker, H. ; Schaafsma, T. J. ; Picken, S. J. ; van de Craats, A. M. ; Warman, J. M. ; Zuillhof, H. et Sudholter, E. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11057-11066. Dimitrakopoulos, C. D. et Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99-117.

¹⁰⁵ Würthner, F. *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 1037-1039.

¹⁰⁶ Würthner, F. ; Thalacker, C. ; Diele, S. et Tschierske, C. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 2245-2253.

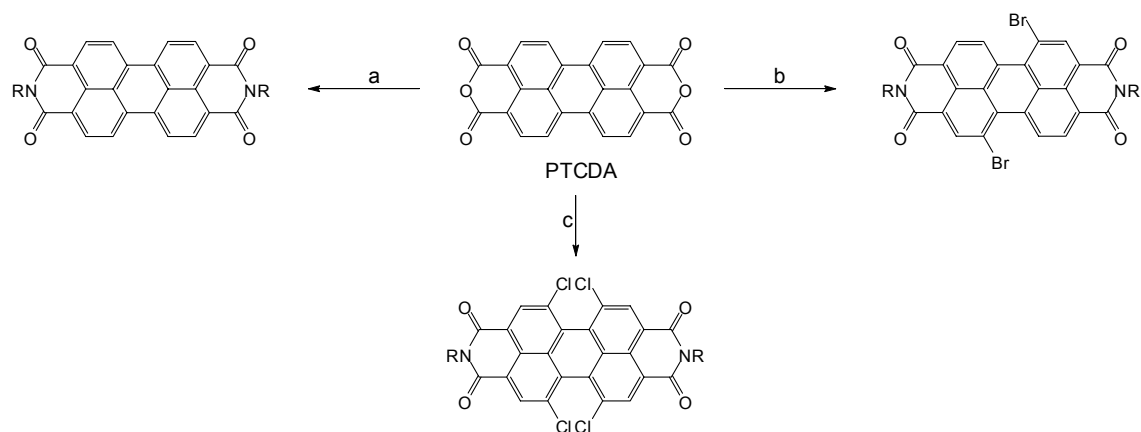


Schéma 29

Diverses fonctionnalisations du PTCDA. a) RNH₂, Zn(OAc)₂, Im, 120 °C.¹⁰⁶ b) i) Br₂, I₂ (cat.), H₂SO₄, 85 °C. ii) RNH₂, Zn(OAc)₂, *N*-méthyl-2-pyrrolidone, 120 °C.¹⁰⁷ c) i) RNH₂, Zn(OAc)₂, imidazole, 120 °C. ii) SO₂Cl₂, I₂ / PhI (cat.), PhNO₂, 80 °C.¹⁰⁸

Le noyau quaterrylénique est préparé à partir du PTCDA en quatre étapes (Schéma 30).¹⁰⁹ Cette approche décrite par Klaus Müllen et Heinz Langhals a été utilisée pour obtenir nos tensioactifs, nous y reviendrons en détail dans le paragraphe II.2 ci-dessous. De manière générale, du fait de la faible solubilité de ces composés ryléniques, la synthèse de quaterrylènes requiert des conditions drastiques, comme l'utilisation en tant que solvant d'imidazole fondu ou, lors de la dernière étape de cyclisation, de potasse fondue.

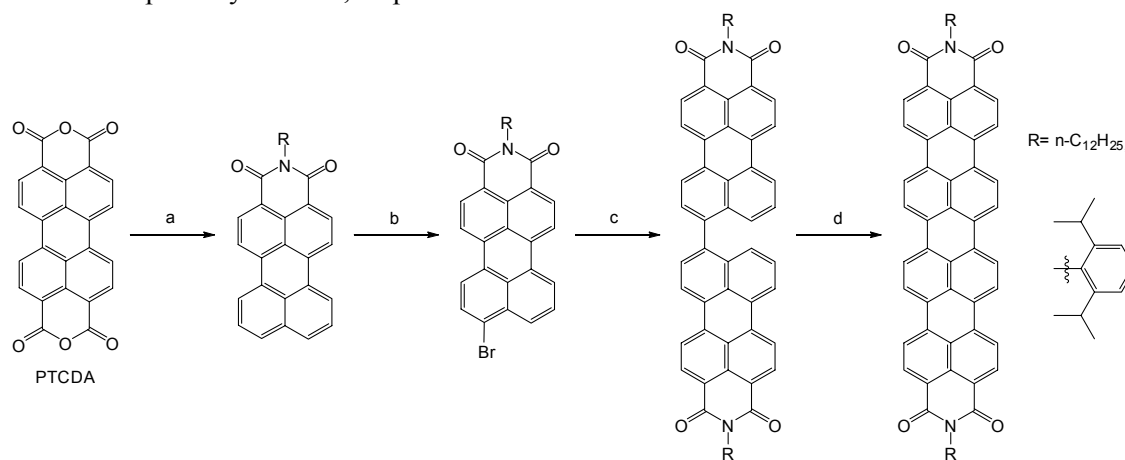


Schéma 30

Voie de synthèse des quaterrylènes par Klaus Müllen. a) RNH₂, Zn(OAc)₂, Im / eau, 190 °C. b) Br₂, K₂CO₃, PhCl, 50 °C. c) NiCl₂, PPh₃, Zn, DMF, 50 °C. d) KOH, glucose, EtOH, 120 °C.

b - Travaux antérieurs effectués au laboratoire

Dans sa thèse, Carla Greco a détaillé la synthèse des tensioactifs ryléniques représentés dans le Schéma 31. Les tensioactifs péryléniques a et b du Schéma 31 n'ont pas permis d'obtenir des

¹⁰⁷ Boehm, A. ; Arms, H. ; Henning, G. et Blaschka, P. **1997**, DE 19547209.

¹⁰⁸ Iden, R. et Seybold, G. **1985**, DE 3434059.

¹⁰⁹ Müllen, K. et Quante, H. **1994**, DE 4236885. Langhals, H. et Schönmann, G. **1996**, DE 19512773.

suspensions stables de SWNTs "arc électrique" dans l'eau. En revanche, les tensioactifs c et d du Schéma 31 ont permis d'obtenir des suspensions stables pendant plusieurs semaines au moins. Cependant, des résultats préliminaires de spectroscopie Raman indiquaient que la molécule c ne conduisait à aucune sélection à partir de SWNTs "arc électrique".⁹⁹

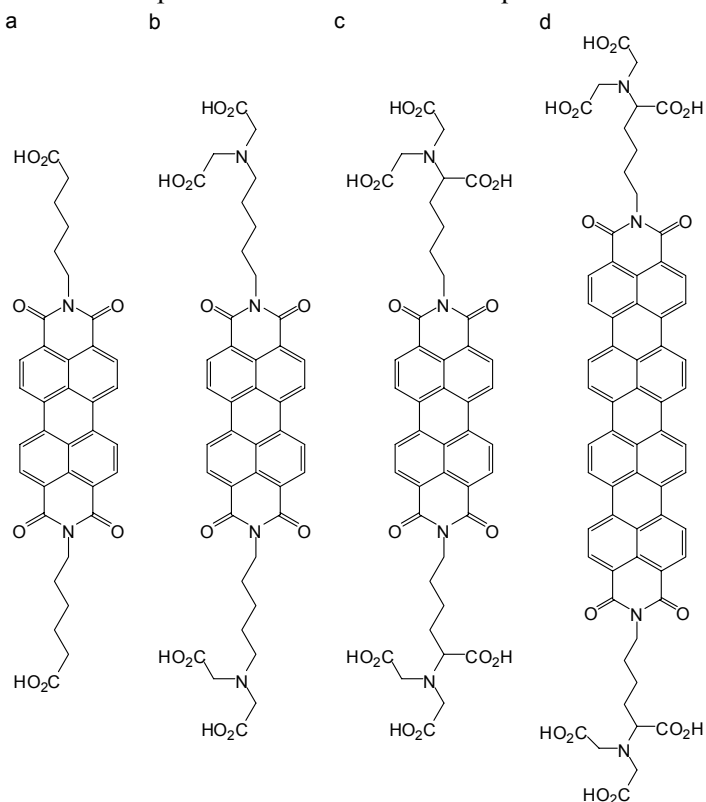


Schéma 31

Voie de synthèse des quaterrylènes par Klaus Müllen.

Par conséquent, nous nous sommes concentrés sur la molécule d du Schéma 31. Comme pour le pentacène, nous décrivons la stratégie de synthèse, puis l'étude d'optimisation des étapes clés réalisée dans le cadre de cette thèse.

II.2. Synthèse

La synthèse du tensioactif quaterrylénique **15** a été réalisée par Izabela Sadokierska et décrite par Carla Greco (Schéma 33).⁹⁹ Elle est convergente et conduit au composé **15** en six étapes avec un rendement global de 0,8 %.

La tête polaire choisie est un fragment *N*-nitriлотriacétique (NTA), obtenu en deux étapes à partir de la L-lysine protégée (Schéma 32). Après *N*-alkylation par l'acide bromacétique en

milieu basique aqueux, la déprotection du carbamate par hydrogénolyse à l'aide de palladium sur charbon fournit l'amine **9** avec un rendement global de 40 % sur les deux étapes.¹¹⁰

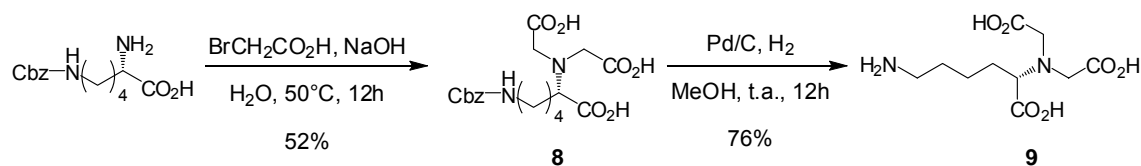


Schéma 32
Synthèse de la tête polaire NTA.

Le fragment quaternaire est synthétisé en suivant la stratégie de Klaus Müllen et Heinz Langhals à partir de deux motifs péryléniques (l'intermédiaire **12** a déjà été décrit dans la littérature).¹⁰⁹

Le dianhydride pérylène tétracarboxylique est d'abord désymétrisé par deux transformations réalisées de façon concomittante : d'une part l'addition de 0,6 équivalents de 2,5-di-*tert*-butylaniline permet la formation d'un dicarboximide, d'autre part le réactif de départ est décarboxylé sous l'action de la chaleur (la réaction est effectuée sous pression, dans un tube scellé). Le pérylène dissymétrique **10** obtenu subit ensuite une monobromation régiosélective pour conduire au composé **11** avec un bon rendement. Finalement, des conditions dérivées de celles de Ullmann (à la place de Cu(0), du Ni(0) est utilisé en suivant les conditions de Yamamoto)¹¹¹ permettent l'homocouplage du bromure d'aryle **11** pour fournir le dipérylène **12**.

Pour insérer l'amine **9**, un dianhydride était requis. Le bis(dicarboximide) **12** a donc été hydrolysé à l'aide d'hydroxyde de potassium dans le *tert*-butanol à reflux puis chauffé au reflux de l'acide acétique pour conduire au dianhydride **13**. Le couplage de **13** avec l'amine **9** a ensuite été réalisé pour conduire au bis(dicarboximide) **14** avec un très bon rendement dans des conditions proches de celles de la première étape. Toutefois, dans ce cas, 4,2 équivalents de l'amine **9** ont été utilisés et la réaction a été effectuée à pression atmosphérique et à une température moindre (130 °C), ceci dans le but de ne pas dégrader la tête NTA, et d'éviter la décarboxylation du dipérylène **13**. Finalement, une oxydation avec de la potasse fondue dans du méthanol en présence de glucose conduit au tensioactif quaternaire **15** désiré, qui est purifié par chromatographie sur gel de cellulose (l'éluant pour la colonne était un mélange éthanol / isopropanol / eau (3 : 2,5 : 2,5) puis de la potasse à 1 %).

¹¹⁰ Schmitt, L. ; Dietrich, C. et Tampe, R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8485-91. Liu, C. ; Hudson, R. H. E. et Petersen, N. O. *Synthesis* **2002**, 1398-1406. Rickling, S. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

¹¹¹ Yamamoto, T. ; Morita, A. ; Miyazaki, Y. ; Maruyama, T. ; Wakayama, H. ; Zhou, Z. H. ; Nakamura, Y. ; Kanbara, T. ; Sasaki, S. et Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-23.

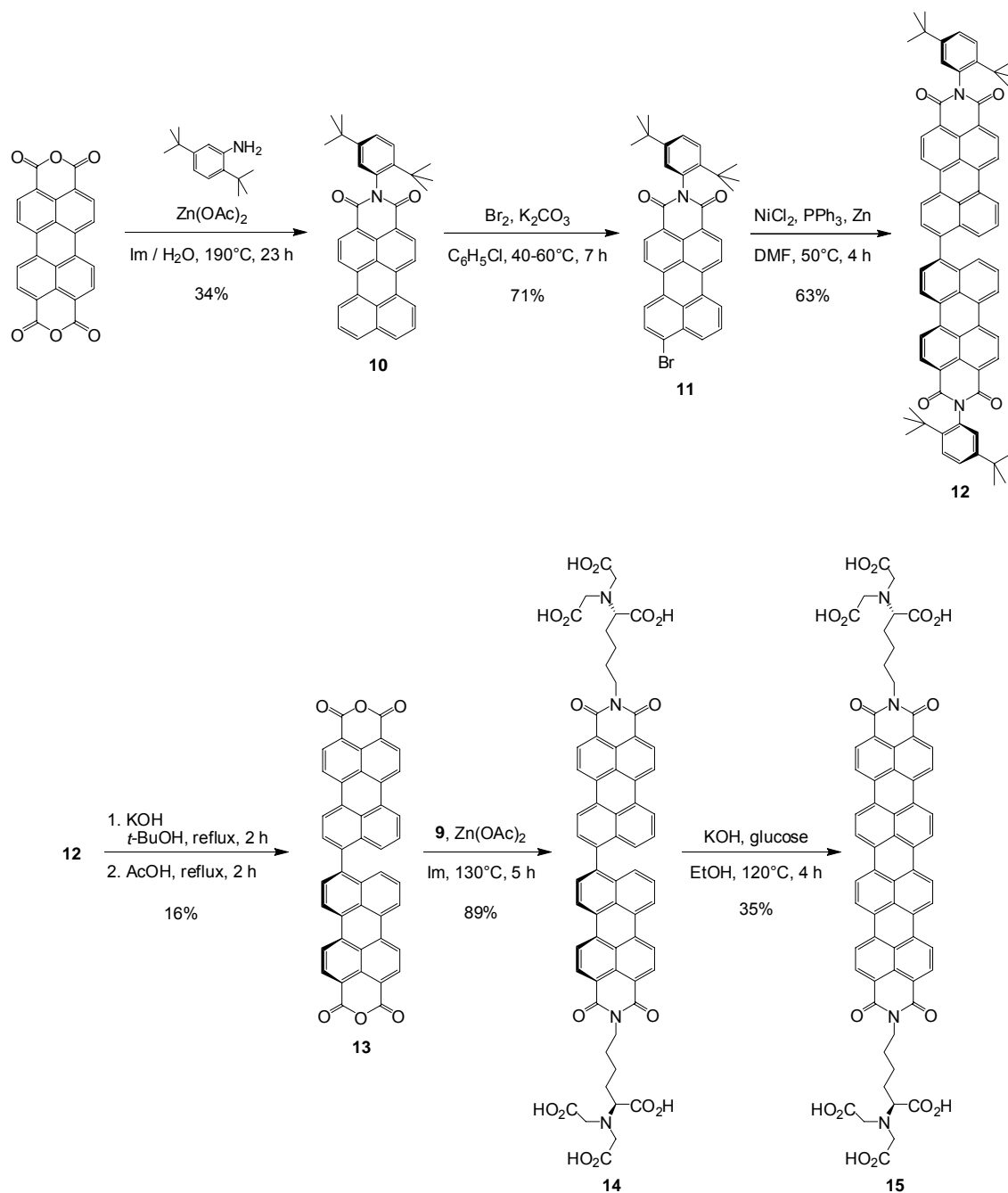


Schéma 33

Voie de synthèse convergente du tensioactif quaternary quaternary **15** en 6 étapes à partir du dianhydride pérylène tétracarboxylique.

II.3. Optimisation de la synthèse

De même que la pureté du pentacène devait être irréprochable, le quaternary quaternary se devait lui aussi d'être très propre pour la cohérence des résultats quant à une éventuelle reconnaissance supramoléculaire des nanotubes de carbone. Or, il s'est avéré que le spectre d'absorption dans le visible du produit **15** après purification sur gel de cellulose démontrait la présence du dipérylène

14 (Figure 19, courbe verte) à hauteur d'environ 25 % (Figure 19, courbe bleue). Pour remédier à ce problème, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation de l'étape d'oxydation du dipérylyène **14**. En augmentant le temps de réaction de 4 à 44 heures, la quantité formée de quaterrylène **15** s'est retrouvée accrue (Figure 19, courbe violette).

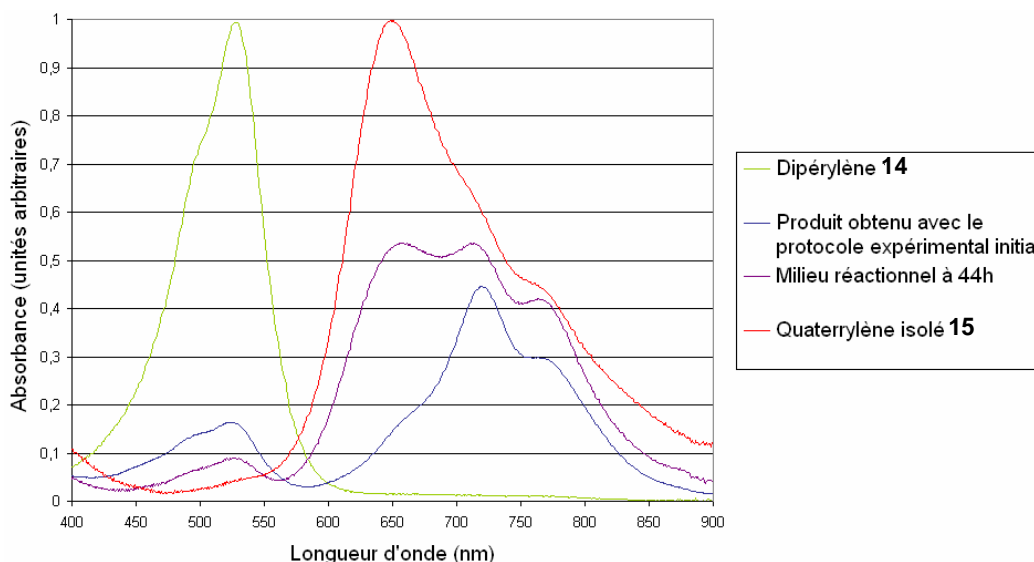


Figure 19
Du dipérylyène **14** au quaterrylène **15** : spectres d'absorption dans le visible.

Afin d'accroître la pureté du produit, nous avons envisagé de le recristalliser. En effet, nous avons vu que les rylènes sont des composés peu solubles. Toutefois, le quaterrylène s'est avéré insoluble dans tous les solvants testés à température ambiante ou à chaud. Une solubilisation partielle peut être obtenue sous ultrasons dans l'eau tamponnée à pH = 8 (tampon Tris), mais les quaterrylènes restent essentiellement agrégés et sédimentent avec le temps (en une nuit dans le diméthylsulfoxyde, en quelques mois dans le tampon Tris). La persistance d'agrégats dans une solution irradiée aux ultrasons est corroborée par l'absence de signal de fluorescence (il est connu que ces molécules voient leur fluorescence annihilée si elles forment des agrégats dans lesquels les molécules s'organisent de manière parfaitement plane par π -stacking).¹¹²

Finalement, le quaterrylène **15** a pu être purifié grâce à l'élimination de la seule impureté dans le milieu, à savoir le dipérylyène **14**. Ce dernier est soluble dans un mélange de diméthylsulfoxyde et de benzène (50 : 50). Ainsi, des cycles d'irradiation aux ultrasons dans ce système de solvants, de centrifugation et d'élimination du surnageant, ont permis de purifier le tensioactif quaterrylénique **15**, comme le montre le spectre d'absorption du produit obtenu (Figure 19, courbe rouge).

¹¹² Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Oitker, R. ; Chen, H. ; Zuo, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10496-10497. Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Naddo, T. ; Huang, J. ; Oitker, R. ; Yen, M. ; Zhao, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7390-7398.

Etant donnée la mauvaise solubilité des pérylènes, dipérylènes et quaterrylènes, les spectres de RMN sont mal résolus tout au long de la synthèse et apportent peu d'informations. Dès lors, différentes techniques de spectrométrie de masse ont été testées pour valider les structures des composés synthétisés. C'est finalement un appareil MALDI-TOF qui a permis d'obtenir des spectres de masse. Les dépôts sur la cible étaient réalisés de la manière suivante : le produit analysé était solubilisé à l'aide d'ultrasons dans du méthanol avec de la triéthylamine (0,3 % pour **14** et 1,0 % pour **15**), puis était aussitôt mélangé à une solution aqueuse de la matrice (α -HCCA) et du calibrant (trypsine), avant d'être rapidement déposé. En utilisant une énergie du laser importante (supérieure à 25 %), les radicaux-anions des composés **14** et **15** ont pu être observés en mode négatif (pics moléculaires respectifs à 1130 et 1128 m/z), avec l'absence du pic à 1130 pour le composé **15** (spectres en Annexe 1).

En conclusion, l'optimisation de la réaction d'oxydation du dipérylène **14** et de la purification du produit (lavages plutôt que colonnes sur cellulose) a permis d'obtenir le quaterrylène **15** avec une excellente pureté et un rendement de 90 % au lieu de 35 % (Schéma 34).

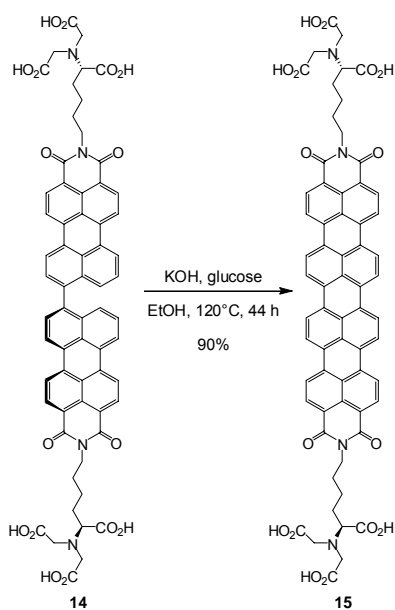


Schéma 34

Optimisation de la dernière étape de la synthèse du tensioactif quaterrylénique **15**.

III. Les tensioactifs dianthracéniques chiraux

III.1. Introduction

a - Le naphto[2,3-c]pentaphène

Nous avons vu que les acènes sont des hydrocarbures aromatiques linéaires (§ I.1.a). Lorsque ces composés aromatiques ne sont plus linéaires mais coudés, on parle de phènes.¹¹³ Par exemple, l'équivalent du pentacène linéaire (Schéma 35A) sous forme coudée se dénomme le pentaphène (Schéma 35B). Ainsi, la molécule C du Schéma 35 est le naphto[2,3-c]pentaphène.

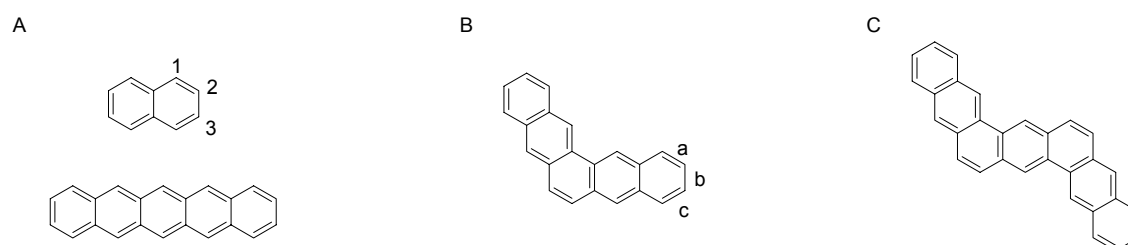


Schéma 35

Composés aromatiques linéaires (A : acènes)
et coudés (B : pentaphène ; C : naphto[2,3-c]pentaphène).

La synthèse de telles molécules a largement été étudiée par Erich Clar dans les années 40.^{113,114} Elle est délicate dans la mesure où des mélanges d'isomères inséparables sont fréquemment obtenus.¹¹³ Par contre, tant que le nombre de cycles aromatiques accolés de manière linéaire demeure inférieur ou égal à trois, les composés sont relativement stables. En effet, les réactions classiques de dégradation à la lumière sont alors peu favorisées : la réaction de Diels-Alder¹¹³ avec l'oxygène singulet et la réaction de dimérisation par cycloaddition se font plus facilement sur des acènes d'ordre supérieur (tétracènes, etc. ; § I.1.a et b).

En particulier, Erich Clar a synthétisé la diquinone du naphto[2,3-c]pentaphène (§ III.1.c ci-dessous). Cependant, une seule synthèse d'un naphto[2,3-c]pentaphène ponté comme ceux que nous souhaitons obtenir est, à notre connaissance, décrite dans la littérature.

b - Synthèse d'un naphto[2,3-c]pentaphène ponté

En 1976, Nobuyuki Harada *et alii* ont proposé une voie de synthèse pour le (+)-6,15-dihydro-6,15-éthanonaphto[2,3-c]pentaphène (composé F, Schéma 36).

¹¹³ Biermann, D. et Schmidt, W. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 3173-81.

¹¹⁴ Clar, E. *Chemische Berichte* **1948**, *81*, 169-75.

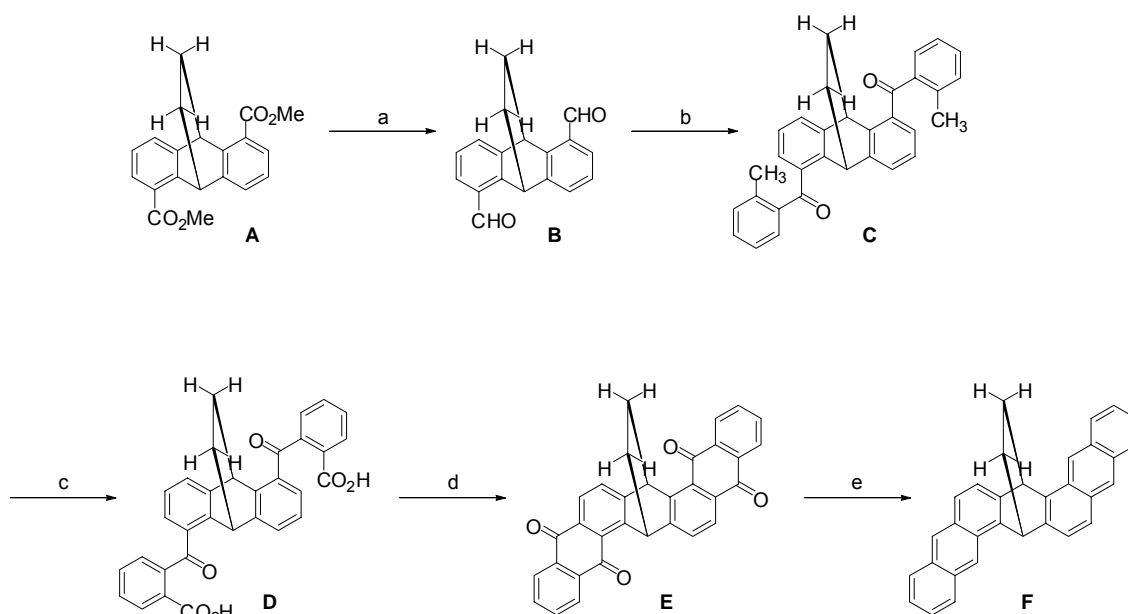


Schéma 36

Synthèse du (+)-6,15-dihydro-6,15-éthanonaphto[2,3-c]pentaphène d'après Harada *et alii*.
 a) i) SMEAH. ii) MnO_2 . b) i) bromure de *o*-tolylmagnésien. ii) $\text{CrO}_3 / \text{H}^+$. c) $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$,
 pyridine. d) PPA. e) i) Zn / OH^- . ii) AcOH

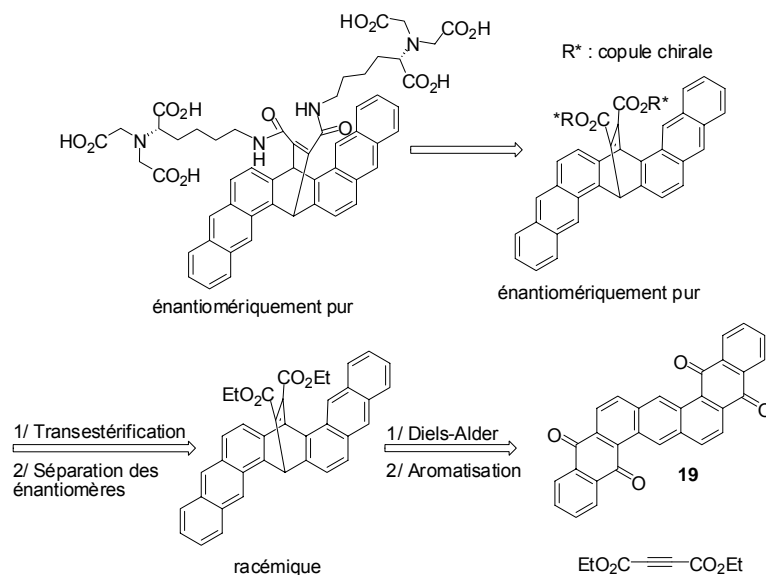
Le composé **A** est obtenu à partir de l'analogue diacide racémique, qui est d'abord dédoublé par précipitation avec de la strychnine, puis estérifié avec du méthanol. La réduction des esters du composé **A** en alcools avec l'hydruire de bis(2-méthoxyéthoxy)aluminium et de sodium (SMEAH), suivie de l'oxydation en aldéhydes au dioxyde de manganèse conduit au composé **B**. L'addition sur les aldéhydes de l'orthotolylmagnésien fournit un diol qui est oxydé à l'aide du réactif de Jones pour donner le produit **C**. Ce dernier est à nouveau oxydé en **D** par le permanganate de potassium, puis cyclisé dans l'acide polyphosphorique pour conduire à **E** avant d'être aromatisé par réduction des quinones au zinc et déshydratation dans l'acide acétique afin d'isoler le produit **F**. La synthèse de l'énantiomère du composé **F** n'est pas décrite, probablement parce que le diacide de départ n'a pas pu être séparé de son énantiomère de manière efficace.

c - Stratégie de synthèse des tensioactif dianthracéniques chiraux

Le motif dianthracénique imaginé pour les tensioactifs chiraux correspond au motif naphtho[2,3-c]pentaphène ponté du paragraphe précédent (Chapitre 1, § IV.3.c). Nous avons cependant choisi une voie de synthèse différente de celle évoquée ci-dessus, la raison principale étant que nous avons pour objectif d'obtenir les deux énantiomères du système ponté.

Dans notre approche, le motif dianthracénique est obtenu par réaction de Diels-Alder à partir de la naphtho[2,3-c]pentaphène-5,18:9,14-diquinone **19** et d'un alcyne di-ester (Schéma 37). Cette réaction peut se faire de manière stéréosélective avec un alcyne chiral, ou de manière racémique. Dans ce dernier cas, l'introduction d'une copule chirale au niveau des esters devrait

permettre de séparer ensuite les deux énantiomères. C'est la stratégie qui a été choisie : la réaction de Diels-Alder avec le but-2-ynedioate de diéthylo suivie de la séparation des deux énantiomères du naphto[2,3-c]pentaphène ponté.



III.2. Synthèse

Le naphto[2,3-c]pentaphène **19**

Dans la littérature, des structures s'apparentant au naphto[2,3-c]pentaphène sont décrites, et en particulier la naphto[2,3-c]pentaphène-5,18:9,14-diquinone **19** (Schéma 38).¹¹⁴

Nous avons sensiblement modifié les conditions d'Erich Clar : pour la première étape d'acylation, nous avons veillé à broyer finement le chlorure d'aluminium, et à travailler avec un gros volume de solvant, ce qui a permis d'augmenter légèrement le rendement (de 14 à 18 %). Le produit **18** est obtenu au sein d'un mélange inséparable de régioisomères que nous avons engagé directement dans la deuxième étape d'acylation de Friedel et Crafts. Par chauffage à 205 °C pendant 30 minutes le produit violet **19** se forme. Ce dernier est obtenu propre, après lavage au nitrobenzène et à l'éther diéthylique, avec un rendement de 18 % au mieux sur les deux étapes (Erich Clar décrit un rendement de 9 % sur les deux étapes).

Nous avons en outre réussi à obtenir un spectre de RMN du ¹H du composé **19** dans le nitrobenzène deutéré, en chauffant l'échantillon à 190 °C.

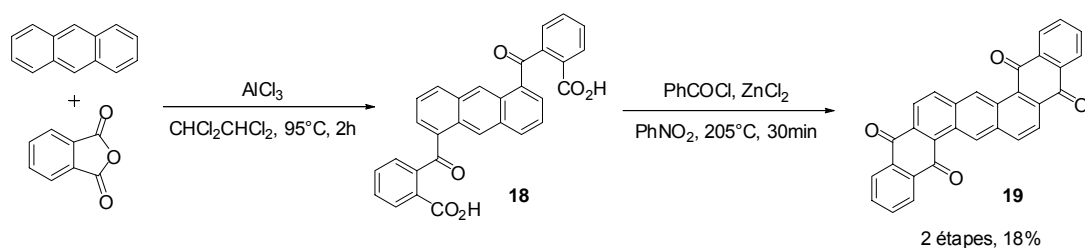


Schéma 38

Synthèse de la naphto[2,3-c]pentaphène-5,18:9,14-diquinone **19** adaptée des conditions d'Erich Clar, à partir de l'anthracène et de l'anhydride phtalique.¹¹⁴

Réaction de Diels-Alder et Aromatisation

La diquinone **19** a l'avantage, par rapport au naphto[2,3-c]pentaphène totalement aromatisé, de favoriser la régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder au niveau de son unique motif anthracénique. Ainsi, le chauffage de **19** avec le but-2-ynedioate de diéthyle fournit le composé racémique **20** avec un rendement de 88 % après recristallisation (Schéma 39). L'obtention de monocristaux a permis de confirmer la structure du composé **20** par diffraction aux rayons X (Figure 20). Ces monocristaux ont été obtenus par diffusion d'éther de pétrole dans le chloroforme ; ces solvants étant mobiles dans la maille, le pentane est très mal résolu sur la structure obtenue au point qu'une molécule de diéthyléther correspondait mieux au motif de diffraction. Cette mobilité a pour autre conséquence un mauvais coefficient de corrélation. En revanche, cette structure prouve que l'angle entre les deux motifs anthracènequinones est d'environ 120°. Cet angle est *a priori* conservé jusqu'à la fin de la synthèse.

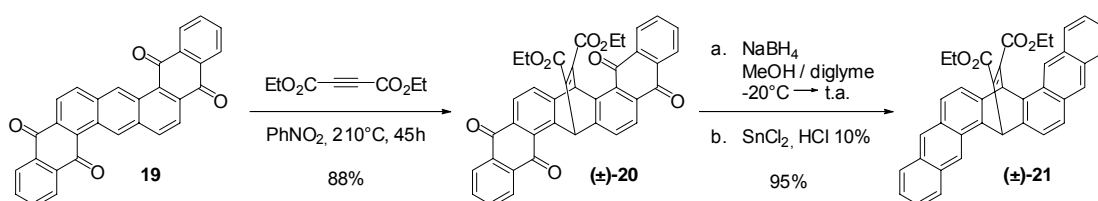


Schéma 39

Réaction de Diels-Alder et aromatisation des anthracènequinones.

Le passage de (±)-**20** à (±)-**21** se fait en deux étapes réalisées dans le même pot. La première étape correspond à la réduction des deux quinones de (±)-**20** pour conduire à un tétra-alcool, la seconde à l'hydrolyse du brut réactionnel en milieu acide et à l'aromatisation concomitante par le chlorure d'étain. Cette aromatisation, qui conduit à la formation des deux motifs anthracéniques de (±)-**21** est identique à celle conduisant au pentacène **5** (§ I.1.c).

Dans le cas présent, pour la réduction de (±)-**20**, nous avons choisi d'utiliser le tétrahydroborure de sodium dans le but d'être sélectif des quinones vis-à-vis des esters éthyliques. Pour que la réaction de réduction soit totale, l'utilisation d'un excès de tétrahydroborure de sodium est nécessaire (au moins 12 équivalents jusqu'à disparition de **20** par CCM). Cependant, l'hydrolyse

acide du brut réactionnel en présence de chlorure d'étain s'est avérée particulièrement peu reproductible, ainsi que très dépendante du protocole expérimental. Lorsque la solution acide saturée en chlorure d'étain est ajoutée au milieu réactionnel, le produit (\pm)-**21** est isolé avec un rendement variant de 0 à 50 % (20 % en moyenne). En revanche, lorsque le milieu réactionnel de la première étape est lentement ajouté à la solution acide saturée en chlorure d'étain, (\pm)-**21** est isolé avec des rendements variant entre 25 et 95 %.

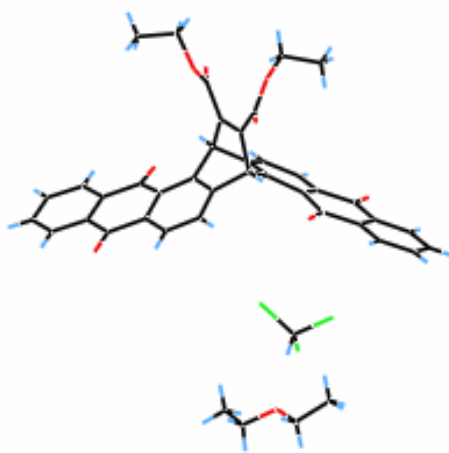


Figure 20

Structure de la diquinone **20** obtenue par diffraction d'un monocristal aux rayons X.

Nous supposons que l'élément clé pour permettre la formation de (\pm)-**21** avec de bons rendements est l'hydrolyse efficace (avant aromatisation) des complexes de bore formés avec les tétra-ols générés lors de l'étape de réduction. Les faibles rendements en (\pm)-**21** se sont généralement accompagnés de l'observation du produit de départ (\pm)-**20** dans les bruts réactionnels, alors que celui-ci était totalement consommé par le tétrahydroborure de sodium. Ceci montre que, lors de l'hydrolyse, les tétra-ols peuvent se ré-oxyder pour régénérer les quinones de départ.

Insertion d'une copule chirale – Dédoublément

Lors de son stage post-doctoral effectué au laboratoire, Krystyna Kulikiewicz a testé sept alcools chiraux commerciaux en vue de la résolution des énantiomères de **21** : le (-)-menthol, le (R)-(+)-1-(2-naphtyl)éthanol, le (R)-(+)-sec-phénéthanol, le (+)-bornéol, le (-)-isopinocampéol, le (R)-(-)-2-butanol et le (-)-8-phénylmenthol. La stratégie était de remplacer les esters éthyliques de **21** par des esters chiraux et de séparer le couple de diastéréoisomères obtenus. La saponification à la soude de **21**, suivi du couplage avec les alcools (Schéma 40) a permis d'étudier la séparation des différents diastéréoisomères formés avec les sept alcools chiraux sélectionnés.

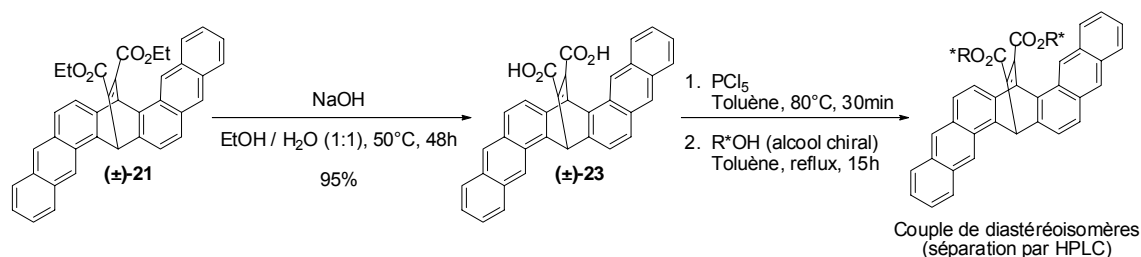


Schéma 40

Voie de synthèse des diastéréoisomères pour tester leur séparation par HPLC.

L'étude de séparabilité des diastéréoisomères obtenus par estérification de (±)-**23** avec les alcools chiraux a été menée par HPLC. L'utilisation du (+)-bornéol, du (-)-isopinocampéol, du (R)-(-)-2-butanol et du (-)-8-phénylmenthol n'a pas conduit à des résultats permettant d'envisager la séparation facile des produits d'estérification. En revanche, l'utilisation du (-)-menthol, du (R)-(+)-1-(2-naphtyl)éthanol et du (R)-(+)-sec-phénéthanol ont donné de bons résultats en HPLC.

Parmi ces trois alcools chiraux, le (-)-menthol avait en plus l'avantage d'être bon marché et disponible en grosse quantité. C'est donc celui-ci qui a été choisi pour le dédoublement de (±)-**21**.

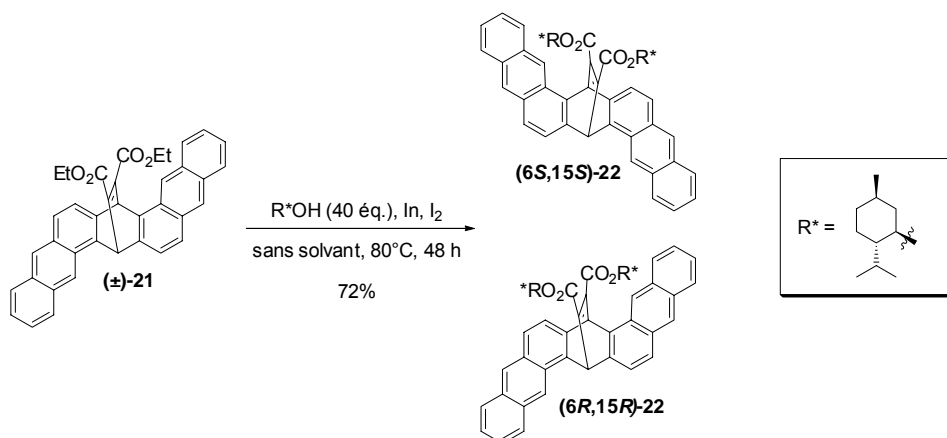
Pour réaliser ce dédoublement sur une grosse quantité de (±)-**21**, nous n'avons pas pu utiliser la stratégie précédente (Schéma 40). Effectivement, le diacide (±)-**23** s'est avéré peu soluble dans bon nombre de solvants. De plus, les conditions de couplage au pentachlorure de phosphore se sont révélées peu reproductibles. Une méthode de transestérification a été recherchée.

Brindaban Ranu *et alii* ont montré en 1998 que le triiodure d'indium permettait la transestérification avec des alcools utilisés comme solvants.¹¹⁵ Le triiodure d'indium est préparé *in situ* en présence d'indium métallique et d'iode, et permet la transformation d'esters de méthyle, éthyle, *tert*-butyle ou menthyle en esters d'isopropyle, méthyle, *tert*-butyle ou benzyle.¹¹⁵ La procédure telle qu'elle est décrite est très générale mais nécessite de chauffer l'ester de départ au reflux de l'alcool engagé dans la réaction. Ceci explique que seulement des alcools liquides à température ambiante ont été considérés par les auteurs. Puisque le menthol a un point de fusion bas (35 °C), nous avons envisagé d'appliquer ce protocole dans le menthol fondu.

Ainsi, le triiodure d'indium préparé *in situ* dans du menthol fondu à 50 °C a permis la double transestérification du diester éthylique **21** avec un bon rendement de 72 % pour conduire directement au diester **22** (Schéma 41). En comparaison avec la première stratégie (Schéma 40), cette méthode a permis de supprimer une étape et de produire en grosse quantité les deux diastéréoisomères (**6R,15R**)-**22** et (**6S,15S**)-**22**, qui ont pu être séparés par chromatographie sur gel de silice très fine (grains de 15 à 40 μm). La qualité de la séparation a été vérifiée par HPLC

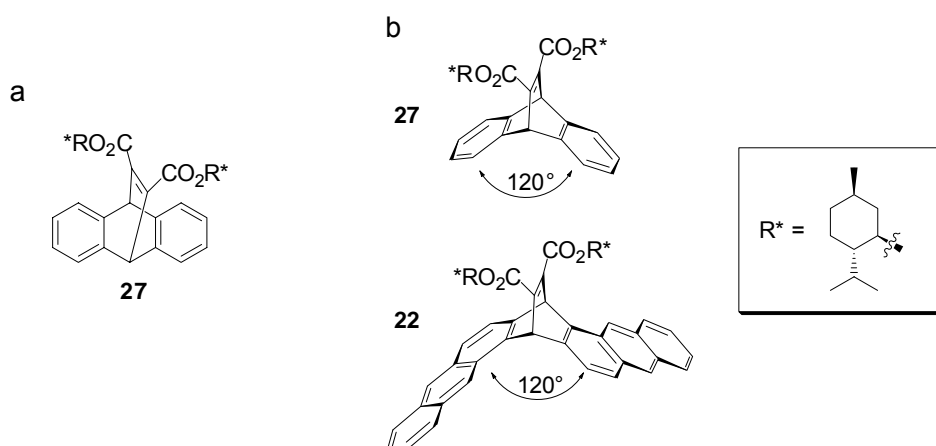
¹¹⁵ Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 6027-6028.

(voir chromatogrammes en Annexe 2) et la pureté des diastéréoisomères a été estimée supérieure à 99 %.



Couplage de la tête NTA

Le couplage de deux motifs NTA aux diesters chiraux **22** correspond au dernier stade de la synthèse des tensioactifs chiraux. Pour économiser les molécules chirales **22** obtenues en cinq étapes difficiles avec un rendement global de 11 %, nous avons dans un premier temps considéré un substrat modèle. Le composé **27** a été choisi (Schéma 42a) car cette molécule reproduit l'environnement du motif diester **22** ; en particulier, l'encombrement stérique est identique (même angle dièdre entre les fragments aromatiques, Schéma 42b).



Le composé **27** a été synthétisé à partir de l'anthracène et du but-2-ynedioate de diéthyle selon une voie de synthèse proche de celle utilisée pour le composé **22** (Schéma 43). En particulier, le

protocole de transesterification avec le triiodure d'indium dans le menthol fondu a été à nouveau utilisé avec succès pour conduire au diester **27** avec un rendement de 76 %.

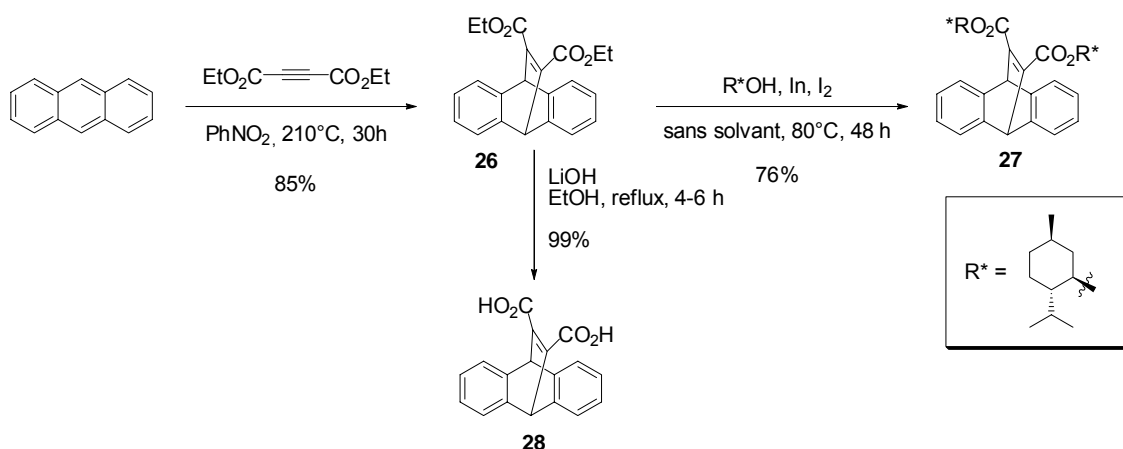


Schéma 43

Voie de synthèse des composés modèles **27** et **28**.

Notre premier objectif fut de réaliser l'aminolyse des esters menthyliques de **27** en présence d'un fragment NTA triacide **9** préparé précédemment (Schéma 32). Ici, la méthode au triiodure d'indium, bien que généralisable aux aminolyses d'esters,¹¹⁶ ne s'applique pas puisque l'amine **9** ne peut pas être utilisée en tant que solvant, même à chaud. La méthode d'aminolyse d'après Weinreb^{117,118} a été tentée mais sans succès, ne conduisant qu'à un mélange complexe sans trace du diamide **32** (Schéma 44).

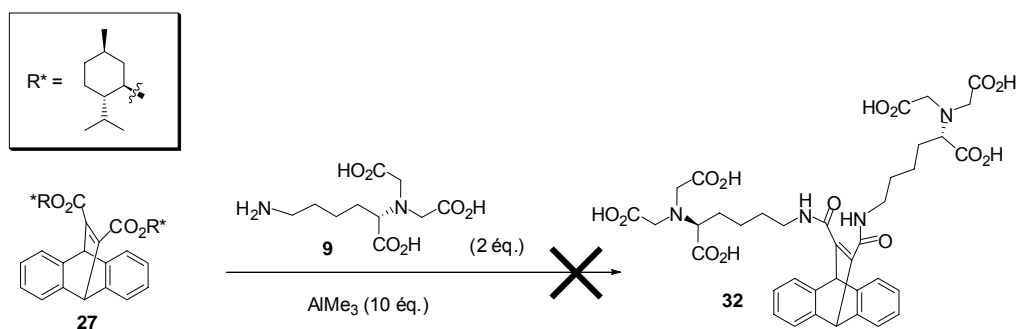


Schéma 44

Essai d'aminolyse du diester **27** selon Weinreb.

Dans un second temps, la fonctionnalisation par les motifs NTA a été considérée à partir du diacide **28** qui, pour des raisons de commodité, a été synthétisé par hydrolyse du diester éthylique **26** (Schéma 43). Les diacides chiraux **23** sont synthétisés de la même façon (Schéma 45).

¹¹⁶ Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Perkin I* **2000**, 2223-2225.

¹¹⁷ Basha, A. ; Lipton, M. et Weinreb, S. M. *Tetrahedron Letters* **1977**, 4171-4. Lipton, M. F. ; Basha, A. et Weinreb, S. M. *Organic Syntheses* **1980**, 59, 49-53.

¹¹⁸ Martin, S. F. ; Dwyer, M. P. et Lynch, C. L. *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 1517-1520.

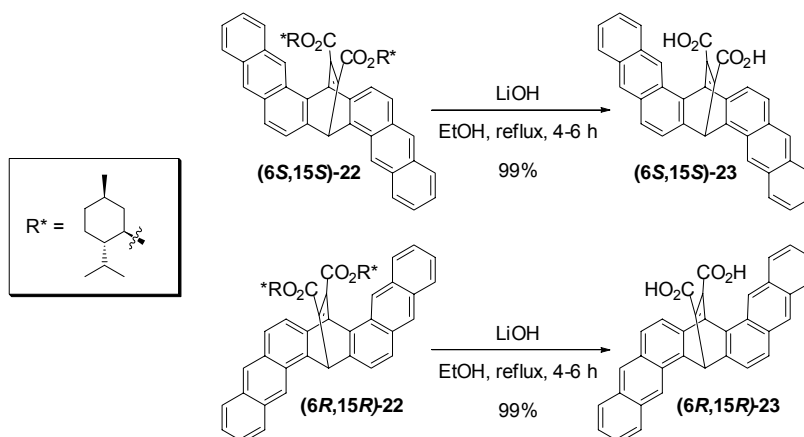


Schéma 45
Saponification des esters **22**.

Au cours de l'étude des couplages entre le diacide **28** et les fragments NTA, trois dérivés NTA ont été utilisés : le dérivé triacide **9**, le dérivé triester tertiobutylique **17** et le dérivé triester benzylique **29** (Schéma 46). Le composé **17** est obtenu de façon quantitative par hydrogénélyse du carbamate de benzyle de **16**, lui-même synthétisé de deux façons différentes. Pour convertir **8** en **16**, de l'isobutène ($T_{\text{éb.}} = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$) a été condensé à froid ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) dans un tube contenant le composé **8** en solution dans du tétrahydrofurane avec de l'acide sulfurique concentré. Ce tube a ensuite été scellé pour permettre l'agitation du milieu réactionnel pendant 15 heures à température ambiante. Le triester **16** a ainsi été obtenu avec un rendement de 61 %. Une méthode plus onéreuse, à partir de la L-lysine commerciale protégée, sur l'acide par un ester tertiobutylique et sur l'amine terminale par un carbamate, a permis de former le triester **16** de manière quantitative par *N*-alkylation avec le bromacétate de tertiobutyle. Le composé **29** est obtenu en trois étapes, à partir de la L-lysine commerciale monoprotégée au niveau de son amine primaire par un tertiobutylcarbamate, et selon une voie de synthèse déjà utilisée au laboratoire.¹¹⁹

¹¹⁹ Brellier, M. *Thèse ULP, Strasbourg* 2005.

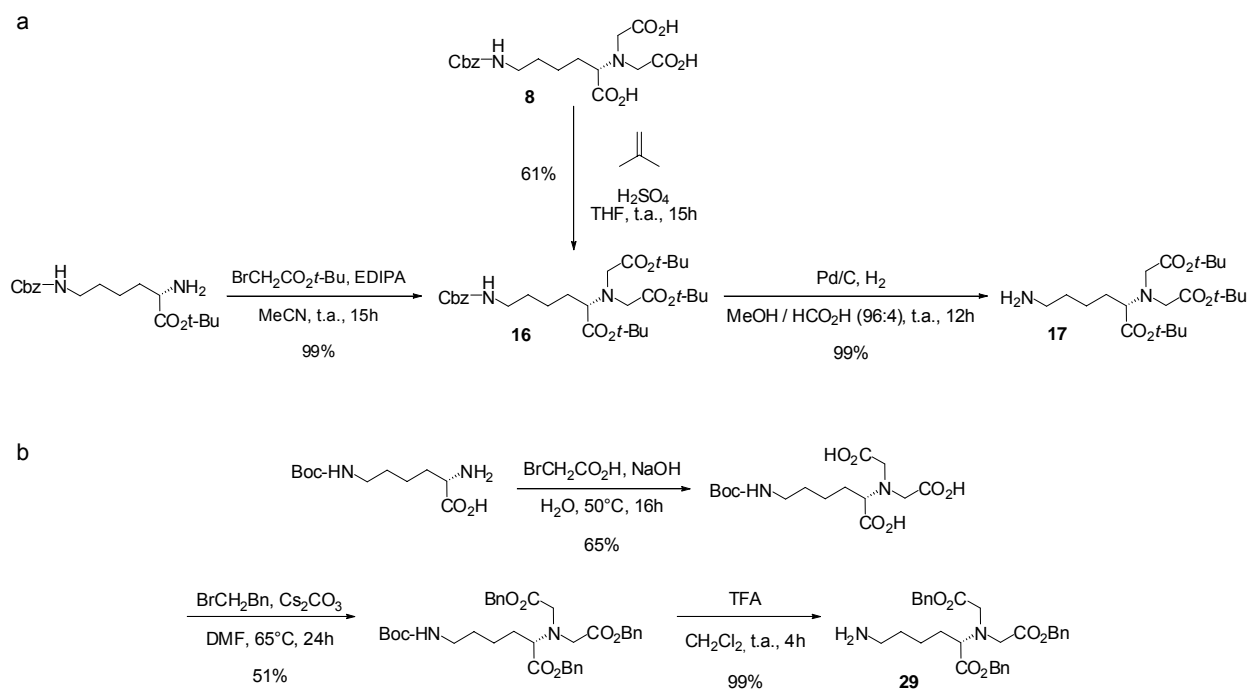


Schéma 46

Schéma de synthèse de deux têtes NTA protégées, **17** et **29**, à partir de dérivés de la L-lysine.

Les essais de couplage sur le diacide **28** (Schéma 47) sont résumés dans le Tableau 3 (le schéma détaillant l'ensemble des essais réalisés est donné en Annexe 3).

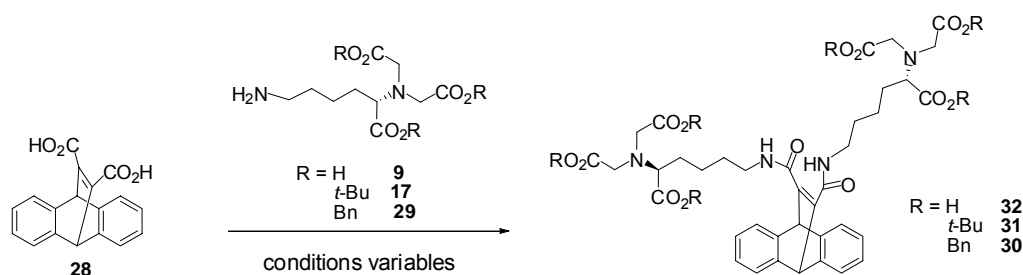


Schéma 47

Essais de couplage effectués sur le diacide **28** avec les dérivés NTA **9**, **17** et **29**. Les résultats correspondants sont résumés dans le Tableau 3.

Les essais de préactivation du diacide **28**, soit sous forme de chlorure d'acyle, soit sous forme d'un ester d'hydroxysuccinimide, suivis du couplage direct sur le dérivé NTA triacide **9** n'ont pas conduit au produit attendu (entrées 1 et 2 du Tableau 3). De nombreux agents de couplage ont également été testés (Schéma 48). En utilisant le réactif BOP, le rendement de bis-couplage avec le dérivé NTA **17** s'est avéré meilleur qu'avec le fragment NTA **29** (entrées 3 et 4). Il est possible que des interactions de π -stacking intermoléculaires entre le dérivé NTA **29** et le diacide **28** défavorisent la réaction de couplage. C'est donc la tête NTA **17** qui a été privilégiée pour les essais suivants. Par ailleurs, les diacides de départ **28** mais aussi **23** étant relativement peu solubles dans le dichlorométhane, ce solvant a été remplacé par le 1,4-dioxanne. Sur le

diacide-modèle **28**, le BOP, le HATU, le couple HOBt / EDC et le T3P ont donné les résultats les plus encourageants (entrées 5 à 11, rendements estimés par CCM).

Essai	Dérivé NTA	Agent ou conditions de couplage	Solvant	Rendement
1	9	préactivation au (COCl) ₂	CH ₂ Cl ₂	nul
2	9	préactivation au NHS	tétrahydrofuranne	nul
3	29	BOP	CH ₂ Cl ₂	56 %
4	17	BOP	CH ₂ Cl ₂	89 %
5 ^a	17	BOP	1,4-dioxanne	~ 60 % ^a
6 ^a	17	HBTU	1,4-dioxanne	~ 40 % ^a
7 ^a	17	TBTU	1,4-dioxanne	~ 40 % ^a
8 ^a	17	HATU	1,4-dioxanne	~ 60 % ^a
9 ^a	17	HOBt, EDC	1,4-dioxanne	~ 60 % ^a
10 ^a	17	HOBt, EDC	1,4-dioxanne / benzène	~ 60 % ^a
11 ^a	17	T3P	1,4-dioxanne	~ 80 % ^{a,b}

Tableau 3

Essais de couplage avec les dérivés NTA **9**, **17** et **29** sur le diacide modèle **28** (Schéma 47).

a) Produits non isolés. Les rendements ont été estimés d'après les CCM. b) Sur CCM, le T3P conduit à moins de sous-produits que les autres agents de couplage.

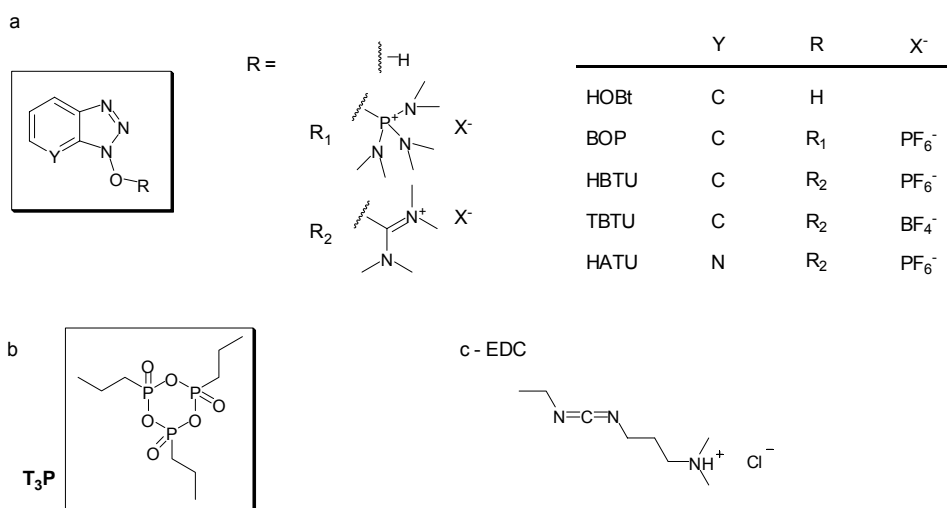


Schéma 48

Les agents de couplage testés pour l'introduction des fragments NTA : les benzotriazoles et dérivés (a), le HOBt ayant été utilisé avec l'EDC (c), et un anhydride phosphonique (b).

A partir de ces observations, l'étude du couplage du dérivé NTA **17** avec les diacides chiraux **23** (Schéma 45) a été entreprise (Tableau 4). Toujours par souci d'économiser les molécules chirales énantiomériquement pures, les essais ont été réalisés sur le mélange racémique des

diacides (\pm)-**23**, préparé par saponification du diester racémique (\pm)-**21** en présence d'hydroxyde de lithium dans l'éthanol à reflux (Schéma 40).

Malheureusement, aucun des agents de couplage de type benzotriazole n'a fonctionné (entrées 1 à 4 du Tableau 4). Seul l'agent de couplage de type anhydride phosphonique cyclique (T3P) a permis de détecter la présence du mono-amide par spectrométrie de masse (entrée 5). La faible réactivité du composé **23** par rapport au substrat modèle **28** ne peut pas s'expliquer par une gêne stérique. En revanche, les anthracènes du composé **23** pourraient s'agréger par π -stacking et rendre le motif diacide moins accessible. Ceci expliquerait pourquoi le T3P, qui est connu pour être efficace sur des substrats encombrés,¹²⁰ aurait fonctionné au moins partiellement. L'ajout de benzène en co-solvant, pour dissocier les molécules **23** par compétition d'interactions de π -stacking, a permis d'obtenir le diamide voulu **24** en quantité raisonnable (entrée 6, essai non optimisé), ce qui conforte notre hypothèse.

Essai	Agent de couplage	Solvant	Rendement
1	BOP	1,4-dioxanne	nul
2	HOBt, EDC	1,4-dioxanne	nul
3	HOBt, EDC	1,4-dioxanne / benzène	nul
4	HOBt, EDC	DMF	nul
5	T3P	1,4-dioxanne	mono-adduit (traces) ^a
6 ^b	T3P ^b	1,4-dioxanne / benzène	41 % ^b

Tableau 4

Essais de couplage du diacide racémique (\pm)-**23** avec le dérivé NTA **17**. a) Observées par HPLC couplée à un spectromètre de masse. b) Produit isolé, essai non optimisé, réalisé avec 8 équivalents de T3P.

Ces conditions (entrée 6, Tableau 4) ont été optimisées sur les deux diacides énantiomériquement purs **23** et ont permis d'obtenir les diamides **24** correspondants (Schéma 49).

¹²⁰ Le T3P agit aussi plus lentement que les benzotriazoles : Klose, J. ; Bienert, M. ; Mollenkopf, C. ; Wehle, D. ; Zhang, C.-w. ; Carpino, L. A. et Henklein, P. *Chemical Communications* **1999**, 1847-1848.

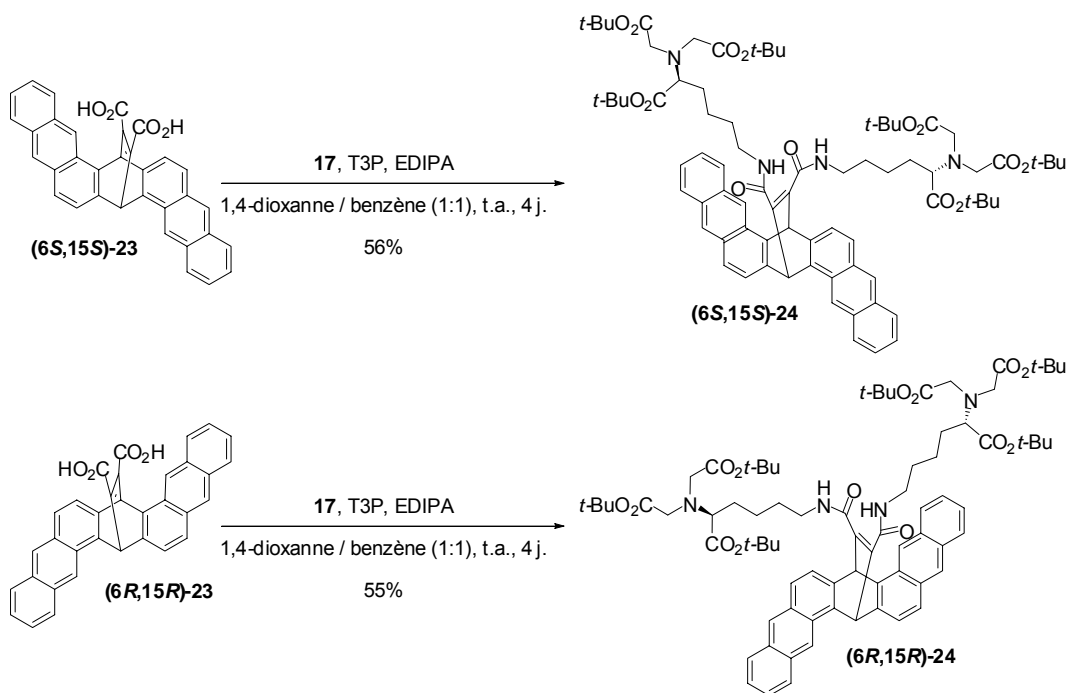


Schéma 49
Couplage optimisé des diacides chiraux **23** avec la tête NTA **17**.

Les naphto[2,3-*c*]pentaphènes pontés **24** ont été caractérisés par RMN, par spectrométrie de masse à haute résolution et par dichroïsme circulaire (Figure 21). Comme attendu, les courbes sont de signe opposé. Toutefois, à concentrations identiques, il n'y a pas de symétrie parfaite entre celles-ci par rapport à l'axe des abscisses. Le fait que les composés soient diastéréoisomères (la L-lysine possède un centre asymétrique) et non énantiomères peut expliquer ce résultat.

Par ailleurs, il est connu que la configuration absolue des naphto[2,3-*c*]pentaphènes pontés peut être reliée à leur spectre de dichroïsme circulaire.¹²¹ Ainsi grâce aux spectres de la Figure 21, nous pouvons déterminer qu'elle est la configuration absolue de nos échantillons.

¹²¹ Harada, N. ; Takuma, Y. et Uda, H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 5408-9.

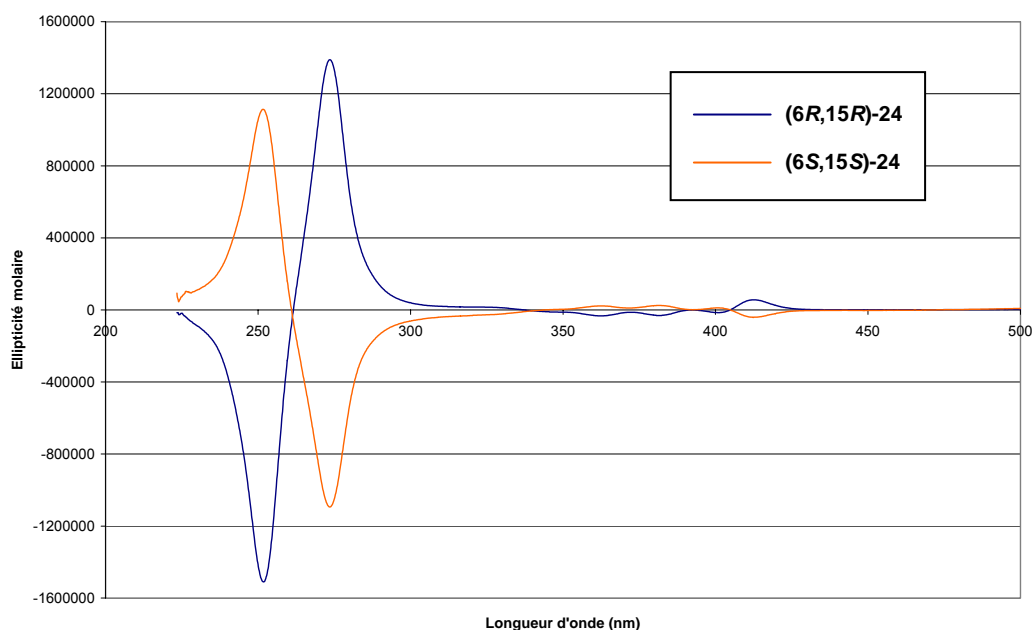


Figure 21
Spectres de dichroïsme circulaire des composés **(6R,15R)-24** et **(6S,15S)-24** dans le chloroforme.

Déprotection des fonctions acides des composés **24**

Le fait de pouvoir hydrolyser les esters tertibutyliques en condition acide est un avantage non négligeable. Nous avons en effet observé sur le substrat modèle perbenzylé **30** (Schéma 47) que le traitement avec une base minérale (hydroxydes de lithium, sodium ou potassium) pouvait conduire à une réaction de rétro-Diels-Alder (mise en évidence par la formation d'antracène). Ici, les six esters des composés **24** ont été clivés dans l'acide trifluoroacétique (Schéma 50). Cette déprotection a fait l'objet d'un suivi par HPLC en phase inverse : une aliquote du milieu réactionnel était régulièrement analysée en suivant un gradient d'acétonitrile dans une solution aqueuse d'acétate d'ammonium (50mM ; pH = 6,8). De nombreux pics correspondant aux mono-, di-, etc. acides apparaissaient et variaient d'intensité à chaque analyse, pour au final, lorsque la déprotection était achevée, ne donner plus qu'un pic avec un temps de rétention plus court. Il a fallu environ 30 heures à chacun des deux diastéréoisomères pour être complètement déprotégé.

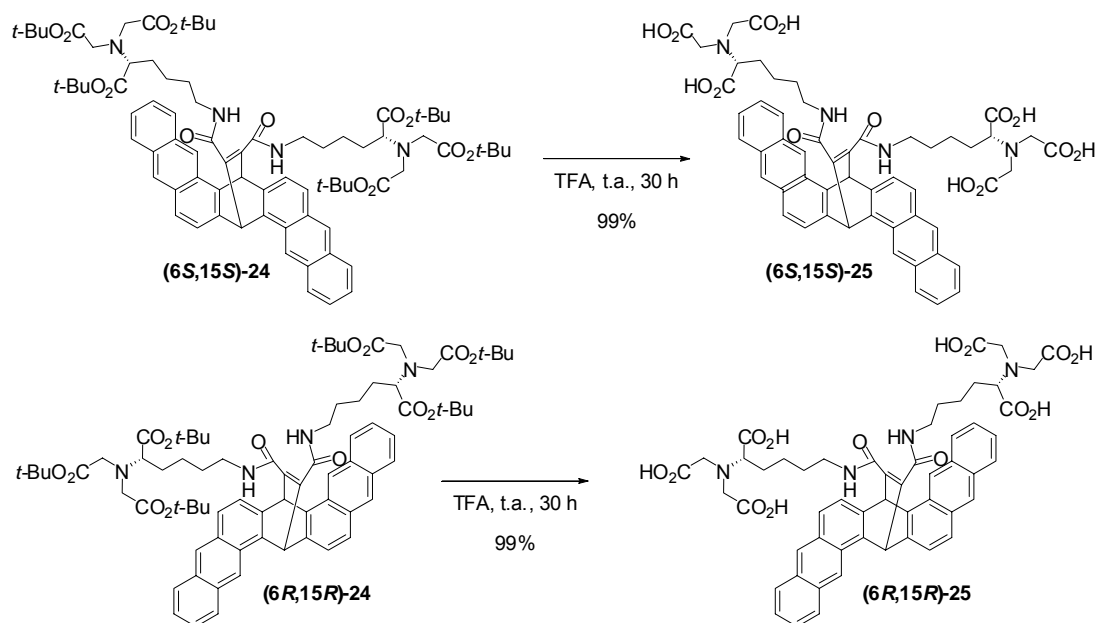


Schéma 50

Déprotection des acides à l'aide d'acide trifluoroacétique. Les mêmes conditions ont donné le même résultat avec l'hexaester diastéréoisomère **(6S,15S)-24**.

Les deux diastéréoisomères **(6R,15R)-25** et **(6S,15S)-25** ont été caractérisés par RMN, spectrométrie de masse (les produits déprotonnés ont été observés en mode négatif sur des appareils MALDI-TOF et ESI-TOF) et dichroïsme circulaire (Annexe 4).

IV. Conclusion

Les quatre tensioactifs imaginés pour la séparation sélective des nanotubes de carbone en fonction de leur hélicité ont pu être synthétisés (Schéma 51). Les synthèses des tensioactifs **7** et **15** ont été améliorées pour conduire, avec de meilleurs rendements globaux, à des produits parfaitement purs. De plus, une étape a été gagnée dans la synthèse du pentacène **7**.

Les deux tensioactifs chiraux de type dianthracénique (**6R,15R**)-**25** et (**6S,15S**)-**25** ont été synthétisés et la structure aromatique de ces tensioactifs (naphto[2,3-c]pentaphène ponté) a été corroborée par dichroïsme circulaire.

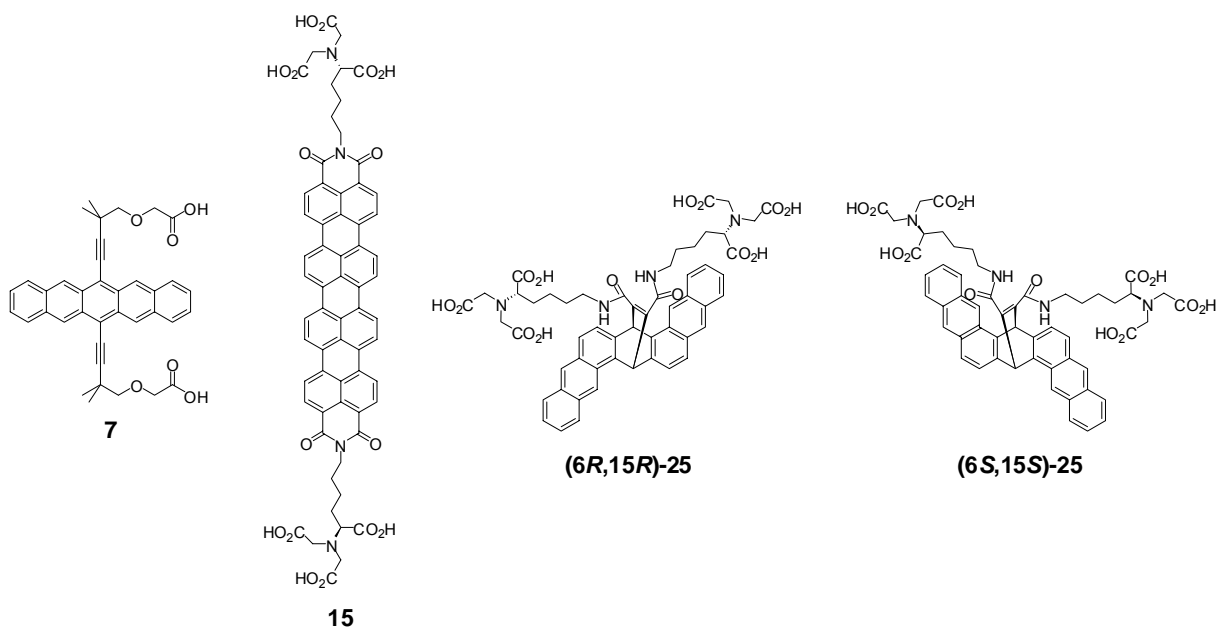


Schéma 51

Récapitulatif des quatre tensioactifs à corps aromatiques synthétisés pour les séparations sélectives de SWNTs.

Avec ces tensioactifs à notre disposition, des essais de séparation des SWNTs ont été effectués.

Chapitre 3

Séparation Sélective des Nanotubes de Carbone Monofeuillets

Dans ce chapitre, nous reviendrons en détail sur les méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées : la photoluminescence, la spectroscopie Raman et le dichroïsme circulaire. Dans une deuxième partie, une étude préliminaire sur l'utilisation du tensioactif pentacénique pour la mise en suspension de SWNTs produits par arc électrique sera exposée. Des analyses microcalorimétriques ont ainsi révélé la propension du tensioactif pentacénique à casser les fagots de SWNTs "arc électrique" sous l'effet des ultrasons, permettant ainsi l'accès à des suspensions fines de ces nanotubes. Dans les parties suivantes seront présentés nos résultats concernant l'utilisation des tensioactifs synthétisés pour la séparation sélective de SWNTs HiPco selon leur hélicité.

I. Analyse des SWNTs : méthodes spectroscopiques

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les méthodes d'analyse spectrophotométriques présentent l'intérêt de sonder la totalité de l'échantillon, dans la mesure où celui-ci est homogène. C'est pour cette raison que la photoluminescence et la spectroscopie Raman résonnant ont été choisies afin de mettre en évidence les éventuelles séparations sélectives réalisées avec les tensioactifs synthétisés. De plus, la technique de dichroïsme circulaire devrait permettre de mettre en évidence l'hélicité gauche ou droite de SWNTs énantiomères ; cette dernière est par conséquent adéquate pour l'étude des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux.

I.1. Spectroscopie de Photoluminescence

Les informations données dans le Chapitre 1 sont développées ici.

La photoluminescence correspond à la détection de la fluorescence des SWNTs.¹²² Cette méthode ne sonde que les SWNTs semi-conducteurs (s/c-SWNTs), lesquels présentent un diagramme de densités d'états électroniques comme celui schématisé dans la Figure 22a.¹²³ Sur cette figure, les pics de van Hove (aussi appelés singularités de van Hove) des bandes de valence (v) et de conduction (c) mettent en évidence les transitions électroniques S11 et S22. L'absorption d'un photon d'énergie S22 est suivie de l'émission d'un photon d'énergie S11. Les valeurs des énergies S11 et S22 sont caractéristiques de chaque type (n,m) de s/c-SWNT.

Les s/c-SWNTs HiPco sont excités grâce à des photons de longueurs d'onde du visible (S22), et les photons émis ont des longueurs d'onde dans le proche infrarouge (S11). Ainsi, en mesurant l'intensité d'émission (entre 810 et 1550 nm) en fonction des longueurs d'onde d'excitation (entre 300 et 930 nm), une "carte" en trois dimensions peut être reconstituée.¹²³ Sur cette carte présentée Figure 22b, trente-trois *maxima* sont entourés par un ovale blanc. Ils correspondent aux émissions d'énergie S11 pour une excitation d'énergie S22. Chaque *maximum* de cette région de la carte correspond à un s/c-SWNT caractérisé par ses indices (n,m).

¹²² O'Connell, M. J. ; Bachilo, S. M. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Boul, P. J. ; Noon, W. H. et Kittrell, C. *Science* **2002**, *297*, 593-6.

¹²³ Bachilo, S. M. ; Strano, M. S. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. et Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361-2366.

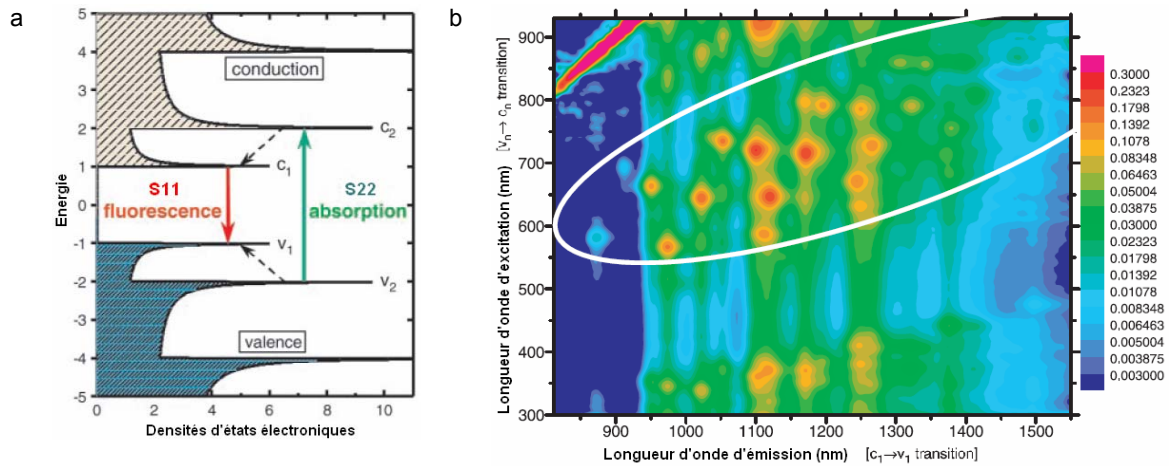


Figure 22¹²³

a) Schéma représentant les densités d'états électroniques d'un s/c-SWNT. Les flèches pleines mettent en évidence les transitions électroniques d'excitation et d'émission mises en jeu lors du phénomène de fluorescence. Les flèches pointillées indiquent les relaxations non radiatives avant émission. b) Carte représentant l'intensité de photoluminescence en fonction des longueurs d'onde d'excitation et d'émission d'un échantillon de SWNTs HiPco en suspension à l'aide de SDS dans de l'eau deutérée. Les *maxima* entourés par l'ovale blanc correspondent aux émissions $c_1 \rightarrow v_1$ (fréquence d'excitation : v_{11}) pour l'excitation $v_2 \rightarrow c_2$ (fréquence d'excitation : v_{22}).

Il est possible d'attribuer les *maxima* de l'ovale blanc sur la carte de la Figure 22b aux indices (n,m) des s/c-SWNTs. Pour cela, à partir des données expérimentales de cette carte, le diagramme représentant le rapport des fréquences v_{22} / v_{11} est tracé en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 23a). Celui-ci présente de fortes similitudes avec celui de la Figure 23b qui résulte de calculs *ab initio*.

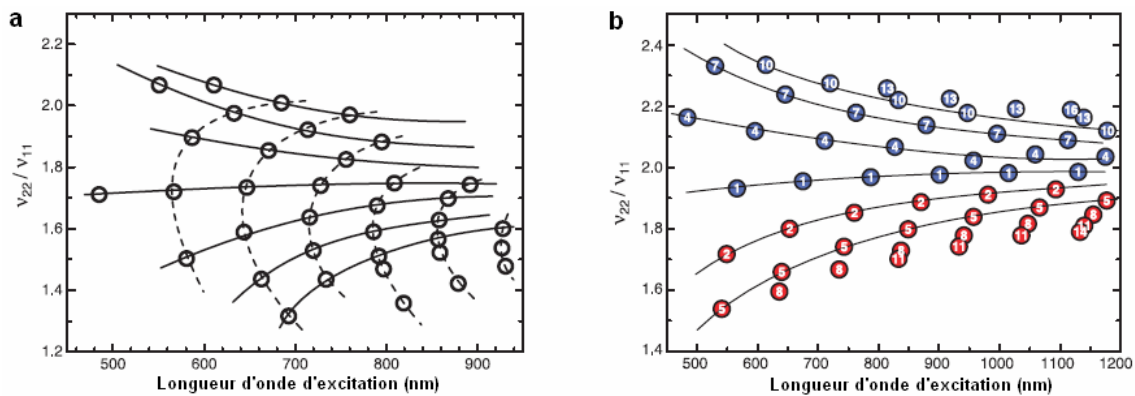


Figure 23¹²³

a) Rapports mesurés (pour les *maxima* de l'ovale blanc de la Figure 22a) des fréquences d'excitation v_{22} / v_{11} en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les lignes pleines et pointillées mettent en évidence le réseau qui se dessine. b) Rapports calculés des fréquences d'excitation v_{22} / v_{11} en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces valeurs ont été obtenues à partir d'un modèle étendu de liaisons fortes appliqué à la structure électronique des SWNTs. Le nombre au sein de chaque disque correspond à la différence n-m (les indices (n,m) ne sont pas reportés) et les lignes joignent les familles de valeurs n-m égales. Les disques bleus et rouges indiquent les SWNTs tels que $(n-m) \bmod 3$ est respectivement égal à 1 ou 2.

La prise en compte d'un facteur de déviation permet de faire coïncider la prédiction théorique de la Figure 23b avec les résultats expérimentaux de la Figure 22a, et ainsi d'attribuer les indices (n,m) des s/c-SWNTs aux *maxima* observés.

Selon l'environnement des SWNTs (notamment la présence de tensioactifs), les valeurs observées pour les longueurs d'onde correspondant aux transitions $c_1 \rightarrow v_1$ et $v_2 \rightarrow c_2$ peuvent varier sensiblement. Cependant, l'allure des cartes de photoluminescence est conservée, à un facteur de déviation près, et les familles de SWNTs représentées par les lignes pleines et pointillées sur la Figure 23a sont souvent clairement identifiées, ce qui permet une attribution des *maxima* de façon certaine.

Déduire la proportion de chacun des tubes (n,m) dans l'échantillon analysé à partir d'une carte de photoluminescence n'est pas une chose aisée¹²⁴ puisque le rendement quantique varie d'un tube à l'autre (Chapitre 1). Par contre, les proportions relatives des tubes peuvent être comparées d'un échantillon à l'autre par comparaison des cartes entre elles (Voir § III.2 ci-dessous).

Rappelons (Chapitre 1) que, pour obtenir des spectres bien résolus, les nanotubes doivent être isolés ou en fagots fins, et en milieu basique. Rappelons aussi que les SWNTs de petits diamètres sont les plus faciles à étudier. Ainsi, pour utiliser facilement cette technique, il a été choisi de travailler avec des nanotubes HiPco.

Quand bien même seuls les SWNTs semi-conducteurs sont sondés, il s'agit d'une méthode puissante pour obtenir des informations sur les populations de SWNTs. Les spectres de photoluminescence présentés dans cette thèse ont été réalisés par Sergei Lebedkin, du groupe du Professeur Manfred Kappes à l'*Institute for Nanotechnology* de Karlsruhe, en Allemagne.

1.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman présentés dans cette thèse ont été réalisés par Jean-Louis Sauvajol et Thierry Michel du Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, à Montpellier. En spectroscopie Raman, l'analyse des modes de vibration radiale (RBM, entre 150 et 350 cm^{-1}) permet de caractériser la composition en SWNTs (n,m) d'un mélange. Les modes de vibration tangentielle (bande G, entre 1400 et 1700 cm^{-1}) apportent en théorie des informations redondantes par rapport à celles provenant des RBM ; ils permettent cependant de corroborer ces dernières. Enfin, l'augmentation relative de la bande D (vers 1350 cm^{-1}) par rapport à la bande G montre l'augmentation du nombre de défauts sur les parois des tubes.

¹²⁴ Luo, Z. ; Pfeifferle, L. D. ; Haller, G. L. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15511-15516.

Les diagrammes de Kataura¹²⁵ permettent d'attribuer les bandes RBM observées sur les spectres Raman aux SWNTs en fonction de leurs indices (n,m). Sur la Figure 24 sont rassemblées dans un diagramme de Kataura modifié les informations collectées par différentes études.^{126,127} Par souci de clarté, les indices (n,m) ne sont pas représentés, mais à chaque marque sur le diagramme correspond un SWNT (n,m). Le nuage de points M11 correspond aux SWNTs métalliques (mét-SWNTs) et les nuages S22 et S33 sont liés aux effets Raman pour les transitions $\nu_2 \rightarrow c_2$ et $\nu_3 \rightarrow c_3$ des s/c-SWNTs.

Les spectres Raman sont enregistrés à une énergie d'excitation fixe. Ainsi, une ligne horizontale tracée sur le diagramme de Kataura de telle sorte que cette-ci coupe l'axe des ordonnées à l'énergie d'excitation utilisée permet de prévoir quels SWNTs seront excités et donc sondés dans l'échantillon.

Pour observer les effets Raman, la source de lumière monochromatique focalisée est souvent un laser ; dans la suite de cette étude, trois lasers différents ont été utilisés : deux d'entre eux à longueur d'onde unique sont réglés à 514,5 et 647,1 nm (2,41 et 1,92 eV, respectivement), le troisième permet de faire varier la longueur d'onde entre 572 et 621 nm (2,00 à 2,17 eV).

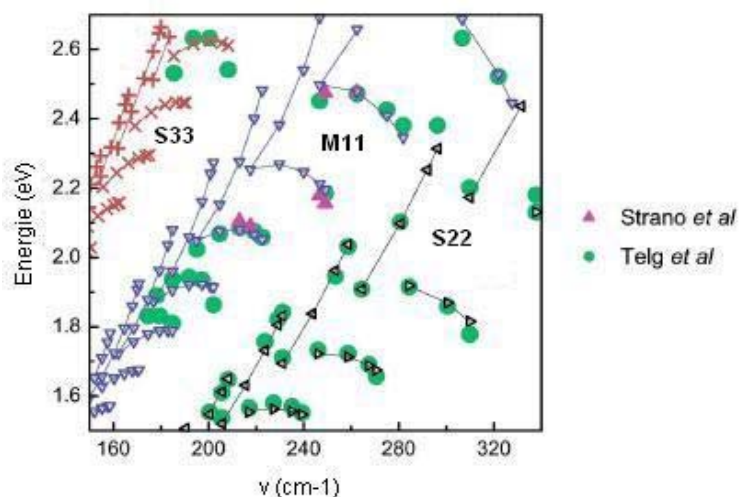


Figure 24^{126,127}

Diagramme de Kataura modifié pour l'attribution des RBM. Chaque SWNT (n,m) est représenté par un point (les indices (n,m) ne sont pas reportés sur la carte).

Sur le spectre Raman de la Figure 25a, obtenu par une excitation laser à 514,5 nm (2,41 eV), les SWNTs HiPco résonnent de la manière suivante (d'après le diagramme de Kataura modifié de la Figure 24) : les SWNTs semi-conducteurs de gros diamètres vers 190 cm^{-1} (S33) et les SWNTs métalliques de petits diamètres, entre 240 et 260 cm^{-1} (M11). De la même manière, avec une

¹²⁵ Kataura, H. ; Kumazawa, Y. ; Maniwa, Y. ; Umez, I. ; Suzuki, S. ; Ohtsuka, Y. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555-2558.

¹²⁶ Wiltshire, J. G. ; Li, L.-J. ; Herz, L. M. ; Nicholas, R. J. ; Glerup, M. ; Sauvajol, J.-L. et Khlobystov, A. N. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *72*, 205431/1-205431/6.

¹²⁷ Strano, M. S. ; Doorn, S. K. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1091-1096. Telg, H. ; Maultzsch, J. ; Reich, S. ; Hennrich, F. et Thomsen, C. *Phys Rev Lett FIELD Full Journal Title:Physical review letters* **2004**, *93*, 177401.

excitation à 647,1 nm (1,92 eV), les SWNTs métalliques de gros diamètres résonnent vers 200 cm^{-1} (M11) et les SWNTs semi-conducteurs de petits diamètres autour de 250 et 310 cm^{-1} (S22) (Figure 25b). De manière générale, les SWNTs de gros diamètres résonnent à des fréquences plus faibles que les SWNTs de petits diamètres.

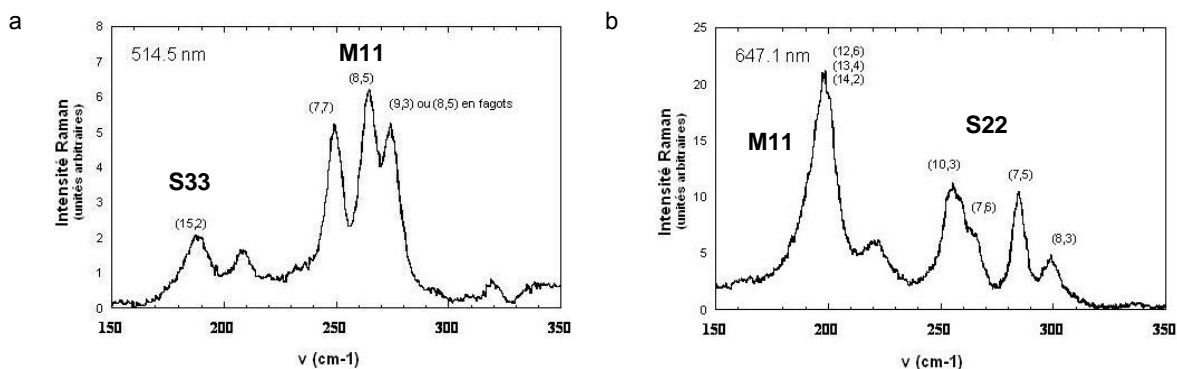


Figure 25
Spectres Raman des RBM pour des excitations à 514,5 nm (a) et 647,1 nm (b).

Les coefficients de résonance Raman varient selon les indices (n,m) des SWNTs. Ainsi, tout comme en photoluminescence, une détermination quantitative de la population en tubes (n,m) d'un échantillon est compliquée et doit faire appel à des modèles calculatoires. Par contre, les proportions relatives des tubes d'un échantillon à l'autre peuvent être comparées. Nous utiliserons ce procédé pour comparer nos échantillons de SWNTs avant et après sélection.

La spectroscopie Raman peut permettre de confirmer les données expérimentales obtenues en photoluminescence puisque certains s/c-SWNTs sont conjointement observables par ces deux techniques. D'autre part, les spectres Raman apportent des informations supplémentaires concernant les mét-SWNTs.

1.3. Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire (DC) a été utilisé plus tôt dans ce mémoire pour la caractérisation des tensioactifs chiraux **25** ainsi que des intermédiaires **24** (Chapitre 2). Cette technique est plus généralement utilisée en biologie et en biochimie pour l'étude des protéines. Elle est sensible à toute structure hélicoïdale et se traduit par un signal appelé "effet Cotton" au niveau des *maxima* d'absorption de la molécule étudiée (Figure 26a). Les effets Cotton se caractérisent sur le spectre de DC par des *minima* et des *maxima*. Par exemple, un oligonucléotide d'ADN mono brin composé de vingt unités de guanine et de thymine (d(GT)₂₀) présente un *maximum* d'absorption vers 270 nm qui se traduit, sur le spectre de DC, par un effet Cotton positif à la même longueur d'onde (Figure 26).

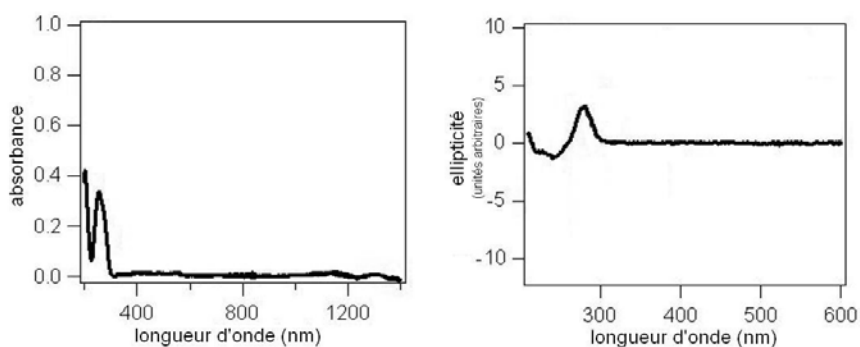


Figure 26¹²⁹

Spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire d'ADN mono brin synthétique d(GT)₂₀.

On peut donc s'attendre à ce que des SWNTs chiraux et énantiomères l'un de l'autre présentent des effets Cotton opposés sur des spectres de DC, comme cela a été prédit par des calculs *ab initio*.¹²⁸ A l'inverse, un mélange racémique de SWNTs ne devrait pas présenter de signal sur un spectre de DC.

A notre connaissance, des signaux de DC n'ont jamais été mesurés expérimentalement sur des échantillons de SWNTs. Ceci est dû au fait qu'il n'existe pas de méthodes pour séparer les SWNTs gauche des SWNTs droit.

En revanche, des signaux de DC *induits* ont pu être mesurés à partir d'échantillons de SWNTs racémiques.¹²⁹ En effet, il a été montré qu'un mélange racémique de SWNTs présentait des effets Cotton, lorsque ces SWNTs étaient enrobés d'ADN (Figure 27). Étant donné que les signaux apparaissent vers 470 et 1000 nm, ces effets Cotton ne peuvent pas être attribués à l'ADN (qui n'absorbe qu'à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm) ; ils sont donc liés à l'hélicité des SWNTs. Comme attendu, après que l'ADN a été retiré de ce même mélange de SWNTs, aucun signal n'était visible sur le spectre de DC, puisque l'on retrouve le mélange racémique. Le signal de dichroïsme circulaire des SWNTs était donc bien *induit* par l'ADN, qui a permis d'augmenter le signal de DC des tubes d'une certaine hélicité par rapport aux tubes d'hélicité inverse.

¹²⁸ Tasaki, S. ; Maekawa, K. et Yamabe, T. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *57*, 9301-9318. Bozovic, I. ; Bozovic, N. et Damnjanovic, M. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 6971-6974. Ivchenko, E. L. et Spivak, B. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *66*, 155404/1-155404/9. Samsonidze, G. G. ; Gruneis, A. ; Saito, R. ; Jorio, A. ; Souza Filho, A. G. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2004**, *69*, 205402/1-205402/11. Sanchez-Castillo, A. ; Roman-Velazquez, C. E. et Noguez, C. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *73*, 045401/1-045401/7.

¹²⁹ Dukovic, G. ; Balaz, M. ; Doak, P. ; Berova, N. D. ; Zheng, M. ; McLean, R. S. et Brus, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9004-9005.

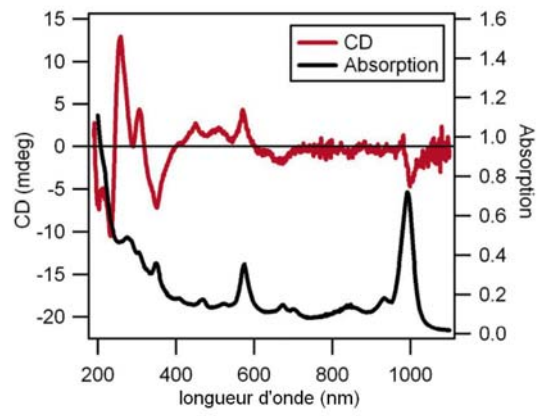


Figure 27
Spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire de SWNTs
enrobés d'ADN synthétique d(GT)₂₀.¹²⁹

II. Etude préliminaire : obtention de suspensions fines de SWNTs "arc électrique"

Avant d'envisager une séparation sélective des nanotubes, il faut vérifier que les tensioactifs synthétisés permettent d'obtenir des suspensions fines de SWNTs, sans que le procédé ne détériore la structure des nanotubes. En effet, les nanotubes de carbone monofeuillets sont initialement organisés en fagots, qui sont énergétiquement très stables du fait de l'importance de la surface d'interaction mise en jeu entre les tubes (Chapitre 1, Partie I). Pour trier les nanotubes, il est nécessaire de les dissocier les uns des autres (Chapitre 1, Partie II). Pour ce faire, une source d'énergie est requise et les ultrasons sont le plus communément utilisés.

II.1. Impact des ultrasons sur les nanotubes de carbone

a - Impact sur l'organisation des SWNTs

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, les ultrasons permettent d'obtenir, en présence d'un tensioactif, des suspensions fines de SWNTs. Par exemple, en milieu aqueux, il a été montré qu'un traitement aux ultrasons avec du SDS permettait de rompre au moins partiellement les fagots.^{122,130} Les SWNTs ainsi isolés sont recouverts de SDS,¹³¹ permettant en conséquence leur solubilisation dans l'eau. Il a de plus été montré au laboratoire que le SDS, présent sous forme de micelles en solution, s'arrange autour des SWNTs pour former des *bagues* perpendiculaires à l'axe des tubes (Figure 28).¹³²

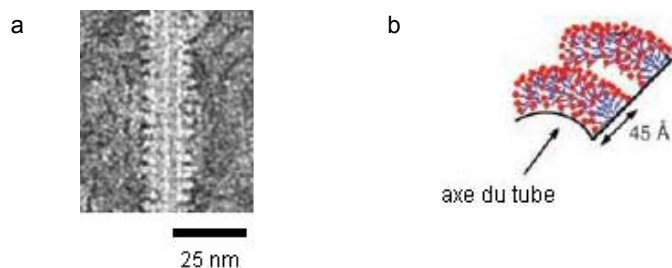


Figure 28¹³²

a) Un MWNT enrobé de bagues de SDS. Schéma représentant ces bagues de SDS (têtes hydrophiles en rouge, chaînes lipophiles en bleu).

¹³⁰ Bonard, J. M. ; Stora, T. ; Salvetat, J. P. ; Maier, F. ; Stockli, T. ; Duschl, C. ; Forro, L. ; De Heer, W. A. et Chatelain, A. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 827-831.

¹³¹ Strano, M. S. ; Moore, V. C. ; Miller, M. K. ; Allen, M. J. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2003**, *3*, 81-86.

¹³² Richard, C. ; Balavoine, F. ; Schultz, P. ; Ebbesen, T. W. et Mioskowski, C. *Science* **2003**, *300*, 775-778.

b - Impact sur la structure carbonée des SWNTs

En milieu fortement acide, les ultrasons¹³³ dissolvent les particules de catalyseur métallique qui contaminent les SWNTs.¹³⁴ Cette purification est inévitablement accompagnée d'une altération au moins partielle des parois des SWNTs et, par conséquent, d'une altération des propriétés électroniques de ces derniers.

En revanche, il semblerait que l'irradiation aux ultrasons en présence de SDS, suivi de traitements contrôlés, oxydatif (O₂) puis acide (HCl), ne toucherait pas à la structure des SWNTs.¹³⁵ Les spectres Raman sont en effet très proches avant et après traitement (Figure 29).

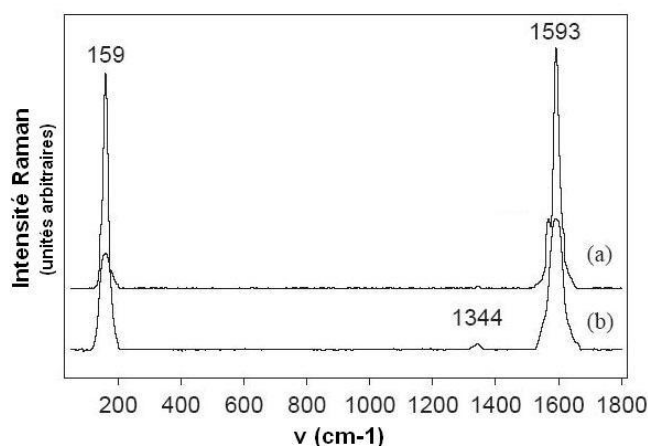


Figure 29¹³⁵

Spectres Raman (avec une excitation à 1064 nm) de SWNTs produits par la méthode de l'arc électrique avant (a) et après traitement¹³⁵ (b).

Par ailleurs, Stéphane Rickling avait montré, au laboratoire, que les ultrasons de forte puissance (600 W), délivrés à l'aide d'une sonde, cassent les SWNTs, probablement au niveau des défauts,^{134,136} permettant donc de les raccourcir.¹³⁷ Ainsi, des SWNTs (produits par arc électrique) enrobés de tensioactifs lipidiques, dont les tailles initiales atteignent un micromètre pour la plupart, présentent, après 4 heures d'irradiation aux ultrasons, une longueur moyenne de 100 nm (d'après des photos prises au MET).¹³⁷ La prolongation de l'irradiation ne permettait pas de raccourcir davantage les SWNTs.¹³⁷ La présence de défauts après traitement n'a pas été vérifiée.

¹³³ Suslick, K. S. ; Didenko, Y. ; Fang, M. M. ; Hyeon, T. ; Kolbeck, K. J. ; McNamara, W. B., III ; Mdleleni, M. M. et Wong, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, 357, 335-353.

¹³⁴ Ebbesen, T. W. ; Ajayan, P. M. ; Hiura, H. et Tanigaki, K. *Nature* **1994**, 367, 519-519.

¹³⁵ Li, J. et Zhang, Y. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2005**, 28, 309-312.

¹³⁶ Liu, J. ; Rinzler, A. G. ; Dai, H. ; Hafner, J. H. ; Bradley, R. K. ; Boul, P. J. ; Lu, A. ; Iverson, T. ; Shelimov, K. ; Huffman, C. B. ; Rodriguez-Macias, F. ; Shon, Y.-S. ; Lee, T. R. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Science* **1998**, 280, 1253-1256.

¹³⁷ Rickling, S. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

Une étude similaire sur des SWNTs HiPco montre que des ultrasons prolongés (10 h), délivrés également avec une sonde, mais de faible puissance (3 W), permettent également de couper les SWNTs.¹³⁸

En tout état de cause, il n'est pas prouvé à l'heure actuelle que l'irradiation aux ultrasons de faible comme de forte puissance endommage les parois des SWNTs, sauf en milieu fortement acide.

II.2. Etude par microcalorimétrie de la mise en suspension à l'aide du tensioactif pentacénique

Dans ce paragraphe est étudiée par microcalorimétrie l'utilisation du tensioactif pentacénique pour séparer les lianes et les fagots de SWNTs "arc électrique" sous ultrasons de faible puissance (80 W dans un bain de lavage aux ultrasons).

La microcalorimétrie a été très peu employée dans le domaine des nanotubes de carbone. Seul un article récent se sert d'un microcalorimètre utilisant des flux de gaz pour évaluer l'augmentation de la rigidité d'un polymère lorsque celui-ci est dopé avec des MWNTs.¹³⁹ Au laboratoire, Carla Greco avait initié l'utilisation de cette technique en titrage isotherme pour l'étude de solutions de nanotubes.¹⁴⁰

Les courbes présentées ci-dessous ont également été enregistrées à l'aide d'un microcalorimètre à titrage isotherme conçu pour des solutions (Partie Expérimentale). Les tracés représentent la puissance apportée ou prise au système étudié pour qu'il reste à température constante, lors de l'ajout régulier d'un ligand (Schéma 52). Si l'addition du ligand est endothermique, l'appareil doit réchauffer le système (la solution) et fournir de l'énergie, d'où les pics positifs sur l'enregistrement. De la même manière, les pics négatifs sont liés à des effets exothermiques lors de l'ajout du ligand. L'énergie échangée correspond à l'aire sous les pics.

¹³⁸ Heller, D. A. ; Mayrhofer, R. M. ; Baik, S. ; Grinkova, Y. V. ; Usrey, M. L. et Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14567-14573.

¹³⁹ Rivin, D. et Suzin, Y. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 1821-1834.

¹⁴⁰ Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

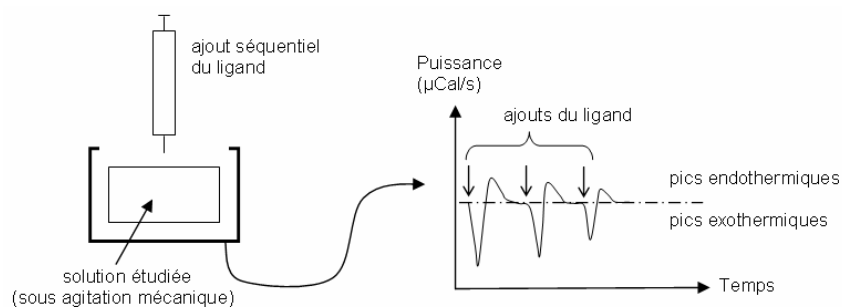


Schéma 52

Schéma représentant le type de courbe obtenu avec le microcalorimètre à titrage isotherme.

L'ensemble des enregistrements présentés ici a été obtenu dans les conditions suivantes :

- ligand = tensioactif pentacénique **7** (Figure 30a) en solution à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du tampon Tris à pH = 8.
- 30 ajouts de $10 \mu\text{L}$ de ce ligand.
- solution étudiée = SWNTs "arc électrique" (2 mg) en suspension dans 1,5 mL de tampon Tris. Sauf pour l'expérience de "dilution" = tampon Tris.

Puisque dans l'eau, l'adsorption du pentacène sur les nanotubes de carbone est très favorable, les ajouts de ligands se traduiront par des signaux intenses sur les courbes. La microcalorimétrie permettra de caractériser la surface d'adsorption sur les SWNTs disponible au ligand. Moins les SWNTs sont organisés, plus la surface accessible est grande, et plus la quantité de ligand requise pour saturer cette surface est grande elle aussi. Cette méthode permet ainsi d'estimer le degré d'organisation des SWNTs étudiés.

Le but des expériences suivantes est donc de démontrer que sous ultrasons de faible puissance, **7** permet de dissocier les fagots de SWNTs. Pour mener le raisonnement, cinq expériences de microcalorimétrie sont présentées ; l'étude de la *dilution propre* du ligand **7** puis l'étude de quatre échantillons de SWNTs :

- SWNTs *bruts*
- SWNTs *lavés* au méthanol
- SWNTs *mis en contact* avec **7** puis lavés au méthanol
- SWNTs *traités* avec **7** sous ultrasons puis lavés au méthanol

a - Expérience de dilution du tensioactif **7**

Lorsqu'une solution du ligand **7** (à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est diluée dans du tampon Tris, un phénomène endothermique est mesuré par le microcalorimètre (Figure 30b). En effet, pour rester à température constante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), l'appareil doit, à chaque ajout, apporter de l'énergie (pics positifs).

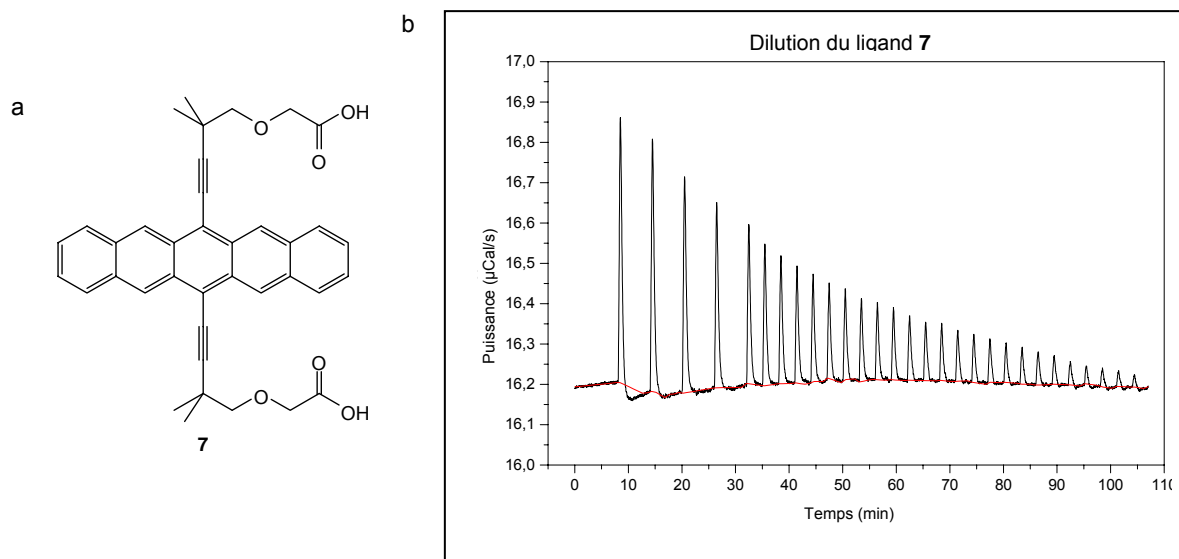


Figure 30

a) Structure du ligand pour l'étude microcalorimétrique : il s'agit du tensioactif pentacénique **7**. b) Courbe microcalorimétrique par titrage isotherme représentant la dilution endothermique du ligand **7** (volume de la cellule = 1,50 mL ; 30 ajouts de 10 μL du ligand **7** à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). A chaque ajout du tensioactif, l'appareil apporte de l'énergie au système pour que celui-ci reste à température constante.

Le tensioactif en solution concentrée présente des interactions intermoléculaires favorables, mettant sans doute en jeu du π -stacking et des liaisons hydrogène entre les acides carboxyliques ; lorsqu'il est dilué, ces interactions sont en partie cassées et la solvataion des molécules isolées demande de l'énergie (20 μCal pour les premières dilutions, soit environ 60 meV par molécule **7** ajoutée). Ces pics endothermiques (Figure 30b ; la première injection n'est pas représentative) présentent une intensité qui diminue de manière exponentielle. A partir de l'aire des pics sont calculées les "énergies de dilution" qui sont représentées sur la Figure 31 en fonction du numéro de l'injection. Le phénomène de décroissance exponentielle observé est appelé phénomène de *dilution propre* du ligand.

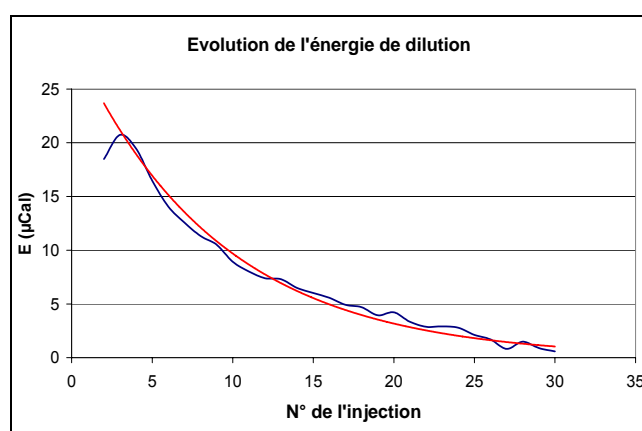


Figure 31

Diminution du phénomène endothermique de dilution du ligand **7** (courbe de tendance exponentielle en rouge).

b - Analyse de l'adsorption du tensioactif **7** sur les SWNTs

Pour l'ensemble des expériences décrites par la suite, les SWNTs "arc électrique" (2 mg) ont été préalablement dispersés faiblement dans du tampon Tris (pH = 8) grâce à une courte irradiation aux ultrasons (80 W, 1 min). Il est à noter que la durée entre deux ajouts du ligand **7** a été optimisée (50 min) pour laisser le temps au système de s'équilibrer : les pics liés au phénomène de dilution du ligand, phénomène rapide, ont par conséquent une apparence plus fine que sur la courbe de la Figure 30b. Par ailleurs, les expériences sur des durées longues impliquent souvent une dérive plus visible de la ligne de base (en rouge) ; cette dérive n'a pas été corrigée.

SWNTs *bruts*

Lorsqu'une solution aqueuse du ligand **7** est ajoutée à une suspension de SWNTs *bruts* dans du tampon Tris (pH = 8), la courbe microcalorimétrique de la Figure 32a est observée. A chaque ajout ont lieu deux phénomènes : une *évolution endothermique rapide* (la dilution du ligand, pic positif), puis une *évolution exothermique lente* (pic négatif). Ces phénomènes décroissent d'intensité à chaque ajout (Figure 32c et Figure 32d).

L'évolution exothermique (pic vers le bas) dure environ 1 heure ; elle est intense (150 μ Cal pour les premiers ajouts, soit environ 430 meV par molécule **7** ajoutée) et des oscillations autour d'une ligne moyenne (représentée par des points verts) sont observées (Figure 32b). Ces oscillations ainsi que la lenteur de l'évènement sont les signes que deux phénomènes antagonistes ont lieu. L'un, exothermique, peut être attribué aux interactions favorables de π -stacking entre le corps aromatique du tensioactif **7** et les SWNTs ; l'autre, endothermique, peut être associé à la création défavorable de surfaces libres liées à la dissociation des amas ou des fagots de nanotubes au sein d'une même *liane* (Chapitre 1). Ce phénomène de désappariement serait lent et dû à l'action du tensioactif **7**.

Après l'injection n°10, l'évolution exothermique s'amenuise (Figure 32d), et l'on n'observe plus que la dilution propre au ligand **7** (décroissance exponentielle, Figure 32c), indiquant que la surface disponible des SWNTs a été saturée par le tensioactif **7**.

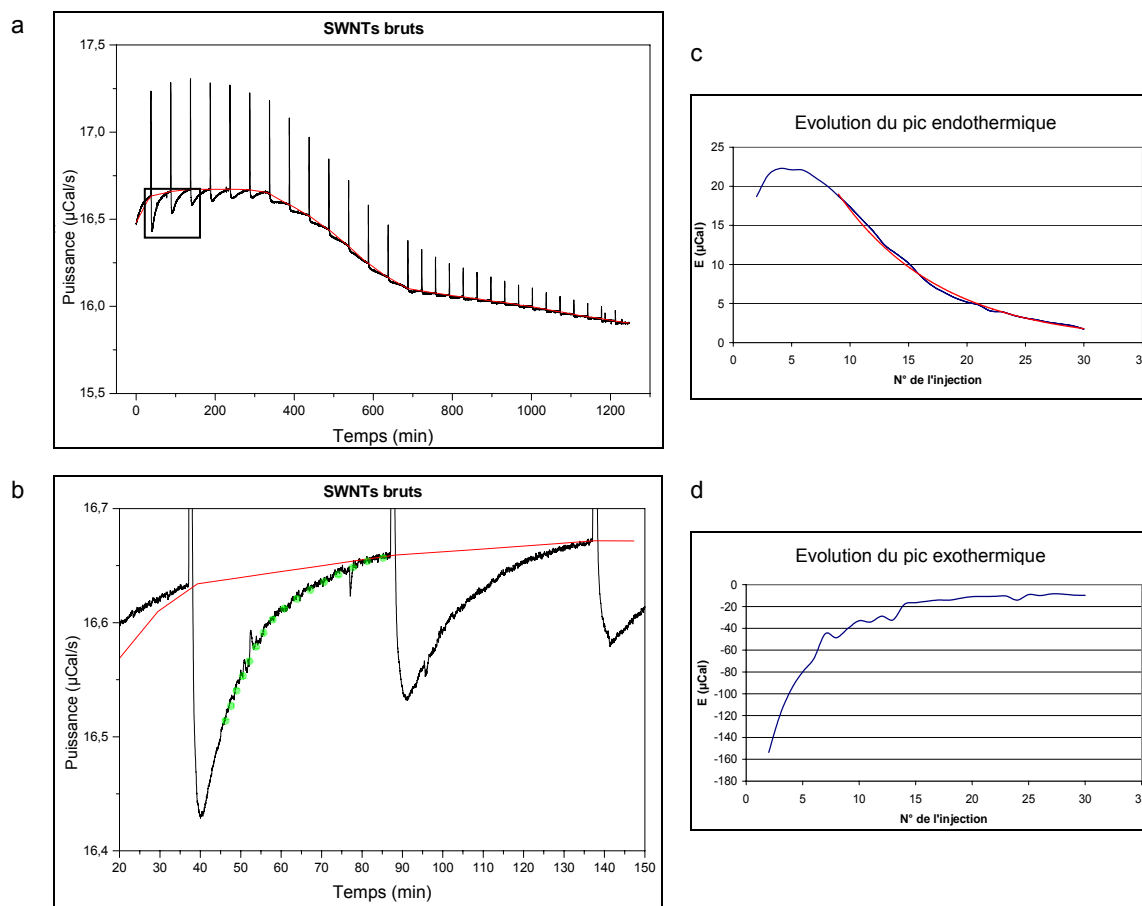


Figure 32

a) Courbe microcalorimétrique obtenue lors de l'ajout du ligand **7** sur des SWNTs bruts (volume de la cellule = 1,50 mL ; 30 ajouts de 10 μL du ligand **7** à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). b) Agrandissement de l'encart de la Figure 32a. c) Evolution du phénomène endothermique rapide (la diminution exponentielle, représentée par la courbe de tendance en rouge, a lieu plus tard que pour une dilution simple (Figure 31)). d) Evolution du phénomène exothermique lent.

SWNTs lavés sous irradiation aux ultrasons

La courbe microcalorimétrique de la Figure 33a est obtenue lorsqu'une solution aqueuse du ligand **7** dans du tampon Tris (pH = 8) est ajoutée à une suspension dans du tampon Tris de SWNTs préalablement lavés (lavage au méthanol, qui comprend des cycles d'irradiation aux ultrasons). Cette courbe est très proche de celle obtenue pour des SWNTs bruts. Cependant, l'évolution exothermique lente est plus énergétique (200 μCal pour les premières injections, soit environ 570 meV par molécule **7** ajoutée) et subsiste plus longtemps (15^{ème} injection, Figure 33d) avant de faire apparaître le régime de dilution propre du ligand **7** (Figure 33c).

Ceci peut s'expliquer par une diminution de la composante défavorable de désappariement des SWNTs entre eux ; on peut en effet estimer que la composante favorable d'adsorption du ligand **7** sur les tubes est la même d'une expérience à l'autre, puisque la quantité de ligand ajoutée est la même. On observe aussi que les oscillations sont moindres (Figure 33b).

Ces deux différences indiqueraient que la surface disponible de SWNTs a été augmentée par rapport à l'échantillon brut précédent, ceci grâce au lavage au méthanol qui permettrait de rompre des lianes de SWNTs et de créer des fagots plus petits.

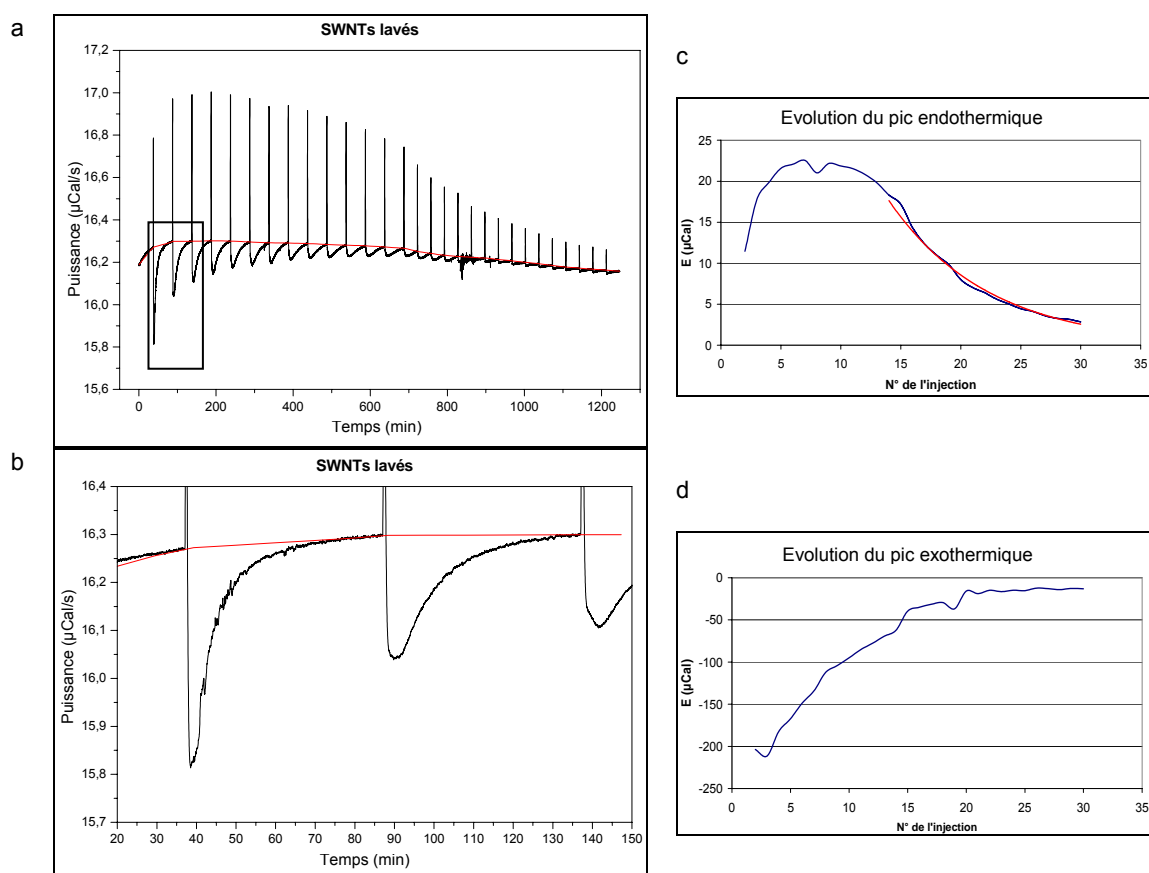


Figure 33

a) Courbe microcalorimétrique de l'ajout du ligand **7** sur des SWNTs lavés (volume de la cellule = 1,50 mL ; 30 ajouts de 10 μL de **7** à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). b) Agrandissement de l'encart de la Figure 33a. c) Evolution du phénomène endothermique rapide (la diminution exponentielle, représentée par la courbe de tendance en rouge, a lieu plus tard que dans le cas des SWNTs bruts (Figure 32c)). d) Evolution du phénomène exothermique lent.

SWNTs *mis en contact* avec le tensioactif **7**, puis lavés

Pour cette expérience, les SWNTs bruts ont tout d'abord été placés pendant 1 minute sous agitation dans une solution du tensioactif **7** dans du tampon Tris (pH = 8). Ils ont ensuite été lavés au méthanol comme précédemment. Enfin, l'étude en microcalorimétrie avec ajout du ligand **7** a été entreprise dans les conditions standard pour conduire aux résultats de la Figure 34a.

Cette courbe est très proche de celle obtenue pour des SWNTs uniquement lavés, ce qui montre que le lavage a efficacement éliminé le tensioactif **7** que l'on avait préalablement mis au contact des tubes.

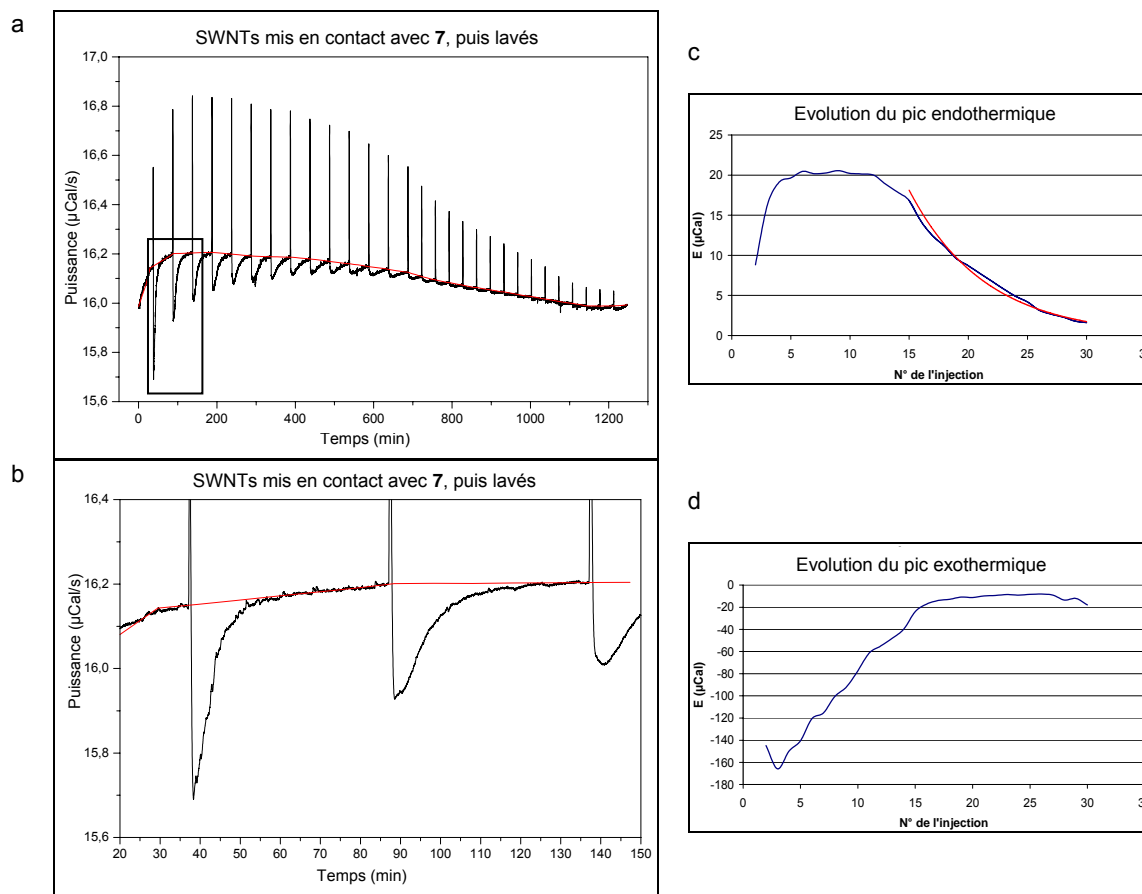


Figure 34

a) Courbe microcalorimétrique obtenue lors de l'ajout du ligand **7** sur des SWNTs préalablement mis en contact avec **7**, puis lavés (volume de la cellule = 1,50 mL ; 30 ajouts de 10 μL du ligand **7** à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). b) Agrandissement de l'encart de la Figure 34a. c) Evolution du phénomène endothermique rapide (la diminution exponentielle, représentée par la courbe de tendance en rouge, a lieu plus tard que dans le cas des SWNTs bruts (Figure 32c), mais à peu près comme pour les SWNTs lavés (Figure 33c)). d) Evolution du phénomène exothermique lent

SWNTs traités avec le tensioactif **7**, puis lavés

Dans cette expérience, les SWNTs bruts sont d'abord traités aux ultrasons de faible puissance (80 W) pendant 5 heures en présence du tensioactif **7**. Ensuite les tubes sont lavés au méthanol comme précédemment. Enfin, ces SWNTs traités sont étudiés en microcalorimétrie comme ci-dessus pour donner la courbe de la Figure 35a.

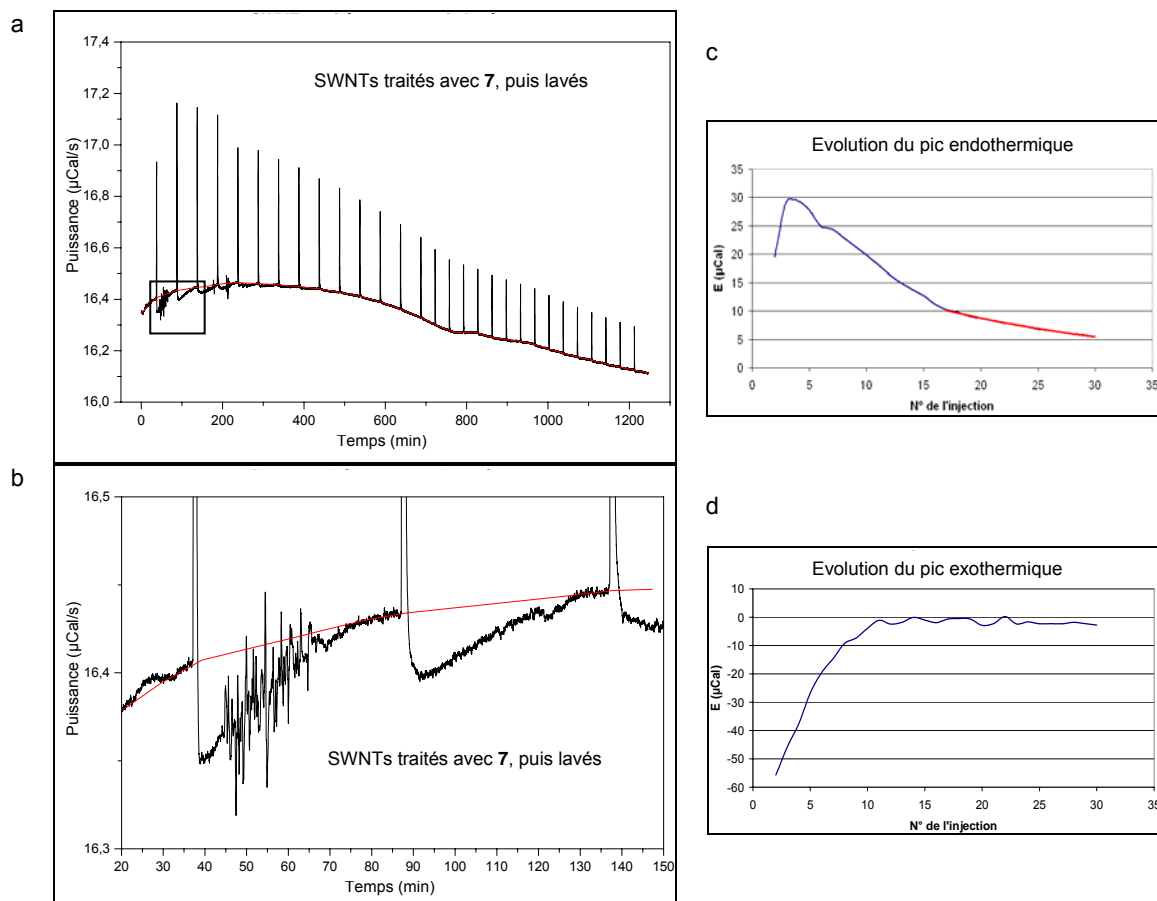


Figure 35

a) Courbe microcalorimétrique obtenue lors de l'ajout du ligand **7** sur des SWNTs préalablement traités avec **7**, puis lavés (volume de la cellule = 1,50 mL ; 30 ajouts de 10 μL du ligand **7** à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). b) Agrandissement de l'encart de la Figure 35a. c) Evolution du phénomène endothermique rapide (la diminution exponentielle, représentée par la courbe de tendance en rouge, a lieu plus tard que pour tous les cas précédents). d) Evolution du phénomène exothermique lent.

Cette courbe montre des différences notables par rapport à celles obtenues précédemment, et en particulier avec celle correspondant aux SWNTs "mis en contact" avec le tensioactif **7** puis lavés.

Tout d'abord, malgré la disparition rapide de l'évolution exothermique lente (injection n°9, Figure 35d), il apparaît que le phénomène exponentiel de *dilution propre* intervient très tard (à l'injection n°17) : en effet, la régression exponentielle ne concorde qu'à partir de cette injection (Figure 35c). De plus, dans le régime d'évolution lente exothermique, la résultante énergétique est nettement plus faible (50 μCal pour les premières injections, soit environ 140 meV par molécule **7** ajoutée).

Une interprétation sommaire de la faible intensité de l'évolution lente exothermique consisterait à dire que, dans le cas présent, il existe moins de surface disponible sur les tubes. Ceci ne peut pas être juste à plusieurs titres :

- on s'attend à ce que les ultrasons (80 W, 5 h) aient plutôt divisé les amas de SWNTs au lieu du contraire.

- d'après les exemples précédents, nous savons que le lavage au méthanol favorise l'augmentation de la surface disponible sur les tubes.
- le régime de dilution propre du ligand **7** intervient plus tard, ce qui démontre qu'une quantité importante du tensioactif participe aux phénomènes observés. Ce dernier point tend à indiquer qu'il existe au contraire une grande surface d'adsorption pour le ligand **7**.

Nous proposons donc que le traitement aux ultrasons des SWNTs par le tensioactif **7** a eu l'effet d'une forte dissociation des tubes, engageant des interactions plus fortes que celles pouvant être dissociées lors des expériences de microcalorimétrie (amas ou lianes). Nous pouvons émettre l'hypothèse que le tensioactif **7**, avec l'énergie apportée par les ultrasons, a dissocié, non seulement les lianes, mais aussi les SWNTs *d'un même fagot*. Après ce traitement, les SWNTs sont lavés, le tensioactif **7** est éliminé et les nanotubes se réagrègent ensuite en amas, mais les fagots ne peuvent pas se reformer. Lors de l'expérience de microcalorimétrie, le ligand **7** peut rompre ces amas, ce qui expliquerait la forte composante endothermique lors du régime d'évolution lente.

II.3. Conclusion

En présence d'un tensioactif lipidique (tel que le SDS) ou à corps aromatique (tel que le tensioactif pentacénique **7**), les SWNTs "arc électrique" peuvent être mis en suspensions sous l'action des ultrasons. Nous avons montré par microcalorimétrie que le mécanisme d'action du tensioactif pentacénique rejoint celui proposé par Michael Strano *et alii*¹³¹ : les ultrasons permettent de décrocher les SWNTs les uns des autres qui sont aussitôt recouverts par les tensioactifs.

Enfin, l'impact des ultrasons sur la structure carbonée des SWNTs dans une solution aqueuse d'un tensioactif semble faible, voire nul. Cependant, étant donné le nombre réduit de publications traitant des informations fournies par la bande D en spectroscopie Raman, l'irradiation aux ultrasons des SWNTs devrait être réalisé prudemment pour la mise au point du protocole de séparation sélective étudiée par la suite.

III. Séparation sélective de SWNTs avec le tensioactif pentacénique

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre (Partie I), en ce qui concerne la spectroscopie de photoluminescence, l'étude des SWNTs HiPco est préférable à celles des SWNTs "arc électrique".

III.1. Mise en point du protocole de séparation sélective de SWNTs HiPco à l'aide du tensioactif pentacénique

a - Purification préliminaire

La purification préliminaire des SWNTs HiPco a pour but de rompre les fagots au *maximum*, de casser les nanotubes au niveau de leurs défauts et d'éliminer les grosses impuretés. Pour y parvenir, nous avons adopté la séquence suivante : irradiation aux ultrasons dans une solution aqueuse de SDS ; ultracentrifugation ; élimination du dépôt.

Dans un premier temps, l'irradiation aux ultrasons permet d'apporter l'énergie nécessaire pour rompre les fagots. Il a de plus été montré au laboratoire qu'ils permettent de casser les SWNTs, probablement au niveau des défauts (Chapitre 3 ; Partie II). Ce dernier point est particulièrement important dans la mesure où nous souhaitons réaliser une séparation des tubes en fonction de leurs indices (n,m). En effet, un SWNT de longue taille peut comporter plusieurs domaines (n,m) différents, le changement de domaine se produisant au niveau des défauts caractérisés par la présence de 2 cycles carbonés, l'un à 5 atomes, l'autre à 7, générant ainsi une structure de type coudée (Figure 36). Ainsi, une utilisation contrôlée des ultrasons permettrait d'obtenir des SWNTs mono-domaine et, par conséquent, de faciliter une séparation en fonction des indices (n,m).

Deux modes d'irradiation aux ultrasons ont été utilisés sur les SWNTs HiPco : l'un de forte puissance (600 W ; 1,5 heures), l'autre de faible puissance (20 W ; 1 heure). Dans les deux cas, les ultrasons étaient produits à l'aide d'une sonde en titane de 13 mm de diamètre plongée dans une solution de SWNTs dans le SDS à 1 %.

L'utilisation des ultrasons de forte puissance conduit à s'interroger sur l'introduction de défauts sur les échantillons de SWNTs HiPco, comme nous l'avons fait à propos des SWNTs "arc électrique" (§ II.1.b).^{141,142} Toutefois, nous n'avons pas observé sur les spectres Raman

¹⁴¹ Kretschmer, C. B. ; Nowakowska, J. et Wiebe, R. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1946**, 38, 506-9.

d'augmentation significative de la bande D après une irradiation de 600 W pendant 1,5 heures (Figure 37), ce qui nous permet de conclure que si des défauts apparaissent, ils sont en nombre très limités.

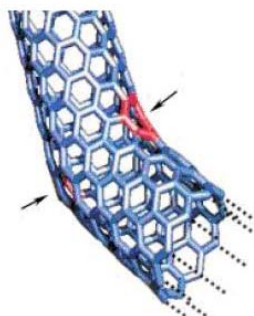


Figure 36

Exemple d'un SWNT multi-domaine. Le changement de domaine (n,m) s'effectue au niveau de cycles à 5 et à 7 atomes de carbone, induisant une courbure du tube.

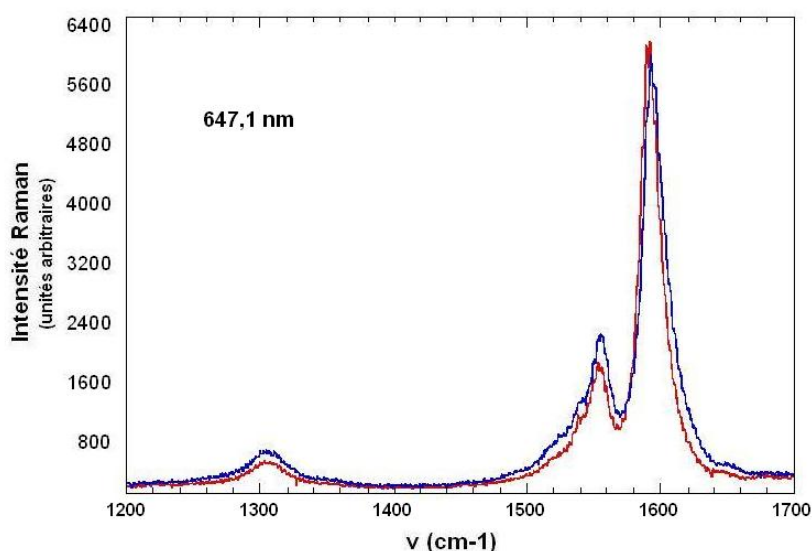


Figure 37

Spectres Raman des modes tangentiels (excitation à 647,1 nm) des SWNTs avant (en rouge) et après purification (par irradiation aux ultrasons à 600 W pendant 1,5 h ; en bleu).

La deuxième étape de la purification consiste à récupérer dans la suspension irradiée, les SWNTs isolés ou en petits fagots. Nous avons choisi d'utiliser l'ultracentrifugation plutôt qu'une chromatographie sur gel d'exclusion stérique jusqu'alors privilégiée au laboratoire.¹³⁷ La purification sur colonne par exclusion de taille (phase CPG, pour *Controlled-Pore Glass*) est efficace mais fastidieuse. De plus, elle ne s'applique pas à la préparation de SWNTs en quantités suffisantes pour notre étude (seulement quelques milligrammes de nanotubes).

¹⁴² Mazzoni, M. S. C. ; Chacham, H. ; Ordejon, P. ; Sanchez-Portal, D. ; Soler, J. M. et Artacho, E. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, *60*, R2208-R2211. Moon, C.-Y. ; Kim, Y.-S. ; Lee, E.-C. ; Jin, Y.-G. et Chang, K. J. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *65*, 155401/1-155401/4.

L'ultracentrifugation, plus pratique, permet également d'éliminer les gros fagots qui s'agrègent dans le dépôt. En effet, les tubes isolés et les petits fagots (contenant jusqu'à sept SWNTs d'après la littérature) demeurent, après ultracentrifugation, dans le surnageant qui est alors récupéré.¹²²

b - Séparation sélective : méthode par adsorption "directe" du tensioactif pentacénique **7**

Principe

A partir des suspensions de SWNTs dans le SDS décrites ci-dessus, cette méthode en deux temps consiste à dialyser le SDS puis à remettre les tubes en suspension dans une solution aqueuse contenant le tensioactif pentacénique **7** à l'aide d'ultrasons. La fraction des SWNTs qui se sont solubilisés est ensuite récupérée puis analysée.

Protocole

Pour cette expérience, la suspension de départ de SWNTs a été préparée à l'aide d'ultrasons de forte puissance (600 W ; 1,5 heures ; § III.1.a ci-dessus).

L'élimination du SDS a été réalisée par dialyse sur 1 mL de cette suspension contre de l'eau ultrapure (7 × 10 h). Les amas de SWNTs ont été récupérés du tube de dialyse, concentrés par centrifugation, puis dilués dans une solution tamponnée légèrement basique de tensioactif pentacénique **7** (1 mL ; $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; "Tris", pH = 8), avant d'être traités aux ultrasons de manière prolongée (80 W ; 6,5 heures). Une dernière étape de centrifugation (17092 × g ; 1,5 heures) a alors permis d'éliminer les SWNTs non solubilisés par le tensioactif pentacénique **7**. Le surnageant récupéré contenait à ce stade les SWNTs dits "sélectionnés" par la molécule **7** sous la forme d'une suspension stable.

Pour l'analyse par spectroscopie Raman, le tensioactif **7** a été éliminé de la surface des SWNTs. Pour cela, la suspension a été acidifiée jusqu'à pH = 1 à l'aide d'acide chlorhydrique, ce qui conduit à l'agrégation des nanotubes. Des cycles de centrifugation, d'élimination du surnageant puis de lavage au méthanol sous ultrasons (80 W ; 1 min) nous ont permis d'éliminer correctement le tensioactif (les solvants de lavage, initialement bleus, étaient finalement incolores). Enfin, les SWNTs sont séchés sous vide avant d'être analysés en spectroscopie Raman (dépôt solide).

Analyse par spectroscopie Raman

Les SWNTs secs ont été étudiés avec un laser à 647,1 nm. Les spectres Raman obtenus pour les SWNTs avant et après traitement ne montrent aucune différence significative (Figure 38). Ceci indique malheureusement qu'aucune sélection n'a eu lieu.

On peut toutefois noter une légère augmentation de la bande D par rapport à la bande G à 1300 nm (Figure 38b), montrant probablement une augmentation du nombre de défauts suite à l'utilisation des ultrasons pendant 6,5 heures en présence du tensioactif **7**.

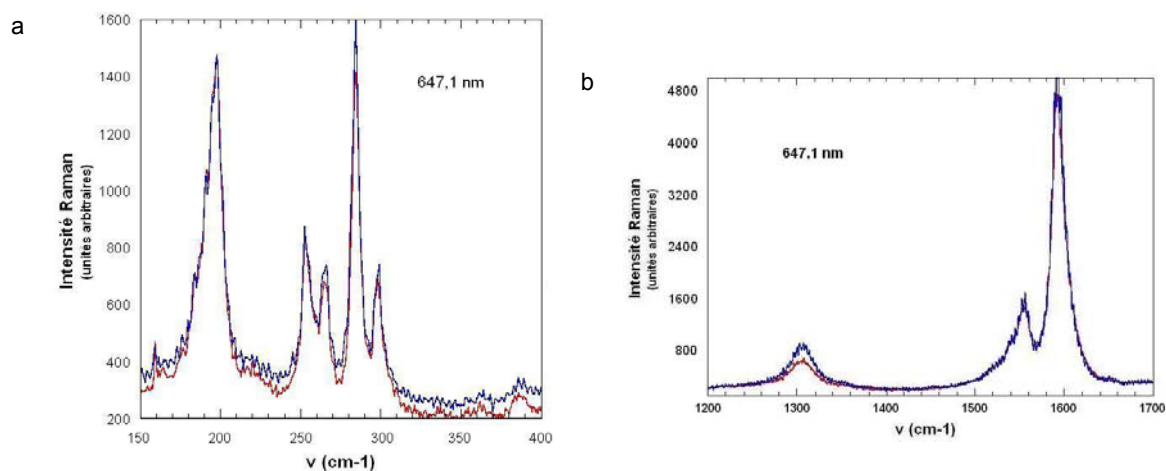


Figure 38

Spectres Raman (excitation à 647,1 nm) des SWNTs avant (en rouge) et après traitement (en bleu) : modes de vibrations radiale (a) et tangentielle (b).

Conclusion

Cette première méthode dite par adsorption "directe", c'est-à-dire par adsorption du tensioactif **7** sur les SWNTs nus, n'a pas permis d'effectuer une séparation sélective des tubes HiPco. Nous avons donc cherché une méthode alternative dans laquelle les SWNTs demeureraient continuellement en suspension.

c - Séparation sélective : méthode par échange du SDS et du tensioactif pentacénique **7**

Principe

Dans cette nouvelle méthode, le tensioactif pentacénique **7** est directement ajouté aux suspensions de SWNTs dans le SDS. L'échange du SDS par la molécule **7** est favorisé par une irradiation aux ultrasons. Une dialyse permet ensuite d'éliminer le SDS. Enfin, la fraction des SWNTs qui reste en suspension est analysée.

Procédure détaillée

Pour cette expérience, la suspension de départ de SWNTs a été préparée à l'aide d'ultrasons de faible puissance (20 W ; 1 heure ; § III.1.a ci-dessus).

1 mL de cette suspension (masse estimée en SWNTs : 0,1 mg) est mélangé avec une solution du tensioactif **7** (0,7 mL) à différentes concentrations ($4 \cdot 10^{-6}$ à $6,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ; tampon "Tris",

pH = 8). L'échange du SDS par le tensioactif **7** est réalisé en irradiant le mélange dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures). Finalement, le SDS est retiré par dialyse (5×3 h).

Dans l'expérience précédente, la dialyse prolongée d'une suspension de SWNTs dans le SDS conduisait à la précipitation de la totalité des nanotubes. Ici, dans les mêmes conditions de dialyse, une fraction des SWNTs reste en suspension de façon stable. Ceci peut donc être attribué sans ambiguïté à la présence de **7** dans le milieu. Les SWNTs en suspension après dialyse ont donc bien été "sélectionnés" par le tensioactif **7**.

Les trois premières dialyses ont été effectuées contre de l'eau ultrapure (3×200 mL). En revanche, de l'eau deutérée a été utilisée pour les deux dernières (2×50 mL) afin de permettre l'analyse des échantillons par photoluminescence. Un peu de soude deutérée a dû être ajoutée pour se placer à pH = 8-9. Le mélange du dépôt et du surnageant a finalement été à nouveau rapidement dispersé par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé ($17092 \times g$; 1,5 heures). Après cette étape de centrifugation, un dépôt était effectivement observé, alors que le surnageant demeurait coloré, indiquant qu'une séparation avait eu lieu grâce au tensioactif **7**.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence et interprétation sommaire

Ce protocole a permis d'obtenir des spectres 3D de photoluminescence sur les surnageants (Figure 39), ce qui indique que nous avons obtenu des suspensions fines de SWNTs.

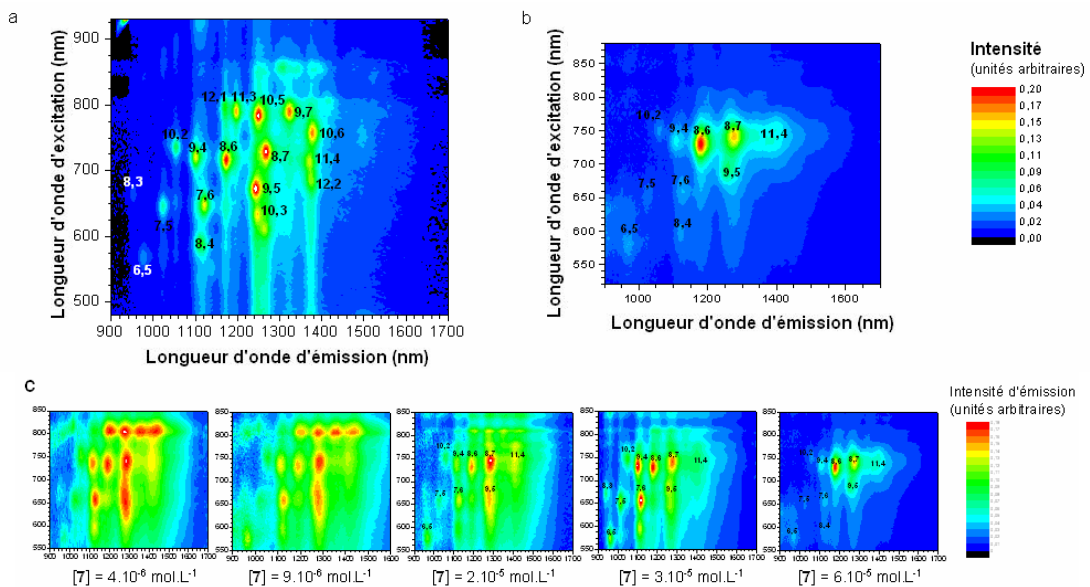


Figure 39

Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs dans D_2O : SWNTs purifiés de départ (a) et SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif pentacénique **7** (b et c). L'utilisation du tensioactif **7** en concentration croissante se traduit par une sélection accrue qui se manifeste par la disparition de certains pics de photoluminescence (c, de gauche à droite).

L'analyse des spectres 3D des SWNTs sélectionnés montre une évolution progressive de la composition des surnageants selon la concentration en composé **7** utilisée. A partir du mélange initial des SWNTs HiPco (Figure 39a), une faible concentration du tensioactif **7** ne permet d'obtenir que peu de SWNTs en solution, ce qui se traduit par un bruit de fond intense sur les cartes 3D (Figure 39c, spectres de gauche) ; l'utilisation du tensioactif **7** en concentration croissante conduit à la sélection de SWNTs en quantités plus importantes (les pics se démarquent de la surface de base sur les cartes 3D) ainsi qu'à la disparition progressive d'un grand nombre de pics de photoluminescence (Figure 39c ; les spectres agrandis sont reportés en Annexe 9). A la concentration maximale en tensioactif **7**, nous observons une sélection forte des SWNTs, puisque principalement deux pics de photoluminescence apparaissent pour les tubes (8,6) et (8,7) (Figure 39b).

L'ensemble de ces résultats valide donc le protocole choisi et leur interprétation complète est détaillée dans le § III.2 ci-dessous.

Conclusion

L'échange des tensioactifs (**7** contre le SDS) par compétition a permis de réaliser une séparation sélective de SWNTs. Le protocole est donc validé. Une analyse détaillée des spectres de photoluminescence, couplée à une étude par spectroscopie Raman est présentée ci-dessous.

III.2. Analyse de la séparation par photoluminescence

a - Incidence du pentacène **7** sur la photoluminescence des SWNTs

A partir des cartes de photoluminescence a et b de la Figure 39, l'extraction de données numériques, et en particulier des intensités de fluorescence, a été réalisée pour chaque SWNT en fonction de ses indices (n,m) (Annexe 10).

Du fait des variations d'environnement (SDS ou tensioactif **7** sur les parois des SWNTs), des décalages dans les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des SWNTs sont observées. Ainsi, le SWNT (8,6) en suspension grâce au SDS ou au tensioactif **7**, est excité à 717 et 730 nm respectivement, et il fluoresce à 1173 et à 1181 nm respectivement. Ces décalages qui sont liés à l'environnement des nanotubes étaient attendus. Toutefois, nous pouvons nous demander si le tensioactif **7** a d'autres effets sur les propriétés de photoluminescence des SWNTs. En particulier, ce tensioactif **7** peut-il réduire la fluorescence de certains des SWNTs ?

Ceci est fortement improbable pour deux raisons principales.

Tout d'abord, nous avons vérifié par l'absence de saturation sur les spectres d'absorption que l'énergie d'excitation n'était pas entièrement captée par le tensioactif **7**. Sur ces spectres, la faiblesse du signal du tensioactif **7** par rapport au signal des SWNTs montre que les SWNTs peuvent absorber les photons du laser d'excitation, en particulier ceux d'énergie égale à S22.

D'autre part, nous faisons l'hypothèse que le tensioactif **7** ne peut pas interagir avec les SWNTs excités. En effet, étant donné que l'absorbance du pentacène **7** s'étend jusqu'à la gamme énergétique correspondant aux bandes d'absorption S22 des SWNTs, l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO du pentacène **7** doit être proche de celui des transitions S22. De plus, étant donné que le pentacène **7** ne possède pas de groupements fortement électro -donneurs ou – attracteurs (comme c'est le cas des SWNTs), ses orbitales HOMO et LUMO sont d'énergie *absolue* proche des singularités de van Hove correspondant aux bandes de valence et de conduction de la transition S22 (Schéma 53). Il n'y a donc pas *a priori* de transition électronique intermoléculaire qui soit favorable entre le SWNT excité et la molécule **7** car cette dernière ne peut ni donner, ni recevoir d'électron (Schéma 53). Par conséquent, le tensioactif **7** ne doit pas empêcher la fluorescence des SWNTs.

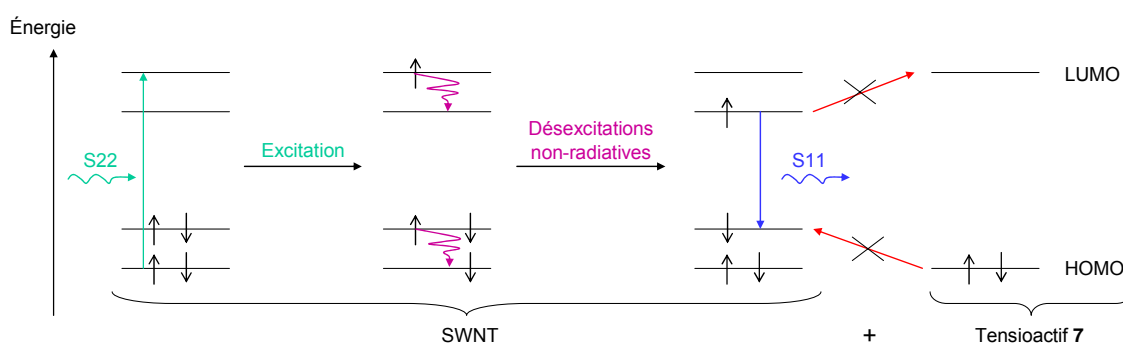


Schéma 53

Schéma représentant les transitions électroniques mises en jeu lors du phénomène de fluorescence des SWNTs. Le tensioactif **7** ne peut pas gêner ce phénomène.

b - Analyses et interprétations des cartes de photoluminescence

A partir des données numériques extraites des cartes de photoluminescence (Annexe 10), un code de couleur du jaune au rouge a été adopté pour décrire les intensités croissantes. Une représentation schématique est proposée sur les diagrammes de Hamada de la Figure 40.

Ces diagrammes et ces spectres (Figure 40a et b) montrent que ce sont essentiellement les nanotubes (8,7) et surtout (8,6) qui ont été sélectionnés. Ce résultat confirme l'hypothèse de la reconnaissance supramoléculaire des SWNTs chaise ($n = m$) par le pentacène. Rappelons que les nanotubes chaise (n,n) sont métalliques et, par conséquent, non détectés par photoluminescence.

On aurait pu s'attendre à ce que d'autres SWNTs soient également sélectionnés, (7,6) et (9,7) en particulier. Leur absence (Figure 40) indique qu'une sélection en fonction du diamètre des SWNTs a également eu lieu : les SWNTs de diamètre voisin de 1 nm ont été sélectionnés (SWNTs (7,6) et (9,7) : 0,89 et 1,10 nm), et non pas ceux de diamètres plus petits ou ceux de diamètres plus grands. Cette observation pourrait être rationalisée par des critères géométriques. En effet, plus le diamètre d'un SWNT est important, plus sa courbure est faible et plus l'interaction par π -stacking avec le pentacène est favorable, ce qui expliquerait la non sélection des SWNTs de petits diamètres. D'autre part, les groupements gem-diméthyles des bras espaceurs du tensioactif **7** empêchent probablement le pentacène d'optimiser son interaction avec les SWNTs de gros diamètres (Schéma 54).

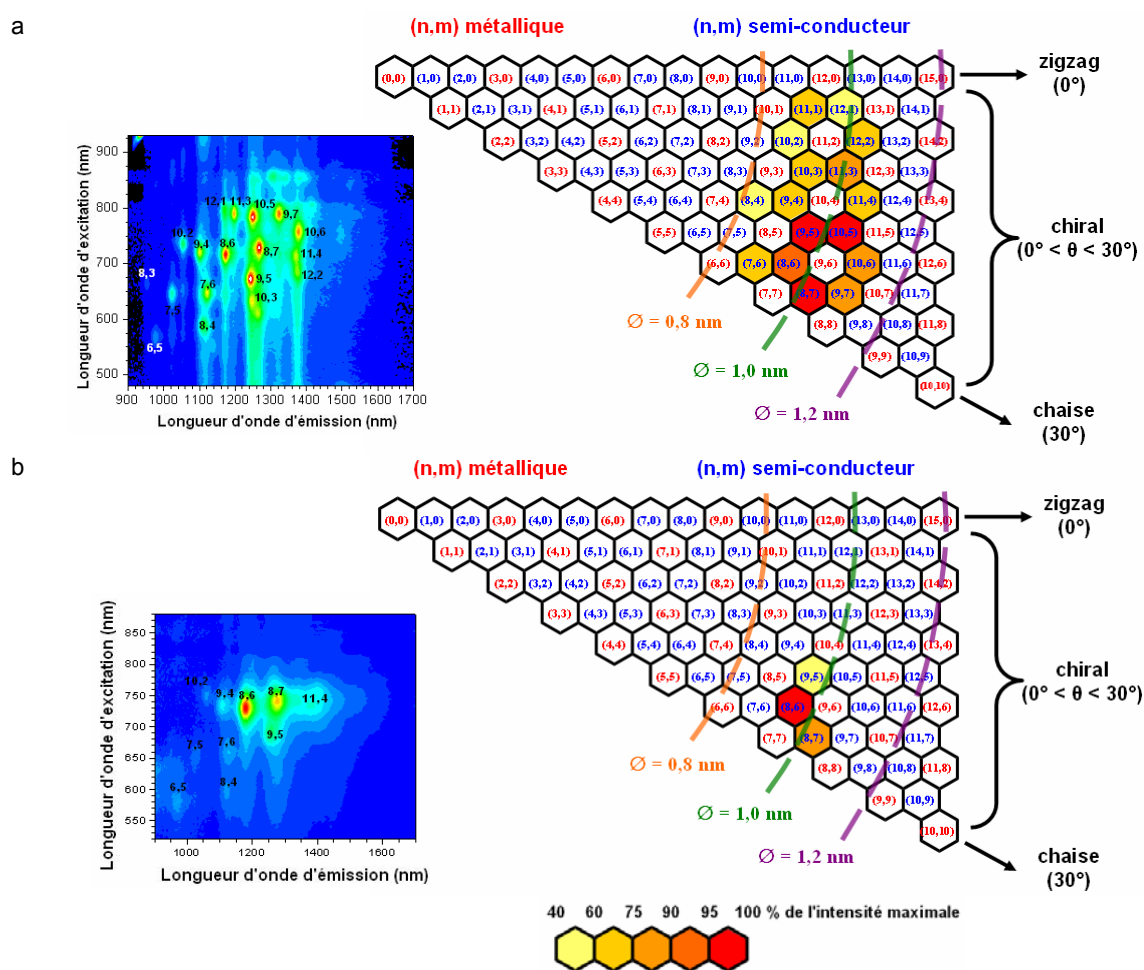


Figure 40

Schémas représentant les intensités croissantes (du jaune pâle au rouge) de photoluminescence de chacun des SWNTs dans le repère de Hamada pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec le tensioactif **7** (b).

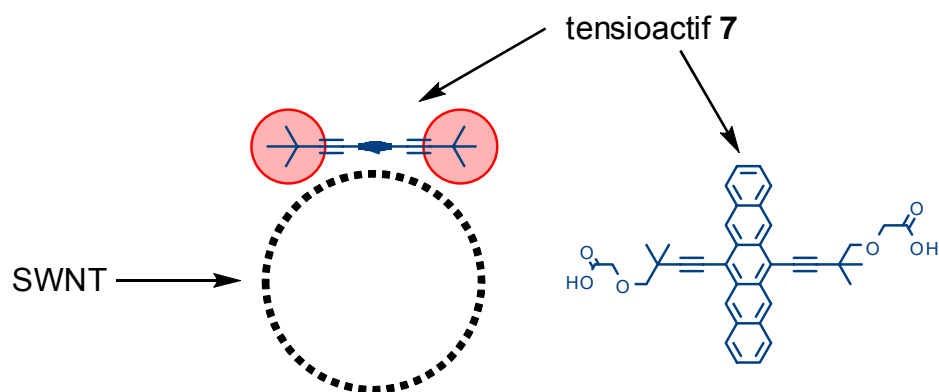


Schéma 54

Schéma représentant l'encombrement stérique des groupements gem-diméthyles du tensioactif 7, qui peut gêner le recouvrement orbitalaire du pentacène avec le SWNT.

Une autre représentation des données numériques est proposée sur les diagrammes de la Figure 41, où l'intensité de fluorescence de chaque SWNT (n,m) est indiquée par la taille d'un disque. En ordonnée du graphique est représenté l'angle d'hélicité (selon le diagramme de Hamada) du SWNT concerné et en abscisse son diamètre. Ces diagrammes (Figure 41) montrent que les SWNTs de diamètre compris entre 0,92 et 1,09 nm ($\pm 0,02$ nm) et d'angle d'hélicité supérieur à 22° ($\pm 2^\circ$) ont été sélectionnés, l'intensité de photoluminescence de tous les autres SWNTs ayant diminuée.

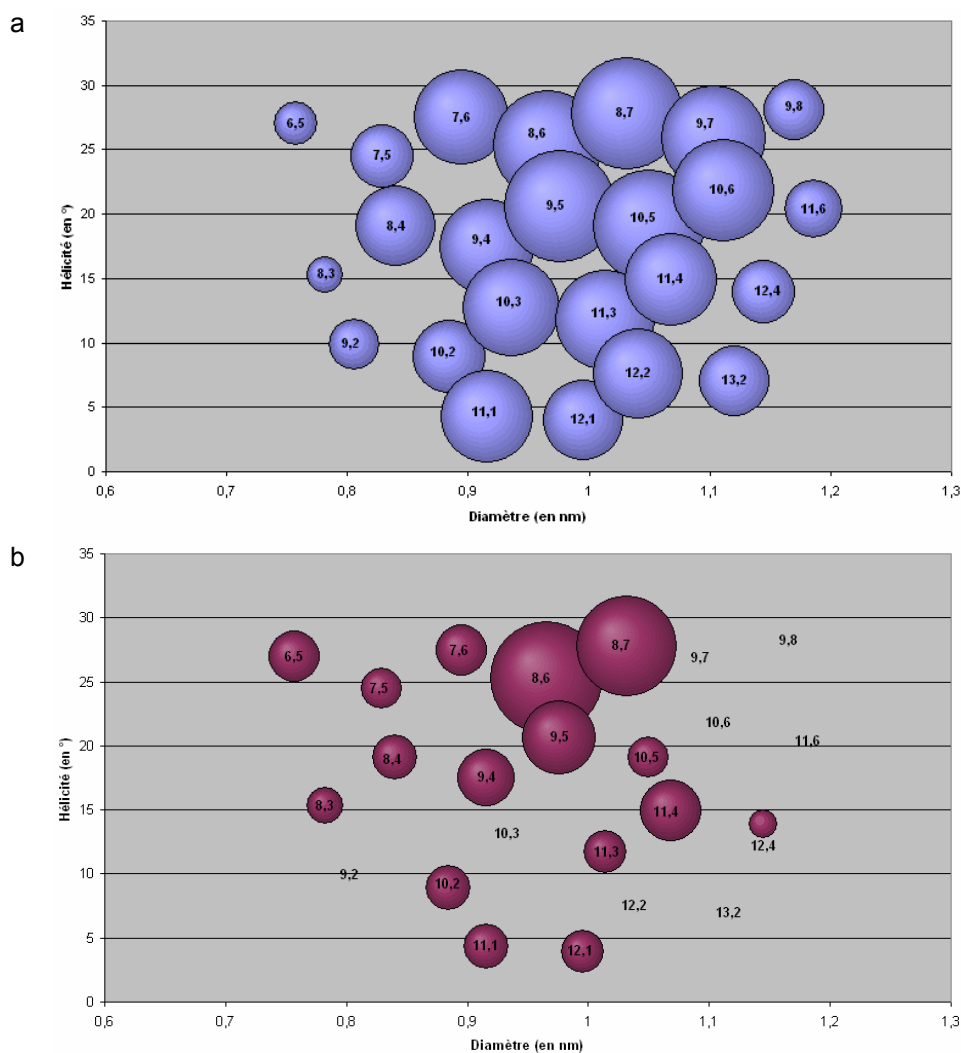


Figure 41

Diagrammes représentant la proportion des SWNTs (n,m) en fonction du diamètre et de l'hélicité pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec le tensioactif **7** (b). La proportion indiquée par la taille des disques est relative à l'intensité de fluorescence. Ainsi, pour que des comparaisons soient valables, il faut se limiter à deux SWNTs A et B avant et après traitement, et regarder l'évolution du rapport de la taille des disques. Dans le cas des SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif **7** (b), l'intensité de photoluminescence de certains SWNTs était trop faible et n'a pas pu être déterminée ; les indices seuls ont été indiqués pour repère.

Les rendements quantiques, qui demeurent inconnus à ce jour, varient en fonction des indices (n,m) des SWNTs. Sur un échantillon, on ne peut donc pas facilement traduire les intensités de photoluminescence en concentrations de tubes (n,m). Toutefois, si l'on prend en compte deux SWNTs, il est possible de comparer les rapports des intensités de photoluminescence avant et après traitement. Ainsi, si l'on considère deux tubes (tube A et tube B), des "efficacités d'enrichissement" peuvent être calculées par une formule mathématique qui permet de s'affranchir des rendement quantiques des SWNTs. Cette formule reprend le principe de calcul présenté dans le Chapitre 1. Nous faisons l'hypothèse que les deux SWNTs A et B sont en quantité égale dans l'échantillon de départ.

Efficacité de sélection du tube A (enrichi) par rapport au tube B (appauvri) :

$$\text{Eff}(\text{SWNT A} / \text{SWNT B}) = 2 \frac{\%(\text{SWNT A}) - \frac{1}{2}}{\%(\text{SWNT A})} \quad (\text{varie de 0 à 1})$$

$$\text{où } \%(\text{SWNT A}) = \frac{1}{1 + \frac{I(\text{SWNT B})^{\text{ap}} \times I(\text{SWNT A})^{\text{av}}}{I(\text{SWNT A})^{\text{ap}} \times I(\text{SWNT B})^{\text{av}}}} \quad (\text{varie de } \frac{1}{2} \text{ à } 1)$$

avec $I(X)^{\text{av/ap}}$ qui correspond à l'intensité de X (SWNT A ou B) avant ou après séparation.

Par exemple, une efficacité d'enrichissement de 0,80 du tube A par rapport au tube B signifie que les tubes A et B sont présents chacun à 50 % dans le mélange initial, et que le tube A est présent à 83 % dans l'échantillon final.

L'hypothèse faite que deux SWNTs A et B sont en quantité égale dans l'échantillon de départ est probablement valable s'ils sont de diamètre proche. En effet, malgré la meilleure stabilité calculée des SWNTs chaise par rapport aux SWNTs zigzag,¹⁴³ d'un point de vue cinétique, un SWNT zigzag a sans doute autant de probabilités d'être formé qu'un SWNT chaise. Les efficacités ont donc été calculées entre des SWNTs dont la différence des diamètres était inférieure à 0,1 nm (Annexe 11).¹⁴⁴

En particulier, les efficacités d'enrichissement des SWNTs (8,7) et (8,6) ont été calculées par rapport à des SWNTs de diamètre proches (Tableau 5).¹⁴⁴

	(8,7) 27,8 °		(8,6) 25,3 °
(10,5) 19,1 °	0,8	(10,5) 19,1 °	0,9
(11,4) 14,9 °	0,4	(9,4) 17,5 °	0,6
(11,3) 11,7 °	0,8	(11,3) 11,7 °	0,8
(12,1) 4,0 °	0,6	(10,2) 8,9 °	0,6
		(12,1) 4,0 °	0,7

Tableau 5¹⁴⁴

Efficacités d'enrichissement (en italique) des SWNTs (8,7) et (8,6) par rapport à des SWNTs de diamètres proches (différence de diamètre inférieure à 0,1 nm). Les angles d'hélicité correspondants sont indiqués en gras.

Il est difficile de comparer les efficacités d'enrichissement obtenues avec celles présentées dans le Chapitre 1 puisque les sélections ne se font pas sur le même critère : l'angle d'hélicité ici, et les propriétés de conduction électrique dans le Chapitre 1. Cependant, si l'on se fie aux valeurs

¹⁴³ Oh, D. H. et Lee, Y. H. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, 58, 7407-7411.

¹⁴⁴ Les valeurs des diamètres et des angles d'hélicité proviennent de : Weisman, R. B. et Bachilo, S. M. *Nano Letters* **2003**, 3, 1235-1238.

numériques du Tableau 5, nous pouvons considérer notre sélection comme étant plutôt bonne. On peut en effet considérer qu'elle est d'environ 0,7 pour les SWNTs d'angles d'hélicité supérieurs à 22 ° par rapport à ceux d'angles d'hélicité inférieurs à 22 °, contre 0,5 pour les sélections moyennes du Chapitre 1 et plus de 0,85 pour les bonnes sélections. Toutefois, ces résultats ne prennent pas en compte les SWNTs métalliques. Ceux-ci peuvent être analysés par spectroscopie Raman.

III.3. Analyse de la séparation par spectroscopie Raman

Afin d'étudier la sélection des SWNTs métalliques, exactement le même échantillon de SWNTs qu'au paragraphe précédent a été analysé par spectroscopie Raman. Pour éviter les "interférences" liées aux modes de vibration du tensioactif **7**, ce dernier a été éliminé par lavage de l'échantillon au méthanol. Les SWNTs ont donc été analysés en dépôt solide (pour le protocole, voir le § III.1.b).

Le laser utilisé en excitation permet de faire varier la longueur d'onde entre 572 et 621 nm (soit entre 2,17 et 2,00 eV, lignes rouges sur la Figure 42a). Dans cette gamme, pour étudier les SWNTs métalliques HiPco, deux "familles" pertinentes (Figure 42b) peuvent être excitées d'après le diagramme de Kataura (Figure 42a). Vers 572 nm (2,17 eV), la famille 24 devrait résonner en Raman ; elle est composée des SWNTs (12,0), (11,2), (10,4), (9,6) et (8,8). Vers 606 nm (2,05 eV) devrait répondre la famille 27 qui comprend les SWNTs (13,1), (12,3), (11,5), (10,7) et (9,9).

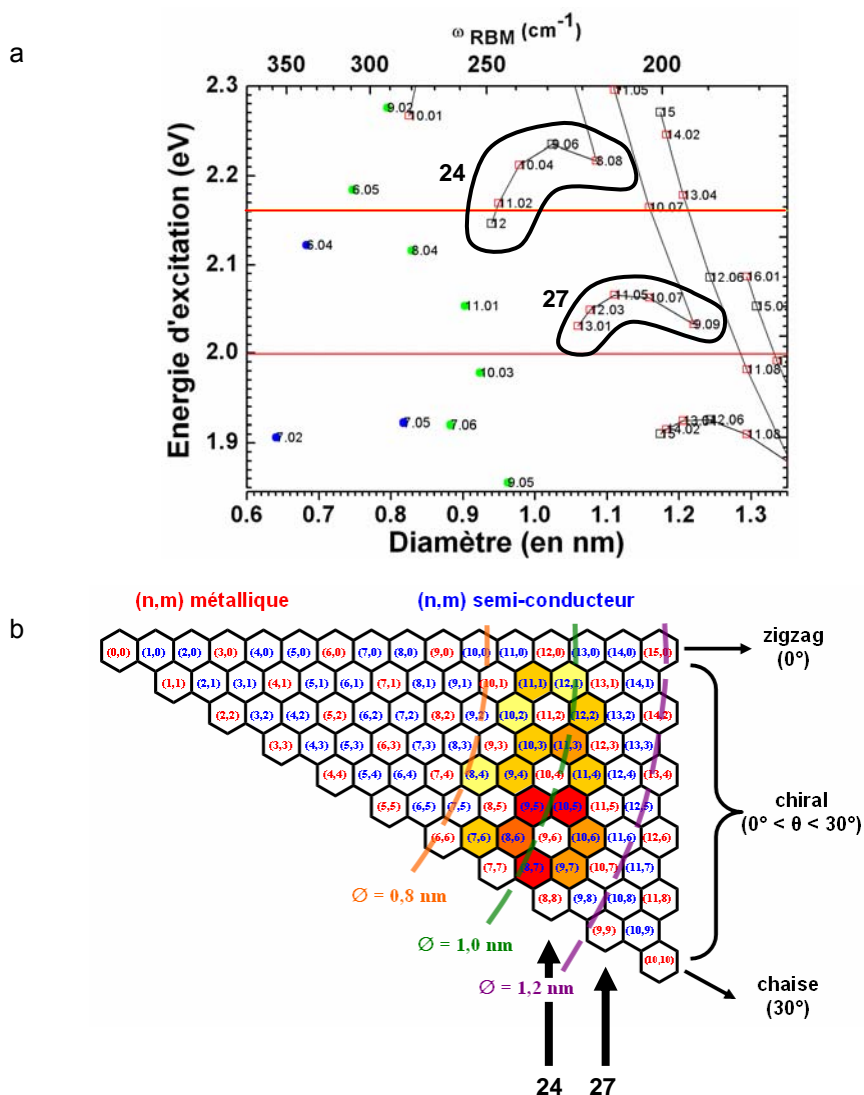


Figure 42

a) Diagramme de Kataura obtenu d'après la réf : 126. Les SWNTs métalliques (parmi lesquels ceux des familles 24 et 27 sont entourés) sont représentés par des carrés rouges et les SWNTs semi-conducteurs par des points verts ou bleus. Dans tous les cas, les indices (n,m) sont indiqués. b) Les familles 24 et 27 indiquées par les flèches en gras sur le diagramme de Hamada sont d'un grand intérêt pour l'étude.

Au total, dix-sept spectres ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation (Annexe 15). Les deux spectres les plus intéressants sont représentés ci-dessous. Ils permettent d'analyser la famille 24 (572,2 nm ; Figure 43a) et la famille 27 (605,9 nm ; Figure 43b).

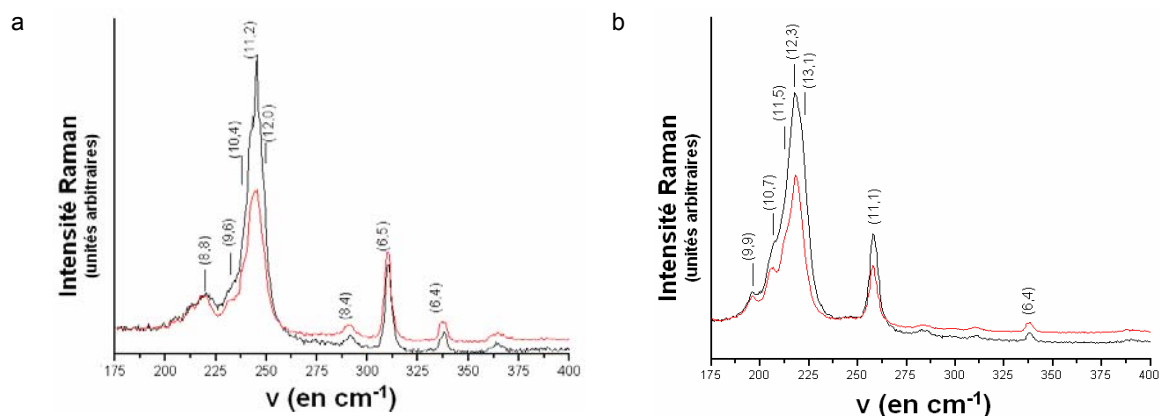


Figure 43

Spectres Raman des modes de vibration radiale des échantillons de SWNTs avant (en noir) et après séparation avec le tensioactif **7** (en rouge). Les longueurs d'excitation sont 572,2 nm (a) et 605,9 nm (b). Pour faciliter les comparaisons, les spectres ont été calibrés sur les tubes (8,8) (a) et (9,9) (b).

Pour la famille 24, l'intensité des modes RBM des SWNTs (12,0), (11,2), (10,4) et (9,6) diminue alors que celle pour le SWNT (8,8) reste d'égale intensité (Figure 43a). On peut en conclure que le SWNT chaise (8,8) a été enrichi par rapport aux autres SWNTs. De plus, la diminution d'intensité des modes RBM est plus importante pour les SWNTs qui ont une structure qui se rapproche davantage de celle des SWNTs zigzag (où $m = 0$) : les SWNTs (12,0) et (11,2) semblent davantage appauvris que les SWNTs (10,4) ou (9,6). Par ailleurs, les SWNTs semi-conducteurs (8,4), (6,5) et (6,4) restent globalement à la même intensité et ont donc également été enrichis par rapport aux SWNTs (12,0) ou (11,2).

Des observations similaires peuvent être réalisées pour les SWNTs métalliques de la famille 27 (Figure 43b) : l'intensité des modes RBM des SWNTs (13,1), (12,3), (11,5) et (10,7) diminue alors que celle pour le SWNT (9,9) reste d'égale intensité. Le SWNT chaise (9,9) a donc été enrichi par rapport aux autres SWNTs. Là encore, la diminution d'intensité des modes RBM est plus importante pour les SWNTs qui ont une structure qui se rapproche davantage de celle des SWNTs zigzag : les SWNTs (13,1) et (12,3) semblent davantage appauvris que les SWNTs (11,5) ou (10,7). Par ailleurs, l'intensité de la bande correspondant au SWNT semi-conducteur (11,1) diminue également, indiquant que ce SWNT a également été appauvri par rapport au SWNT (9,9).

Certes, les mesures Raman n'ont été effectuées que sur une fraction de l'échantillon (essentiellement les SWNTs des familles 24 et 27). Cependant, les résultats obtenus montrent que, parmi les SWNTs métalliques, une sélection a été réalisée et que, comme pour les SWNTs semi-conducteurs analysés par photoluminescence, ce sont les SWNTs de structure se rapprochant de celles des SWNTs chaise qui ont été enrichis, ce aux dépens des SWNTs d'hélicité proche de 0° . Les résultats de photoluminescence et de spectroscopie Raman

convergent donc. Toutefois, la séparation n'est pas complète, une fraction non négligeable des SWNTs proche des SWNTs zigzag demeure dans l'échantillon.

III.4. Conclusion

Dans un premier temps, une procédure pour réaliser une séparation sélective sur un échantillon de SWNTs HiPco a été mise au point. Les résultats de photoluminescence et de spectroscopie Raman ont indiqué que le tensioactif pentacénique **7** permettait de sélectionner certains SWNTs lorsqu'un échange contre le SDS était effectué. Cette sélection s'est ensuite révélée être préférentiellement en faveur des SWNTs d'angle d'hélicité se rapprochant de 30 ° (SWNTs chaise) aux dépens des SWNT d'angle d'hélicité se rapprochant de 0 ° (SWNTs zigzag). Certes la séparation n'est pas totale. Cependant, le principe de reconnaissance supramoléculaire des SWNTs chaise par un motif pentacénique est validé.

IV. Séparation sélective de SWNTs avec le tensioactif quaterrylénique

Nous avons montré dans la partie précédente qu'un motif pentacénique permettait d'extraire sélectivement, par reconnaissance supramoléculaire, les SWNTs chaise aux dépens des SWNTs zigzag. De la même manière, nous avons essayé de séparer sélectivement les SWNTs zigzag à l'aide du tensioactif quaterrylénique **15**.

IV.1. Mise en point du protocole de séparation sélective de SWNTs HiPco à l'aide du tensioactif quaterrylénique

a - Séparation sélective : méthode par adsorption "directe" du tensioactif quaterrylénique **15**

Principe

Le principe de cette méthode est le même que celui pour le tensioactif pentacénique **7** (§ III.1.b) : à partir des suspensions de SWNTs dans le SDS (§ III.1.a), une dialyse du SDS est d'abord effectuée avant que les tubes ne soient à nouveau mis en suspension à l'aide d'ultrasons dans une solution aqueuse contenant le tensioactif quaterrylénique **15**. Enfin, la fraction des SWNTs qui se sont solubilisés est récupérée puis analysée.

Protocole

Pour cette expérience, la suspension de départ de SWNTs a été préparée à l'aide d'ultrasons de forte puissance (600 W ; 1,5 heures ; § III.1.a).

La dialyse du SDS a été réalisée sur 1 mL de cette suspension contre de l'eau ultrapure (7×10 h). Les amas de SWNTs ont été concentrés par centrifugation, puis dilués dans une solution du tensioactif quaterrylénique **15** (2 mL ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; solution aqueuse contenant 4 équivalents de Tris), avant d'être traités aux ultrasons de manière prolongée (80 W ; 5 heures). Une dernière étape de centrifugation ($17092 \times g$; 45 minutes) a alors permis d'éliminer les SWNTs non solubilisés par le tensioactif quaterrylénique **15**. Le surnageant récupéré contenait les SWNTs "sélectionnés" par la molécule **15** sous la forme d'une suspension.

Pour l'analyse par spectroscopie Raman, le tensioactif **15** devait enfin être éliminé de la surface des SWNTs. Pour cela, la suspension a été acidifiée jusqu'à pH = 1 à l'aide d'acide chlorhydrique, ce qui conduit à l'agrégation des nanotubes. Des cycles de centrifugation, élimination du surnageant puis lavage au diméthylsulfoxyde (dans lequel le tensioactif **15** se

dissout légèrement à chaud) dans un bain à ultrasons (80 W ; 1 min), a permis d'éliminer correctement le tensioactif (les solvants de lavage, initialement bleus, étaient finalement incolores). Après un dernier lavage au méthanol, les SWNTs sont séchés sous vide avant d'être analysés en spectroscopie Raman, en dépôt solide.

Analyse par spectroscopie Raman

De la même manière qu'avec le tensioactif pentacénique, les SWNTs secs obtenus ont été étudiés par spectroscopie Raman. Les spectres enregistrés pour les SWNTs avant et après traitement ne montraient aucune différence significative (Figure 44). Ceci indique, là encore, qu'aucune sélection n'a été réalisée. On notera cependant la présence d'un signal propre au tensioactif résiduel vers 1240 cm^{-1} qui indique que le lavage du tensioactif **15** a été relativement efficace mais pas total.

D'autre part, la bande D vers 1340 cm^{-1} (excitation à $514,5\text{ nm}$) n'évolue pas, ce qui suggère que les parois des tubes n'ont pas été modifiées sous irradiation prolongée aux ultrasons en présence du tensioactif **15**.

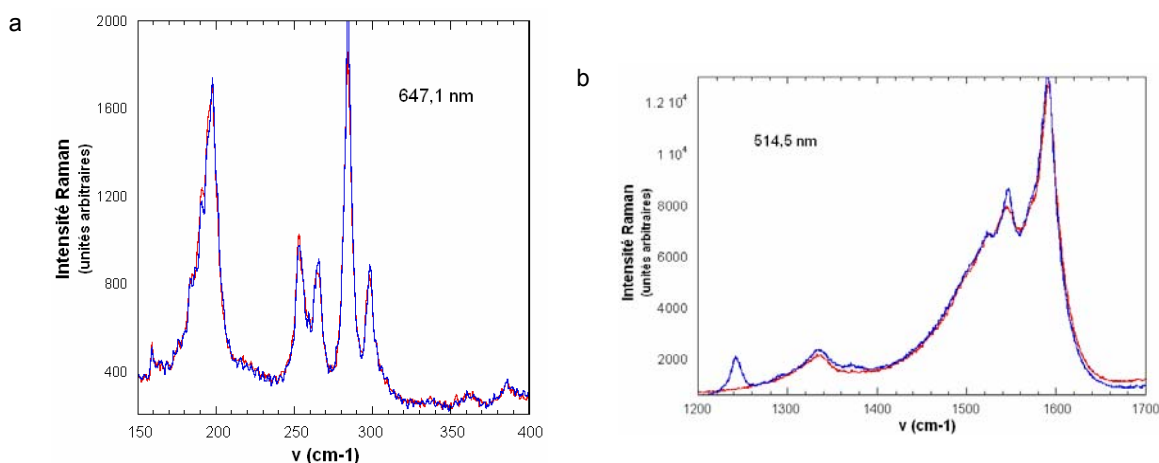


Figure 44

Spectres Raman des SWNTs avant (en rouge) et après traitement (en bleu) : modes de vibrations radiale (a ; excitation à $647,1\text{ nm}$) et tangentielle (b ; excitation à $514,5\text{ nm}$).

Conclusion

Cette méthode dite par adsorption "directe" s'est montrée tout aussi inefficace avec le tensioactif quaterlylénique **15** qu'avec le tensioactif pentacénique **7** : elle n'a pas permis d'effectuer une séparation sélective des SWNTs HiPco. Nous avons donc essayé la méthode alternative par échange des tensioactifs qui permet de garder les SWNTs continuellement en suspension.

b - Séparation sélective : méthode par échange du SDS et du tensioactif quaterrylénique **15**

Principe

Dans cette méthode alternative calquée là encore sur celle utilisée avec le tensioactif pentacénique **7**, le tensioactif quaterrylénique **15** est ajouté aux suspensions de SWNTs dans le SDS ; le remplacement du SDS par le tensioactif quaterrylénique **15** est favorisé par une irradiation aux ultrasons. Une dialyse est ensuite effectuée pour éliminer le SDS et la fraction des SWNTs qui reste en suspension après centrifugation est analysée.

Procédure détaillée

Pour cette expérience, la suspension de départ de SWNTs a été préparée à l'aide d'ultrasons de forte puissance (600 W ; 1 heure ; § III.1.a).

1,5 mL de cette suspension (masse estimée en SWNTs : 0,1 mg) est mélangé avec une solution du tensioactif quaterrylénique **15** (0,2 mL) à différentes concentrations ($1,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; solution aqueuse contenant 4 équivalents de Tris). L'échange du SDS par le tensioactif quaterrylénique **15** est réalisé en irradiant le mélange dans un bain aux ultrasons (80 W ; 4 heures). Puis le SDS est retiré par dialyse contre de l'eau ultrapure (5 × 200 mL, 5 × 3 h), les échantillons sont rapidement dispersés par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé (17092 × g ; 1,5 heures). Après cette étape de centrifugation, un dépôt était effectivement observé, alors que le surnageant demeurait coloré, indiquant qu'une séparation avait eu lieu.

Analyse par spectroscopie de photoluminescence et interprétation sommaire

Les surnageants ainsi obtenus étaient peu concentrés en SWNTs, ce que nous pensons être dû à la très faible solubilité du tensioactif **15** lui-même. D'autre part, les spectres d'absorption dans le proche infrarouge, très mal résolus, indiquaient que les nanotubes devaient être relativement agrégés. Toutefois, sur ces solutions de SWNTs dans l'eau, des cartes 3D ont pu être obtenues par photoluminescence (Annexe 14). Ces cartes 3D sont partielles car elles ont été obtenues avec un laser qui couvre une gamme d'excitation en longueurs d'onde plus faible. Toutefois, ces résultats de photoluminescence sont assez encourageants puisqu'ils montrent la sélection de certains pics de fluorescence lorsque la concentration en tensioactif **15** augmente dans l'expérience.

Pour obtenir un résultat plus fiable sur l'échantillon de SWNTs sélectionnés par **15** à la concentration maximale, nous avons traité la solution par du SDS de façon à mieux disperser les tubes. De plus, l'eau a été remplacée par D₂O.

En pratique, la solution a d'abord été acidifiée jusqu'à pH = 1 à l'aide d'acide chlorhydrique pour faire précipiter les SWNTs puis rapidement centrifugée (17092 × g ; 10 minutes). Le surnageant

incolore a été éliminé. Et au dépôt, contenant les tubes, a été ajoutée une solution de SDS dans de l'eau deutérée. Enfin le pH du milieu a été ajusté à 8 à l'aide de soude deutérée. Dans ce milieu, les SWNTs ont été à nouveau suspendus sous ultrasons (80 W ; 4 heures).

Cet échantillon a donc pu être analysé par photoluminescence de façon plus précise (Figure 45b). On notera que l'intensité de photoluminescence reste faible. Ceci est dû à la faible quantité de SWNTs mis en suspension avec le tensioactif **15**.

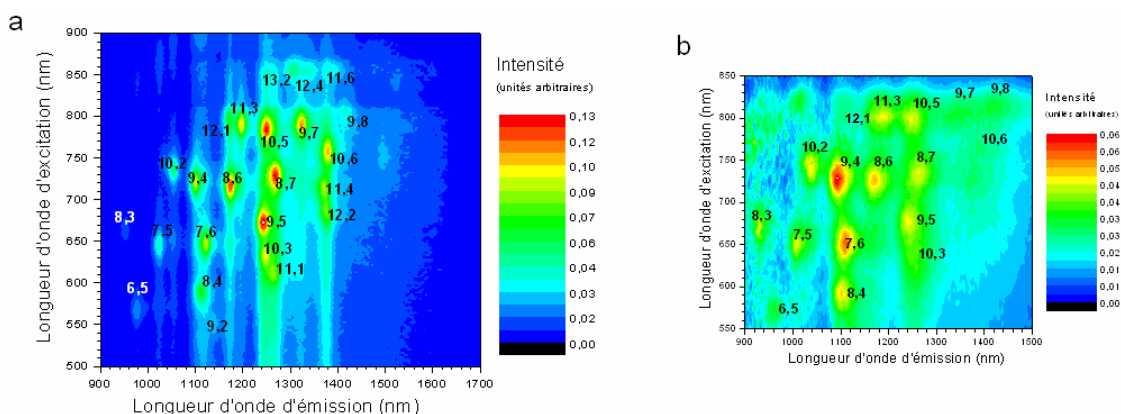


Figure 45

Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs dans D₂O : SWNTs purifiés (référence) (a) et SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif quaternaire **15** (b).

Conclusion

Comme pour le tensioactif **7**, c'est la méthode par échange des tensioactifs (**15** contre le SDS) qui a conduit à la sélection de certains SWNTs à partir du mélange initial. Dans le cas présent, des difficultés analytiques sont apparues du fait de la faible quantité de SWNTs dans les surnageants. Ceci est dû à la très faible solubilité dans l'eau du tensioactif **15** lui-même. La conséquence en est que le bruit de fond sur les cartes de photoluminescence est important. Toutefois, une sélection est visible en faveur, par exemple, du SWNT (9,4).

IV.2. Analyse de la séparation par photoluminescence

a - Incidence du quaternaire **15** sur la photoluminescence des SWNTs

Comme dans le cas du pentacène **7**, on peut se demander si le quaternaire **15** peut réduire l'émission de fluorescence de certains des SWNTs.

Ici aussi, nous avons vérifié par l'absence de saturation sur des spectres d'absorption que l'énergie d'excitation n'était pas entièrement captée par le tensioactif **15**. Sur ces spectres d'absorption, la faiblesse du signal du tensioactif **15** par rapport au signal des SWNTs montre

que les SWNTs peuvent absorber les photons du laser d'excitation, en particulier ceux d'énergie égale à S22.

Cependant, contrairement au pentacène **7**, il n'est pas impossible que le quaterrylène **15** puisse interagir avec les SWNTs. En effet, le quaterrylène **15** possède des groupements électroattracteurs sous la forme de dicarboximides. Ses orbitales HOMO et LUMO sont donc stabilisées. Des transferts électroniques intermoléculaires pourraient être possibles entre le premier état excité des tubes et la LUMO de **15**, modifiant alors la fluorescence des SWNTs (Schéma 55).

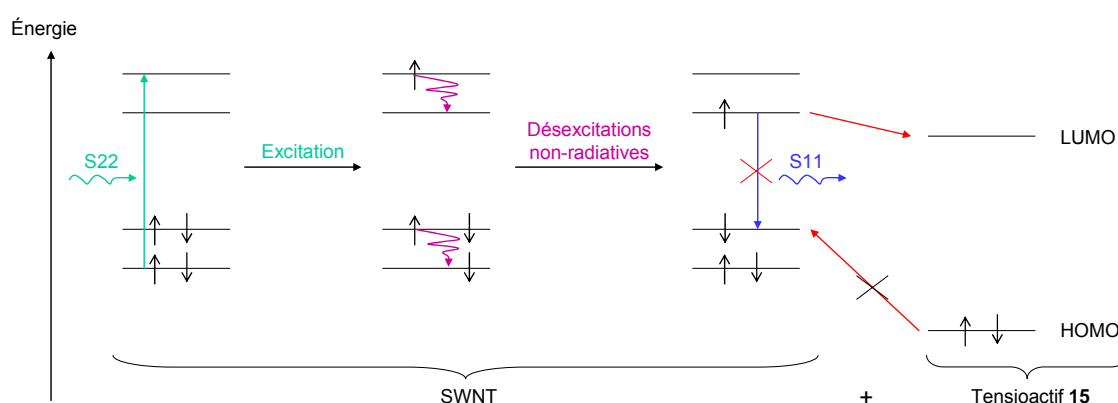


Schéma 55

Schéma représentant les transitions électroniques mises en jeu lors du phénomène d'annihilation de la fluorescence des SWNTs, comme cela peut être le cas en présence du tensioactif **15**.

Néanmoins, il est peu probable que le transfert électronique intermoléculaire des SWNTs vers le quaterrylène **15** soit efficace. En effet, la captation d'un électron par le quaterrylène impliquerait un changement de géométrie de ce dernier, qui perdrait alors sa structure plane, au moins partiellement, ce qui est peu favorable puisque cela signifierait une diminution des interactions de π -stacking.

b - Analyses et interprétations des cartes de photoluminescence

Les cartes de photoluminescence de la Figure 45 présentent certaines différences mais pas aussi franches que celles observées lors de la sélection par le pentacène **7**. Dans le cas présent, il semble que les mêmes tubes soient présents avant et après traitement par le tensioactif **15**. L'analyse plus précise des intensités de photoluminescence montre toutefois un changement dans la population des SWNTs (Figure 46).

Comme précédemment, les intensités de photoluminescence ne peuvent pas être directement reliées aux concentrations en SWNTs puisque les rendements quantiques varient selon les indices. Plus précisément, il est connu que le rendement quantique des SWNTs semi-conducteurs diminue lorsque l'angle d'hélicité diminue, et que les SWNTs zigzag ont un

rendement quantique nul (Chapitre 1). Ainsi, la détection des SWNTs d'angles d'hélicité faibles proches des SWNTs zigzag est bien moins sensible que la détection des SWNTs d'angles d'hélicité plus élevés, proches des SWNTs chaise. Ainsi, sur une carte de photoluminescence, un enrichissement en tubes zigzag grâce au tensioactif **15** sera toujours moins spectaculaire qu'un enrichissement en tubes chaise avec le tensioactif **7**.

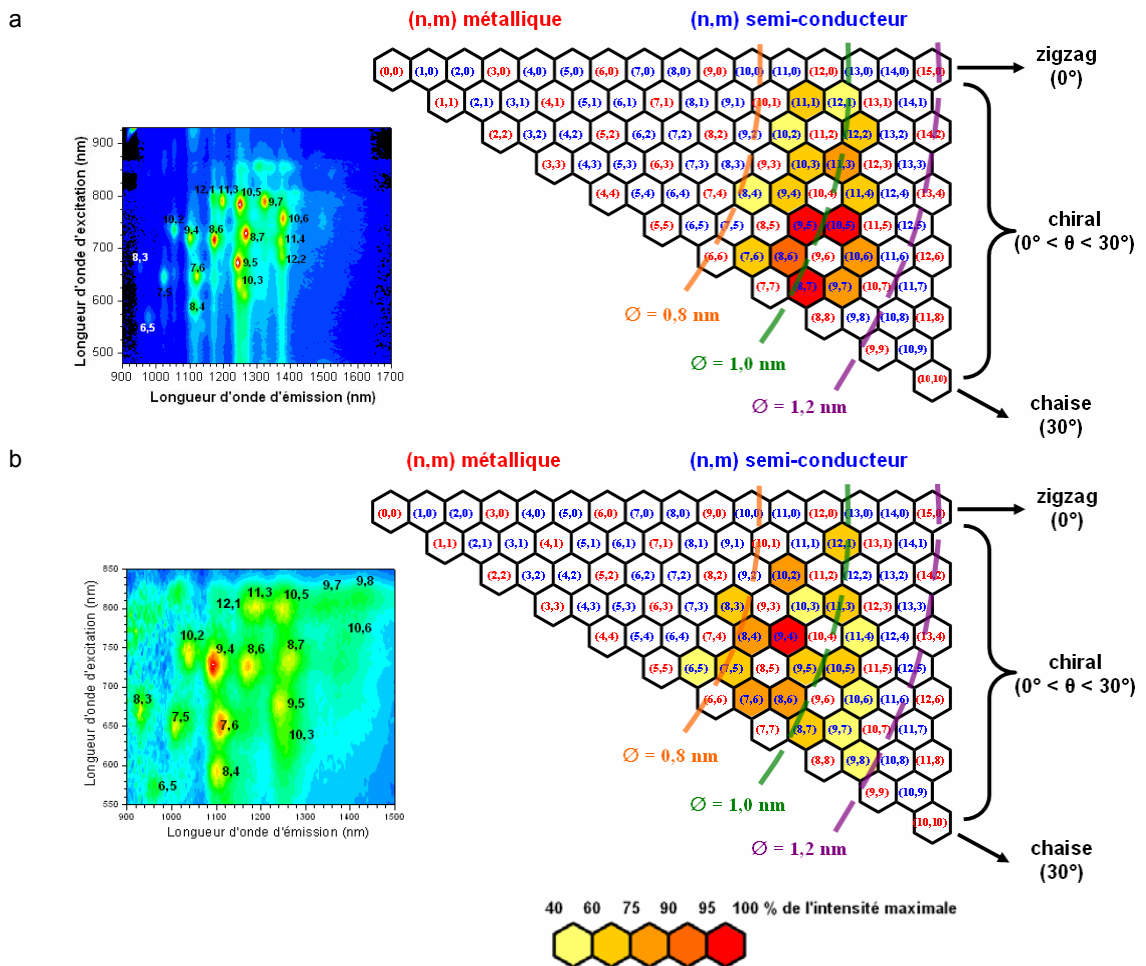


Figure 46

Schémas représentant les intensités croissantes (du jaune pâle au rouge) de photoluminescence de chacun des SWNTs dans le repère de Hamada pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec le tensioactif **15** (b).

A partir des spectres de photoluminescence (Figure 45), les intensités de fluorescence ont été extraites pour chaque SWNT en fonction des indices (n,m) (Annexe 10) et ont été représentées en fonction du diamètre et de l'angle d'hélicité des SWNTs (Figure 47 ; la taille des disques est calibrée de telle sorte que le plus gros disque corresponde au SWNT dont l'intensité de fluorescence est la plus élevée).

Rappelons que, pour effectuer des comparaisons de manière rigoureuse à l'aide de ces diagrammes, il faut se limiter à deux SWNTs A et B et considérer le rapport de la taille des disques avant et après traitement (§ III.2.b).

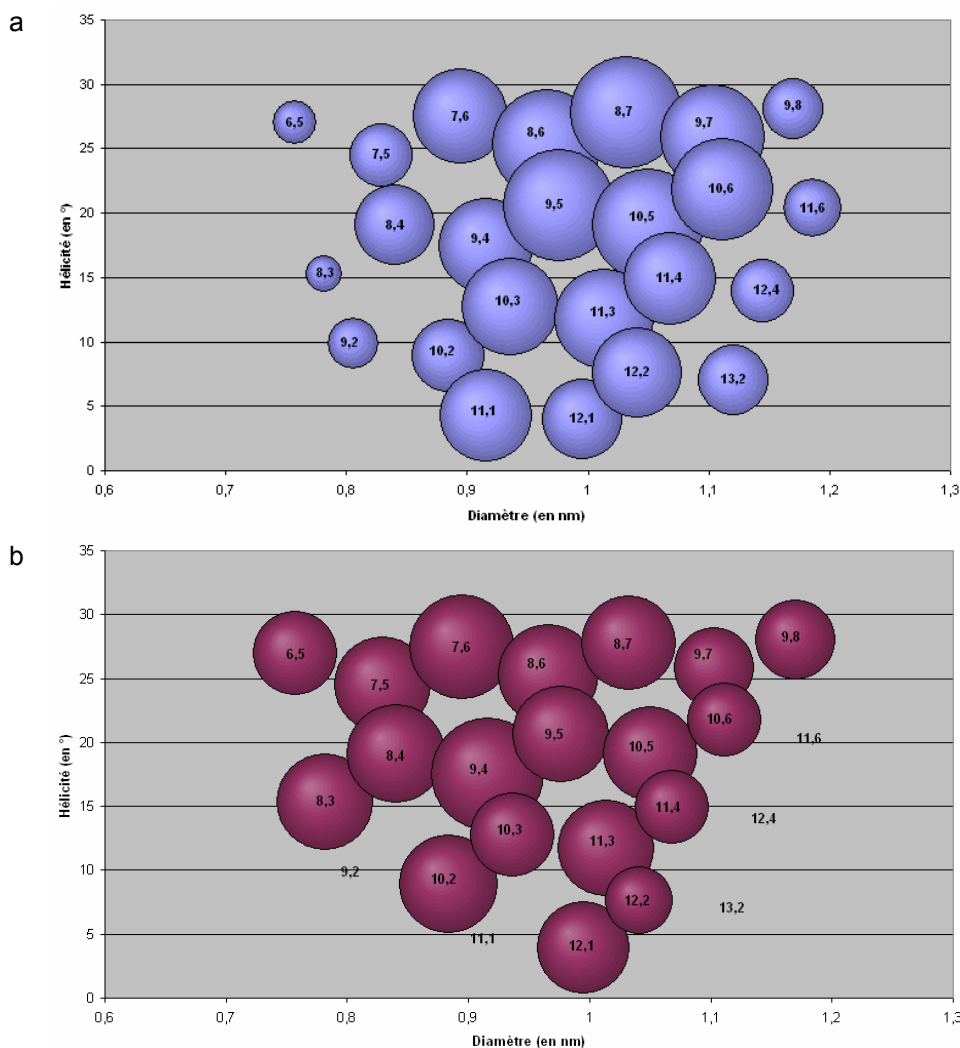


Figure 47

Diagrammes représentant la proportion des SWNTs (n,m) en fonction du diamètre et de l'hélicité pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec le tensioactif **15** (b). La proportion indiquée par la taille des disques est relative à l'intensité de fluorescence. Ainsi, pour que des comparaisons soient valables, il faut se limiter à deux SWNTs A et B avant et après traitement, et regarder l'évolution du rapport de la taille des disques. Dans le cas des SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif **15** (b), l'intensité de photoluminescence de certains SWNTs était trop faible et n'a pas pu être déterminée ; les indices seuls ont été indiqués pour repère.

Il apparaît que les SWNTs de faible diamètre (inférieur à $0,9 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$) ont été globalement enrichis par rapport aux SWNTs de gros diamètres (supérieur à $1,1 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$).

En utilisant les mêmes formules que celles présentées dans le paragraphe III.2.b pour le tensioactif **7**, des efficacités d'enrichissement ont été calculées (Annexe 12) pour les couples de SWNTs A et B dont la différence des diamètres était inférieure à $0,1 \text{ nm}$.¹⁴⁴ En particulier, les efficacités d'enrichissement des SWNTs (12,1) et (10,2) proches des SWNTs zigzag ont été calculées par rapport à des SWNTs de diamètre proches (Tableau 6).¹⁴⁴

	(12,1) 4,0 °		(10,2) 8,9 °
(11,3) 11,7 °	0,3	(10,3) 12,7 °	0,6
(10,3) 12,7 °	0,4	(9,4) 17,5 °	0,3
(11,4) 14,9 °	0,5	(8,4) 19,1 °	0,2
(9,4) 17,5 °	0	(9,5) 20,6 °	0,6
(10,5) 19,1 °	0,5	(7,5) 24,5 °	0
(9,5) 20,6 °	0,5	(8,6) 25,3 °	0,5
(8,6) 25,3 °	0,4	(7,6) 27,5 °	0,3
(8,7) 27,8 °	0,5		

Tableau 6¹⁴⁴

Efficacités d'enrichissement (en italique) des SWNTs (12,1) et (10,2) par rapport à des SWNTs de diamètres proches (différence de diamètre inférieure à 0,1 nm). Les angles d'hélicité correspondants sont indiqués en gras.

Le premier tableau confirme que le SWNT (12,1) (angle d'hélicité : 4,0 °) a été enrichi par rapport aux SWNTs d'angles d'hélicité supérieurs. Cependant, l'efficacité moyenne est modeste, de l'ordre de 0,4. De plus, le SWNT (9,4) (angle d'hélicité de 17,5 °) demeure en proportion équivalente à celle du SWNT (12,1).

Parmi les autres SWNTs qui ont pu être analysés par photoluminescence, ceux qui s'approchent le plus par leur structure des SWNTs zigzag (n,0) sont les SWNTs (12,2) et (10,2). Cependant, ces deux SWNTs présentent un angle d'hélicité de 7,6 ° et de 8,9 ° respectivement, c'est-à-dire sensiblement différent de celui de 0 ° des SWNTs zigzag. Pour ces deux SWNTs, le traitement n'a pas le même effet. Le SWNT (12,2), de diamètre assez élevé (1,04 nm), est globalement appauvri. Au contraire, le SWNT (10,2), de diamètre plus petit (0,88 nm), a été globalement enrichi par rapport aux SWNTs d'angles d'hélicité supérieurs. Là encore l'efficacité d'enrichissement est modeste, de 0,4 en moyenne (second tableau) et le SWNT (7,5) (angle d'hélicité de 24,5 ° et diamètre de 0,83 nm) a au contraire été enrichi par rapport au SWNT (10,2).

On observe donc la sélection des SWNTs d'angle d'hélicité très faible (inférieur à 5 °) proche des SWNTs zigzag. Cette sélection est peu efficace puisque les autres SWNTs, bien qu'appauvris, sont toujours présents. Par ailleurs, les SWNTs de faible diamètre (inférieur à 0,9 nm ± 0,05 nm) ont été globalement enrichis par rapport aux SWNTs de gros diamètres (supérieur à 1,1 nm ± 0,05 nm).

IV.3. Analyse de la séparation par spectroscopie Raman

Les surnageants de SWNTs sélectionnés par le tensioactif **15** et préalablement étudiés par spectroscopie de photoluminescence ont également été analysés par spectroscopie Raman.

Pour la spectroscopie Raman, les échantillons dans l'eau à l'issue de la sélection par le tensioactif **15** ont été lavés comme précédemment (§ IV.1.a). Les SWNTs nus en dépôt solide ont été analysés. Ainsi, la suspension a été acidifiée jusqu'à $\text{pH} = 1$ à l'aide d'acide chlorhydrique, ce qui conduit à l'agrégation des nanotubes. Des cycles de centrifugation, élimination du surnageant puis lavage au diméthylsulfoxyde (dans lequel le tensioactif **15** se dissout légèrement à chaud) dans un bain à ultrasons (80 W ; 1 min), permettaient d'éliminer correctement le tensioactif (les solvants de lavage, initialement bleus, étaient finalement incolores). Après un dernier lavage au méthanol, les SWNTs sont séchés sous vide et déposés sur un support plastique de polystyrène.

Les échantillons de SWNTs sélectionnés par le tensioactif **15** ont également été analysés par spectroscopie Raman. Pour cela, après élimination du tensioactif **15** grâce à des cycles de lavage, les SWNTs étaient déposés dans des boîtes de Pétri en polystyrène puis laissés à l'air libre afin de procéder à leur séchage.

Deux lasers, excitant à 514,5 nm (2,41 eV) et à 647,1 nm (1,92 eV) ont été utilisés et les spectres Raman des RBM obtenus sont présentés en Figure 48. La courbe en noir correspond aux SWNTs avant traitement, la courbe en vert aux SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif **15**. D'après les diagrammes de Kataura correspondants (Annexe 13) et comme nous l'avons vu précédemment (§ I.2), il est possible de repérer les indices (n,m) sur les spectres Raman. De façon générale, les SWNTs de gros diamètres résonnent à des fréquences plus faibles que ne résonnent les SWNTs de plus petits diamètres. Ainsi, sur ces deux séries de spectres, on observe que les modes de vibration aux hautes fréquences sont augmentées par le traitement en présence du tensioactif **15**. On peut donc en déduire qu'un enrichissement des SWNTs de petits diamètres a été effectué.

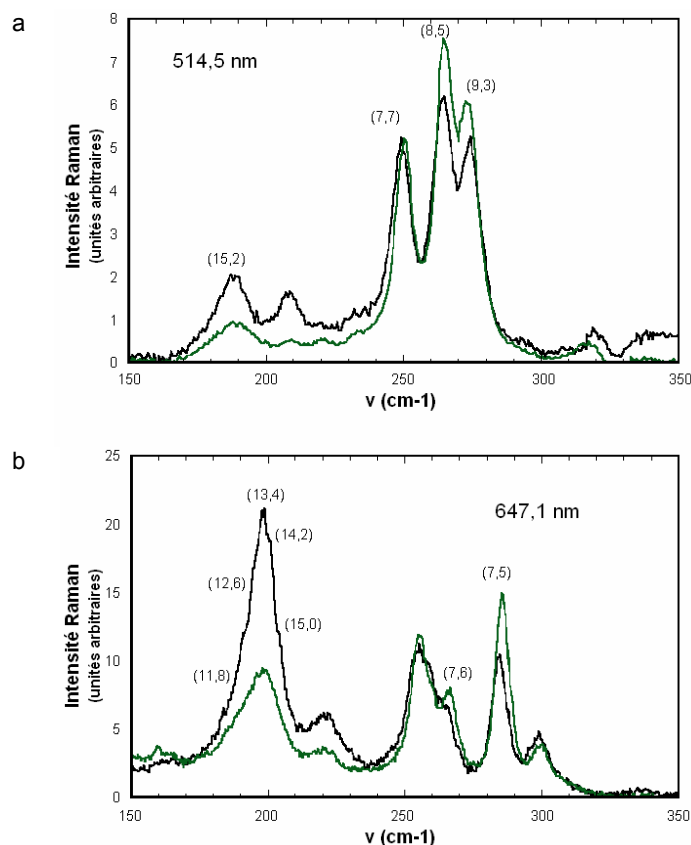


Figure 48

Spectres Raman des SWNTs avant traitement (en noir) et après séparation sélective avec le tensioactif **15** (en vert) pour des excitations à 514,5 nm (a) et 647,1 nm (b). Les attributions sont données grâce aux diagrammes de Kataura figurant en Annexe 13.

En s'intéressant aux indices des tubes, on remarque sur les spectres de la Figure 48a que, parmi les SWNTs métalliques de la famille 21, le SWNT (7,7) a été légèrement appauvri par rapport aux SWNTs (8,5) et (9,3) (angles d'hélicité respectifs : $22,4^\circ$ et $13,9^\circ$). De même, sur les spectres de la Figure 48b, le SWNT (7,5) d'angle d'hélicité $24,5^\circ$ a été très légèrement enrichi par rapport au SWNT (7,6) d'angle d'hélicité $27,5^\circ$. Par conséquent, il semble que parmi les SWNTs de petits diamètres, une sélection a eu lieu. Elle privilégie les faibles angles d'hélicité, comme nous l'espérons.

IV.4. Conclusion

Les résultats de photoluminescence et de spectroscopie Raman montrent que le tensioactif quaterrylénique **15** a permis de sélectionner préférentiellement les SWNTs de petits diamètres ainsi que ceux dont la structure se rapprochaient des SWNTs zigzag. Cette sélection est néanmoins peu efficace dans la mesure où les SWNTs de structure proche des SWNTs chaise demeurent en quantité non négligeable dans l'échantillon après séparation.

Les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir des cartes de photoluminescence exploitables reflètent la faible quantité de SWNTs solubilisés par le tensioactif **15**. Ceci est dû à la mauvaise solubilité du quaterrylène **15** lui-même. Il faudrait envisager la synthèse d'un quaterrylène qui s'agrège moins pour résoudre ce problème car nous pouvons espérer qu'un quaterrylène qui entraîne plus de tubes en solution permette d'améliorer la sélection. C'est ce que nous avons observé avec le tensioactif pentacénique **7**, à savoir que la sélection était meilleure lorsque la concentration en tensioactif était importante. Le surnageant était alors concentré en SWNTs et les effets de bruit de fond liés à la présence de quelques SWNTs éventuellement solubilisés par le SDS résiduel étaient largement minoritaires.

V. Séparation avec les tensioactifs chiraux

Les séparations avec les tensioactifs chiraux **25** (Schéma 56) ont été réalisées en reproduisant les méthodes qui avaient donné des résultats positifs avec les tensioactifs pentacénique **7** et quaterrylénique **15**. La sélection a été mise en évidence par photoluminescence. Des premiers résultats de dichroïsme circulaire sont présentés.

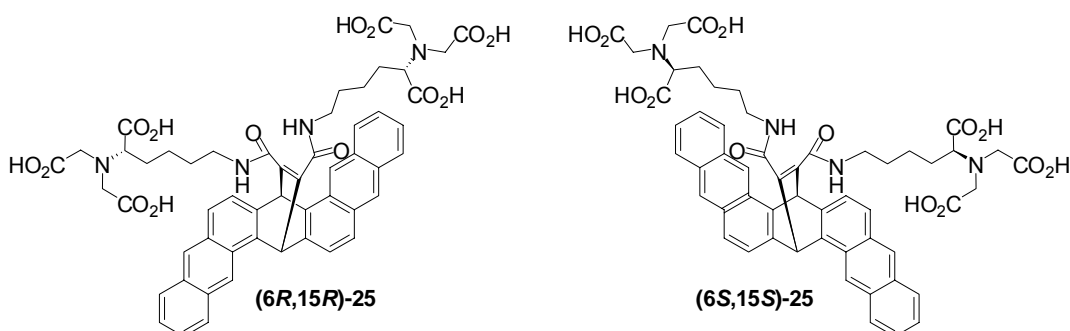


Schéma 56
Les deux tensioactifs chiraux **25**.

V.1. Protocole de séparation

Le protocole expérimental utilisé est le même pour les deux tensioactifs **(6R,15R)-25** et **(6S,15S)-25**.

Principe

Le tensioactif **25** est ajouté aux suspensions de SWNTs dans le SDS ; le remplacement du SDS par la molécule **25** est favorisé par une irradiation aux ultrasons. Une dialyse est ensuite effectuée pour éliminer le SDS et la fraction des SWNTs qui reste en suspension est analysée.

Procédure détaillée

Pour cette expérience, la suspension de départ de SWNTs a été préparée à l'aide d'ultrasons de faible puissance (20 W ; 1 heure ; § III.1.a).

0,50 mL de cette suspension (masse estimée en SWNTs : 0,05 mg) est mélangée avec une solution du tensioactif **25** (1,20 mL) à différentes concentrations ($3 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; tampon "Tris", pH = 8). L'échange du SDS par le tensioactif **25** est réalisé en irradiant le mélange dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures). Finalement, le SDS est retiré par dialyse, d'abord contre de l'eau ultrapure puis contre de l'eau deutérée, afin de pouvoir analyser les échantillons par photoluminescence. Un peu de soude deutérée a dû être ajoutée pour se placer à

pH = 8-9. Le mélange du dépôt et du surnageant a finalement été à nouveau rapidement dispersé par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé ($17092 \times g$; 1,5 heures). Après cette étape de centrifugation, un dépôt était effectivement observé, alors que le surnageant demeurait coloré, indiquant qu'une séparation avait eu lieu.

Analyse et interprétation sommaire

Ce protocole a permis d'obtenir des spectres 3D de photoluminescence avec les deux tensioactifs **25** (Figure 49), ce qui indique que nous avons obtenu des suspensions fines de SWNTs.

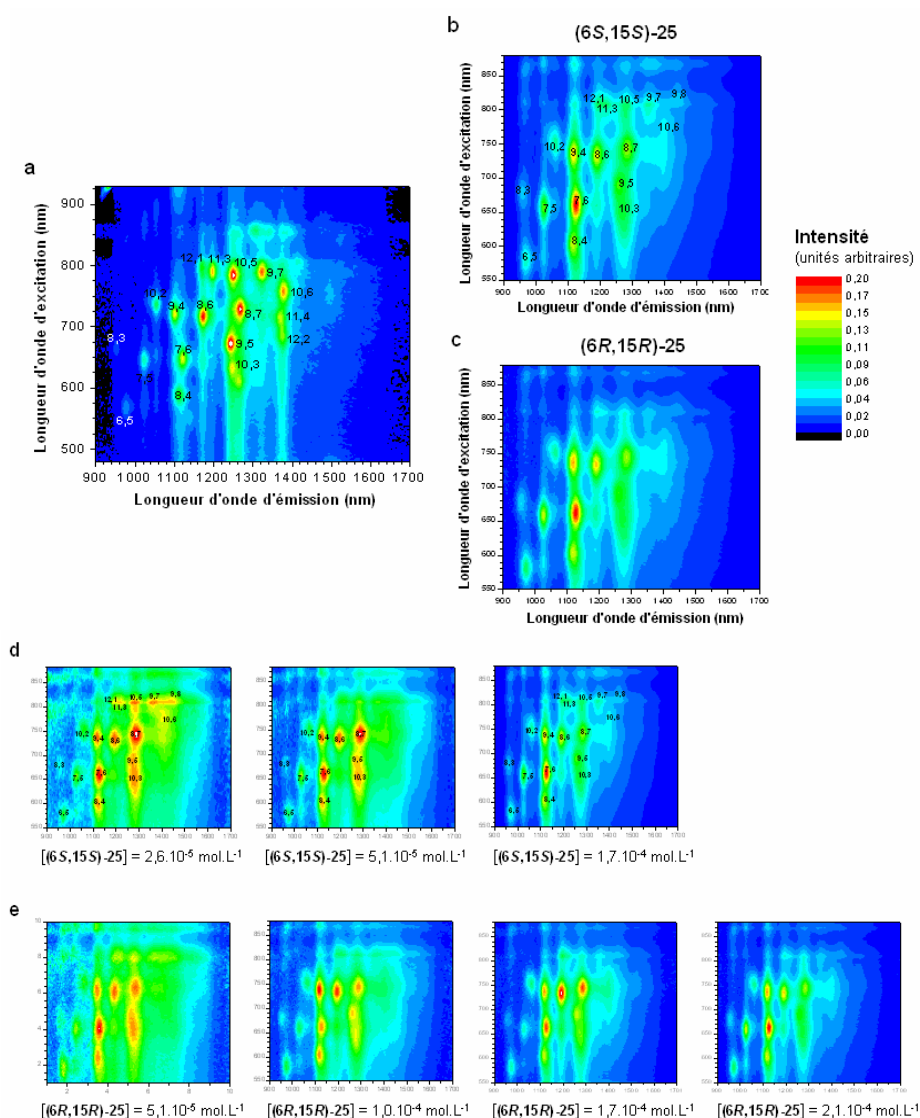


Figure 49

Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs dans D₂O : SWNTs de référence (a) et SWNTs séparés sélectivement avec les tensioactifs chiraux **(6S,15S)-25** (b et d) et **(6R,15R)-25** (c et e). L'utilisation des tensioactifs **25** en concentration croissante se traduit par une sélection accrue qui se manifeste par la disparition de certains pics de photoluminescence (d et e, de gauche à droite). La sélection est optimale pour une concentration en tensioactif **25** à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (b et c).

L'analyse des spectres 3D des SWNTs sélectionnés montre une évolution progressive de la composition des mélanges selon la concentration en composé **25** utilisée. A partir du mélange initial des SWNTs HiPco (Figure 49a), l'utilisation des tensioactif **25** en concentration croissante conduit à la disparition progressive d'un grand nombre de pics de photoluminescence sur les cartes 3D (Figure 49d et Figure 49e). C'est à la concentration maximale des tensioactifs **25** que nous observons la meilleure sélection des SWNTs : le pic de photoluminescence pour le SWNT (7,6) est alors largement majoritaire.

Les spectres 3D des SWNTs sélectionnés avec les tensioactifs **(6S,15S)-25** ou **(6R,15R)-25** à des concentrations proches sont semblables (cartes b et c de la Figure 49), ce qui indique que les SWNTs sélectionnés avec les deux tensioactifs sont les mêmes, ou sont énantiomères. Cette similitude des spectres b et c de la Figure 49 est par ailleurs une preuve supplémentaire quant à la reproductibilité des expériences.

Influence des concentrations en SWNTs et en tensioactif **25** sur les sélections

Dans un premier temps, l'influence de la concentration en SWNTs dans l'échantillon sur le processus de séparation a été étudiée. En conservant le rapport SWNTs sur tensioactif **(6R,15R)-25** constant, deux solutions ont été préparées à partir de :

- 0,50 mL de la suspension de SWNTs ; concentration finale en tensioactif **(6R,15R)-25** : $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ (volume total : 1,7 mL ; Figure 50a).
- 0,25 mL de la suspension de SWNTs ; concentration finale en tensioactif **(6R,15R)-25** : $8,5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (volume total : 1,7 mL ; Figure 50b).

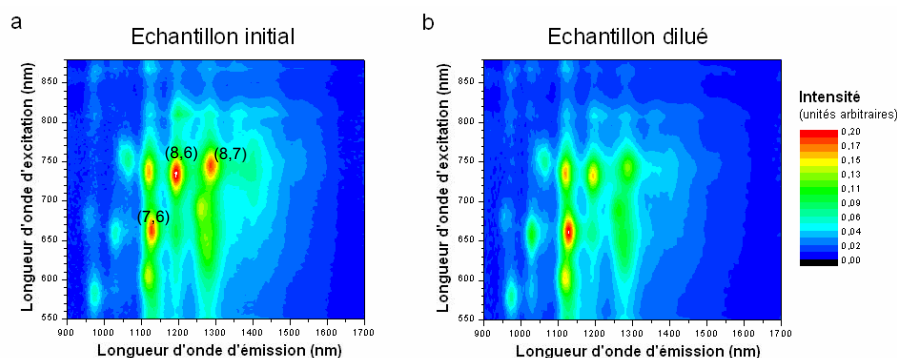


Figure 50

Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif chiral **(6R,15R)-25**. A proportion constante de SWNTs par rapport au tensioactif **(6R,15R)-25**, un échantillon plus dilué en SWNTs (b) donne une meilleure séparation qu'un échantillon plus concentré (a).

Les spectres 3D de photoluminescence obtenus montrent que l'échantillon dilué (Figure 50b) donne une meilleure séparation que l'échantillon concentré (Figure 50a). En effet, dans ce dernier cas, les SWNTs (8,6) et (8,7) en particulier demeurent en proportion non négligeables par rapport au SWNT (7,6).

Par ailleurs, nous avons observé que les séparations avec les tensioactifs ne sont efficaces qu'à partir d'un certain seuil de concentration en dessous duquel très peu de SWNTs sont sélectionnés (Figure 49d et Figure 49e). Des expériences supplémentaires ont été conduites avec le tensioactif chiral **(6R,15R)-25** pour déterminer s'il y avait également une concentration maximale au-delà de laquelle la sélection était moins efficace. Les deux échantillons suivants ont été préparés selon le protocole précédent à partir de deux fois moins de tubes que précédemment et avec des concentrations fortes en tensioactifs :

- 0,25 mL de la suspension de SWNTs ; concentration finale en tensioactif **(6R,15R)-25** : $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (volume total : 1,7 mL ; Figure 51a.)
- 0,25 mL de la suspension de SWNTs ; concentration finale en tensioactif **(6R,15R)-25** : $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (volume total : 1,7 mL ; Figure 51b).

Ainsi, à quantité constante de SWNTs, le fait de doubler la quantité de tensioactif **25** conduit à une séparation équivalente. En effet, à 0,1 ou 0,2 μmol de tensioactif **25** (Figure 51a), la proportion du SWNT (7,6) par rapport aux SWNTs (9,4), (7,5) et (6,5) ne change pas (Figure 51b).

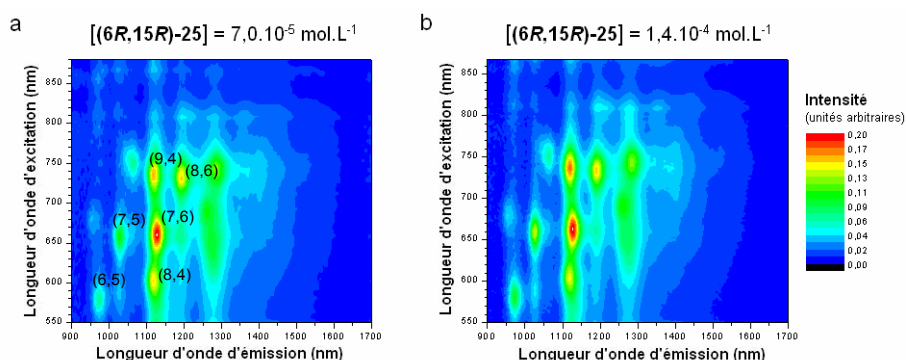


Figure 51

Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif chiral **(6R,15R)-25**. A quantité constante de SWNTs, un échantillon contenant davantage de tensioactif **(6R,15R)-25** (b) donne une séparation légèrement moins bonne qu'un échantillon qui en contient deux fois moins (a).

Conclusion

L'échange des tensioactifs ((**6S,15S**)-**25** ou (**6R,15R**)-**25** contre le SDS) par compétition a permis de réaliser une séparation sélective de SWNTs. Le protocole est donc validé. De plus, nous avons montré avec le tensioactif (**6R,15R**)-**25** qu'il est préférable de travailler avec des échantillons de SWNTs dilués. Enfin, à partir d'une certaine quantité de tensioactif (**6R,15R**)-**25**, l'existence d'un palier quant à l'efficacité de séparation est atteinte.

V.2. Analyse de la séparation par photoluminescence

a - Incidence des tensioactifs **25** sur la photoluminescence des SWNTs

L'influence des tensioactifs **25** sur les propriétés de fluorescence des SWNTs est très peu probable. En effet, les tensioactifs **25** présentent un corps aromatique bien moins étendu que les tensioactifs **7** et **15**, impliquant un écart énergétique entre la HOMO et la LUMO bien plus important. Ainsi, le transfert électronique intermoléculaire entre un SWNT excité et le tensioactif **25** est encore moins favorable qu'il ne l'était avec le tensioactif **7** (Schéma 57).

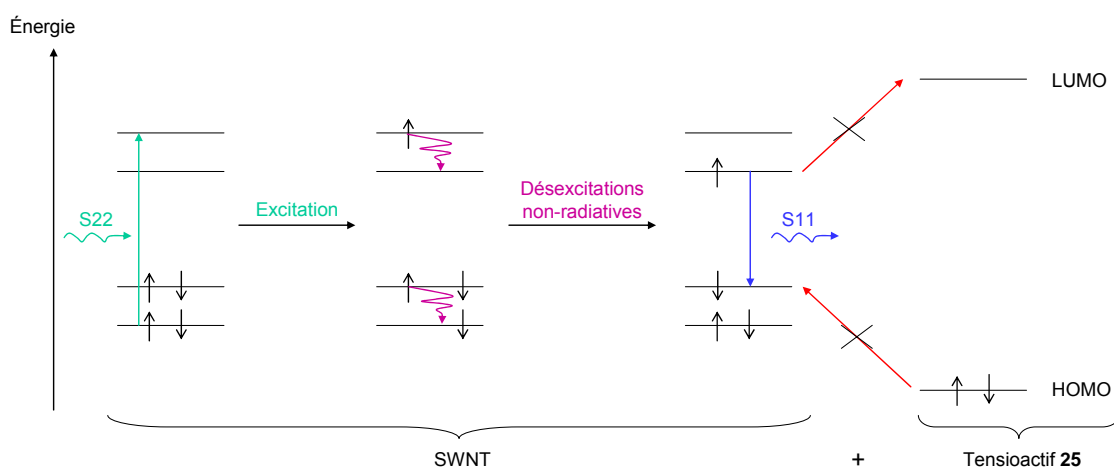


Schéma 57

Schéma représentant les transitions électroniques mises en jeu lors du phénomène de fluorescence des SWNTs. Le tensioactif **25** ne peut pas gêner ce phénomène.

b - Analyses et interprétations des cartes de photoluminescence

A partir des cartes de photoluminescence b et c de la Figure 49, l'extraction de données numériques, et en particulier des intensités de fluorescence, a été réalisée pour chaque SWNT en fonction de ses indices (n,m) (Annexe 10). A partir de ces valeurs, le code de couleur du jaune au rouge adopté pour décrire les intensités croissantes de fluorescence est représenté sur les diagrammes de Hamada de la Figure 52 et les diagrammes où l'intensité de fluorescence est indiquée par la taille des disques à la fois en fonction du diamètre et de l'hélicité sont représentés sur la Figure 53. Rappelons que, pour effectuer des comparaisons de manière rigoureuse, il faut se limiter à deux SWNTs A et B (§ III.2.b).

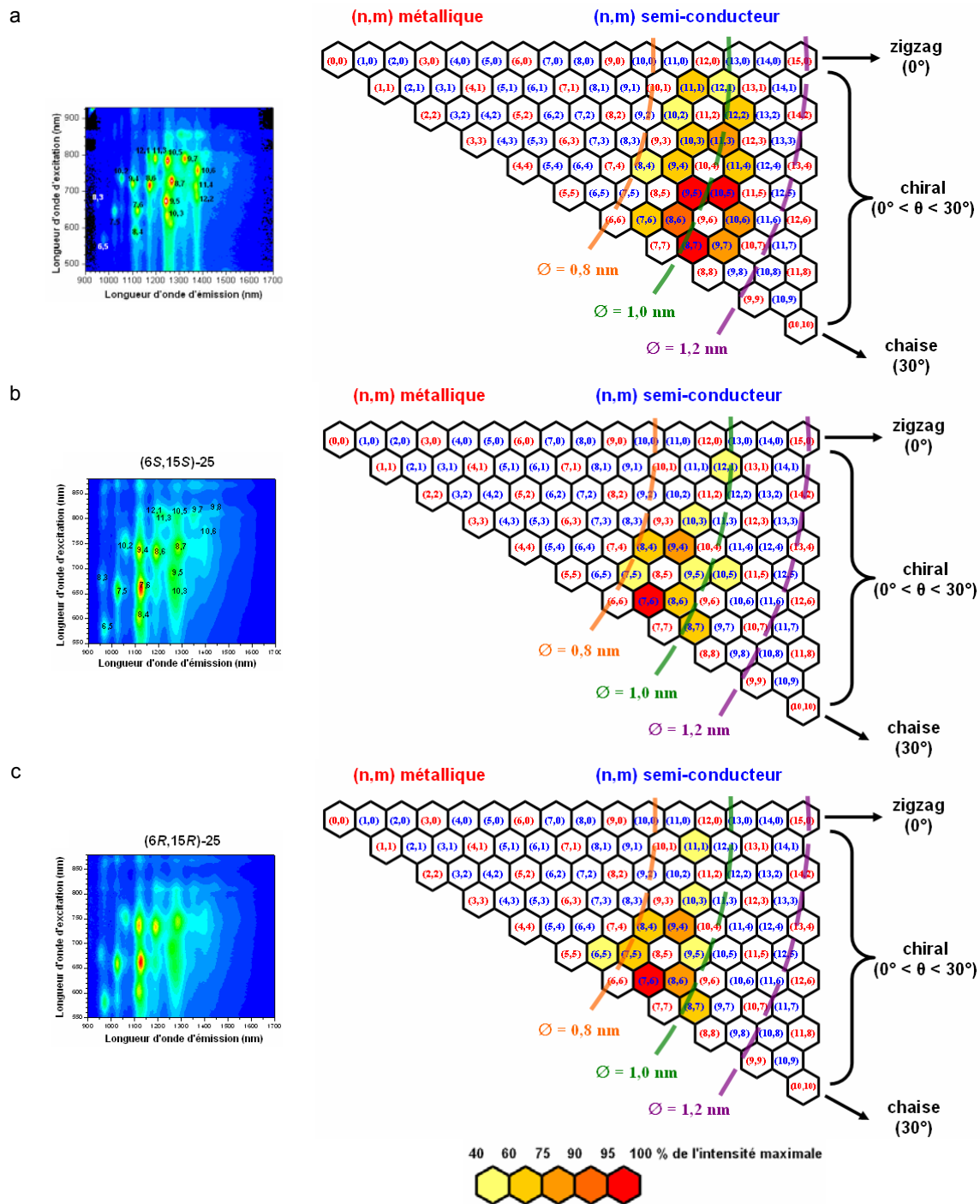


Figure 52

Schémas représentant les intensités croissantes (du jaune pâle au rouge) de photoluminescence de chacun des SWNTs dans le repère de Hamada pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec les tensioactifs **(6S,15S)-25** (b) et **(6R,15R)-25** (c) à la concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

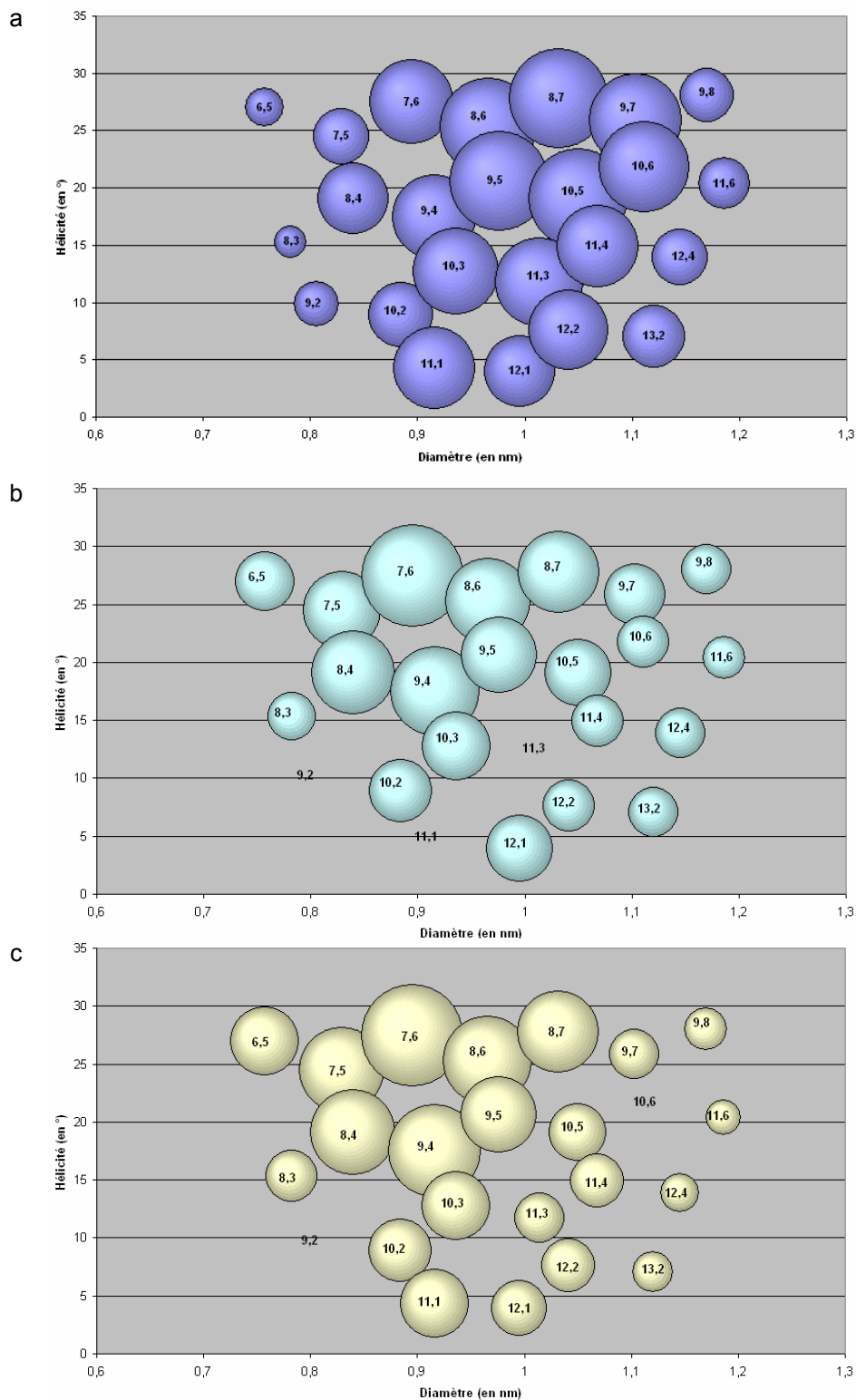


Figure 53

Diagrammes représentant la proportion des SWNTs (n,m) en fonction du diamètre et de l'hélicité pour les SWNTs avant (a) et après séparation sélective avec les tensioactifs **(6S,15S)-25** (b) et **(6R,15R)-25** (c). La proportion indiquée par la taille des disques est relative à l'intensité de fluorescence. Ainsi, pour que des comparaisons soient valables, il faut se limiter à deux SWNTs A et B avant et après traitement, et regarder l'évolution du rapport de la taille des disques. Dans le cas des SWNTs séparés sélectivement avec les tensioactifs **25** (b et c), l'intensité de photoluminescence de certains SWNTs était trop faible et n'a pas pu être déterminée ; les indices seuls ont été indiqués pour repère.

Nous pouvons à nouveau remarquer la très grande similarité entre les sélections réalisées par les deux énantiomères **25**. Ceci était attendu puisque les propriétés de photoluminescence de deux SWNTs énantiomères sont identiques.

Les diagrammes (Figure 52 et Figure 53) montrent que les SWNTs de petits diamètres (moins de 1 nm) ont été sélectionnés. La géométrie des tensioactifs **25** pourrait expliquer ce résultat. En effet, les deux anthracènes qui le composent sont inclinés et forment les bras d'une pince dans laquelle les SWNTs de plus petits diamètres rentreraient plus facilement que des SWNTs plus gros (Schéma 58).

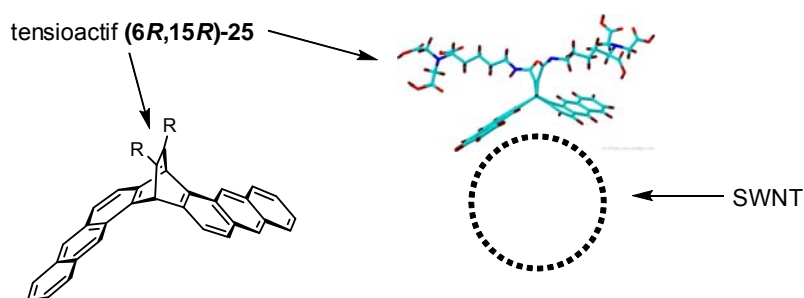


Schéma 58

Schémas représentant la pince formée par les anthracènes du tensioactif **25**, dans laquelle les SWNTs de plus petits diamètres rentreront plus facilement que des SWNTs plus gros.

La sélection selon l'angle d'hélicité est moins évidente. Tous les angles sont effectivement représentés. Cependant, il semble que les SWNTs d'angle d'hélicité proche de 30 ° sont les plus représentés. En particulier, le tube (7,6) (diamètre = 0,89 nm, hélicité = 27,5 °) présente l'intensité de fluorescence la plus élevée après séparation avec l'un ou l'autre des tensioactifs **25**.

c - Conclusion

Les tensioactifs chiraux **25** ont permis de séparer préférentiellement les SWNTs de petits diamètres et d'angles d'hélicité proche de 30 °.

V.3. Dichroïsme circulaire

a - Généralités

Pour déterminer si les SWNTs sélectionnés avec le tensioactif (**6S,15S**)-**25** sont énantiomères de ceux sélectionnés avec le tensioactif (**6R,15R**)-**25**, les échantillons ont été analysés par dichroïsme circulaire (DC). En effet, le dichroïsme circulaire devrait théoriquement permettre de déterminer si un mélange racémique de SWNTs a pu être dédoublé (§ I.3).

Rappelons que les signaux d'un spectre de dichroïsme circulaire sont observés exclusivement dans des domaines de longueurs d'onde d'absorption du composé étudié (§ I.3). Ainsi, les spectres de dichroïsme circulaire des tensioactifs **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25** présentent tout deux des *extrema* à 250 et 272 nm dans la gamme de longueurs d'onde correspondant à leur pic d'absorption principal en UV (Figure 54).

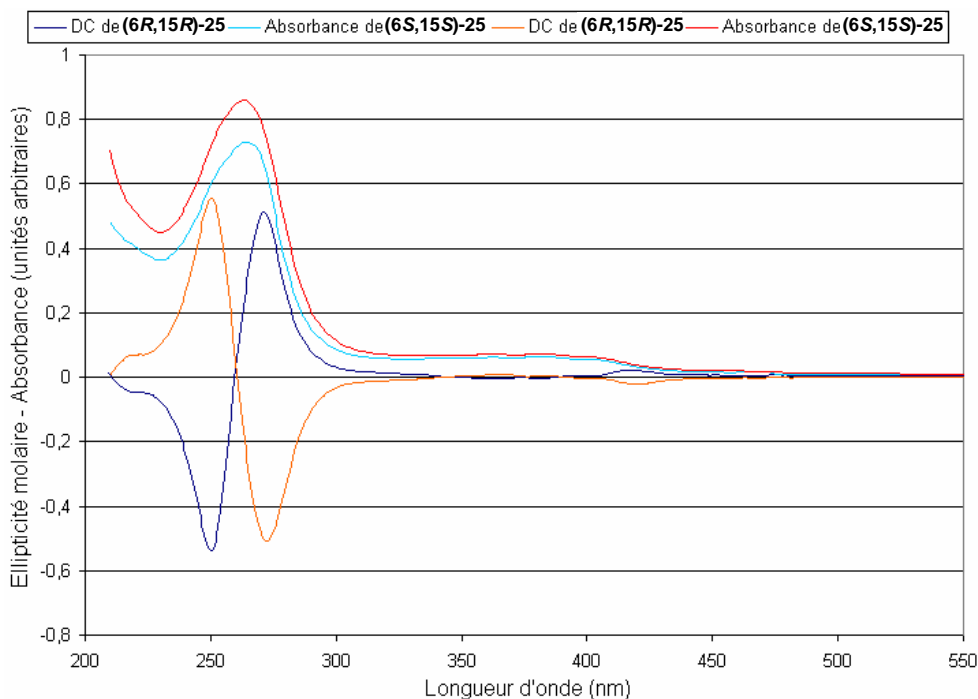


Figure 54
Spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire
des tensioactifs **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25**.

Considérons l'analyse par dichroïsme circulaire d'échantillons de SWNTs sélectionnés par les tensioactifs **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25**. Puisque ces échantillons sont composés de plusieurs types de SWNTs, les spectres auxquels nous pouvons nous attendre seraient le résultat de la somme des signaux dus à chacun des SWNTs présents. Il est donc attendu que les spectres de dichroïsme circulaire soient complexes et mal définis.

Les spectres de dichroïsme circulaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil JASCO (modèle J-810) qui permet en théorie d'enregistrer des signaux à des longueurs d'ondes jusqu'à 900 nm. Cependant, il s'est avéré que les résultats n'étaient pas fiables au-delà de 650 nm. Par conséquent, les bandes d'absorption S11 et S22 des SWNTs semi-conducteurs n'ont pas pu être sondées (Figure 55).

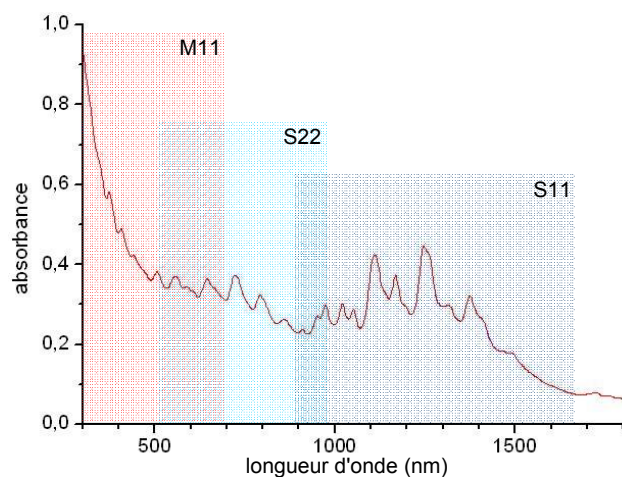


Figure 55

Spectre d'absorption de l'échantillon de SWNTs HiPco avant séparation (Chapitre 1, § II.1).

b - Etude par dichroïsme circulaire des SWNTs en présence des tensioactifs **25**

Dans un premier temps, les échantillons préparés pour la photoluminescence (§ V.1 ci-dessus ; tensioactif **25** à 2.10^{-4} mol.L⁻¹) ont été analysés, c'est-à-dire qu'il s'agit de suspensions dans D₂O de SWNTs sur lesquels est adsorbé le tensioactif **25**.

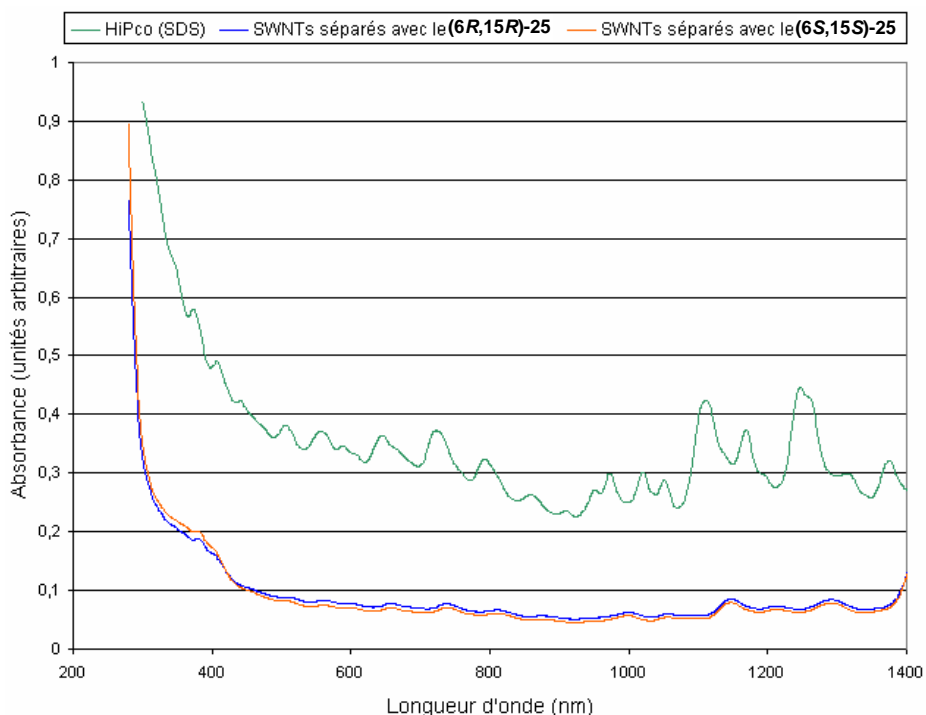


Figure 56

Spectres d'absorption des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux : le motif anthracénique des tensioactifs saturer le signal en dessous de 300 nm. (Le spectre d'absorption des SWNTs HiPco avant séparation est indiqué pour repère.)

Etant donné que les tensioactifs anthracéniques étaient présents dans la solution, l'absorbance en dessous de 300 nm est importante (Figure 56). Les courbes de dichroïsme circulaire ont par conséquent été enregistrées entre 320 et 650 nm pour éviter qu'elles ne soient saturées (Figure 57).

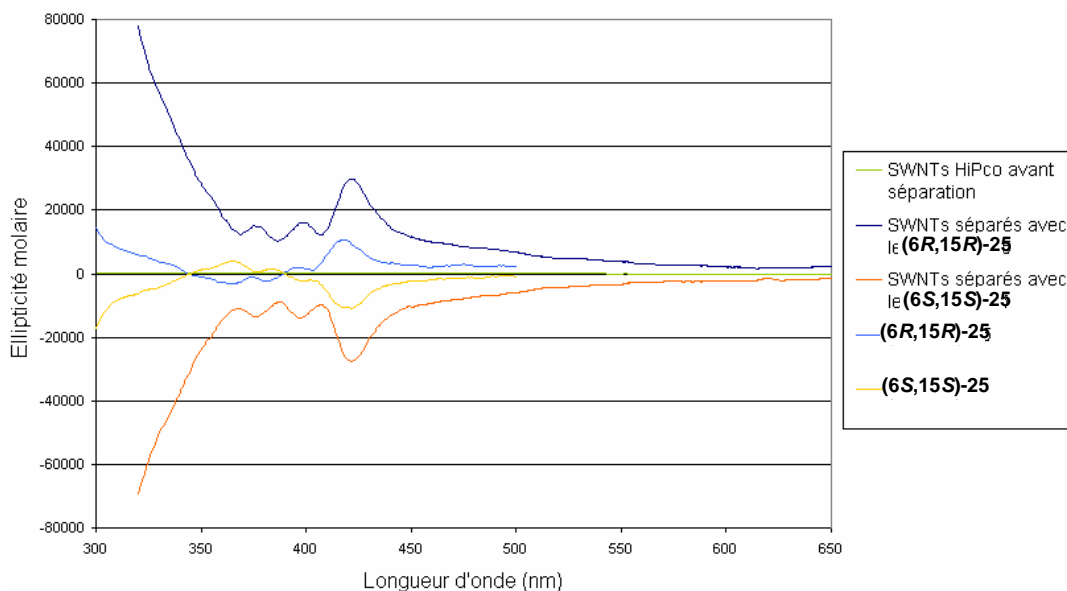


Figure 57

Spectres de dichroïsme circulaire des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux à la même concentration. Le spectre de DC des SWNTs HiPco avant traitement se superpose à la ligne de base. (Les spectres de DC des tensioactifs chiraux sont également indiqués pour repère.)

Sur la Figure 57, nous observons que l'échantillon de SWNTs HiPco de départ en solution dans le SDS ne possède aucune activité en dichroïsme circulaire, puisque ce mélange est racémique (courbe verte). En revanche, les échantillons de SWNTs sélectionnés par les tensioactifs chiraux **25** présentent un signal de dichroïsme circulaire. Ces spectres (Figure 57 ; courbes orange et bleu foncé) sont différents de ceux des tensioactifs seuls (courbes jaune et bleu clair). Néanmoins, les *extrema* des spectres des tensioactifs coïncident avec ceux des SWNTs en leur présence. Les tensioactifs sont donc probablement la cause de ces signaux et les petits décalages observés seraient liés à la présence des SWNTs sur lesquels ils se sont adsorbés. Si des signaux de dichroïsme circulaire liés aux SWNTs existent, il semble donc qu'ils soient masqués par ceux des tensioactifs aromatiques **25**.

c - Analyse des SWNTs lavés des tensioactifs

Pour s'affranchir de la présence des tensioactifs, les SWNTs ont été lavés selon les protocoles utilisés précédemment (§ III.1.b), puis à nouveau mis en suspension à l'aide d'ultrasons dans une solution de SDS à 1 %.

Pour chacun des échantillons de SWNTs, la suspension a ainsi été acidifiée jusqu'à pH = 1 à l'aide d'acide chlorhydrique afin de procéder à l'agrégation des nanotubes. Des cycles de centrifugation, élimination du surnageant puis lavage au méthanol (dans lequel les tensioactifs **25** se dissolvent) dans un bain à ultrasons (80 W ; 1 min), permettaient d'éliminer le tensioactif. Enfin, les SWNTs sont rincés à l'eau deutérée puis à nouveau mis en suspension à l'aide d'ultrasons (80 W ; 4 heures) dans une solution de SDS à 1 % dans l'eau deutérée.

Les spectres d'absorption de ces suspensions sont présentés sur la Figure 58 (courbes orange et bleu foncé). En dehors des bandes caractéristiques des SWNTs, le pic à 264 nm indique que du tensioactif (courbes jaune et bleu clair) demeure dans les échantillons malgré le lavage. Ceci se vérifie sur les spectres de dichroïsme circulaire (Figure 59, courbes orange et bleu foncé) par des signaux à 246 et 273 nm semblables à ceux des tensioactifs (courbes jaune et bleu clair). Toutefois, en considérant les signaux de dichroïsme circulaire après 300 nm des échantillons lavés par rapport aux échantillons de départ, il apparaît que la quantité de tensioactif résiduel est faible (disparition des pics entre 350 et 450 nm ; Figure 60).

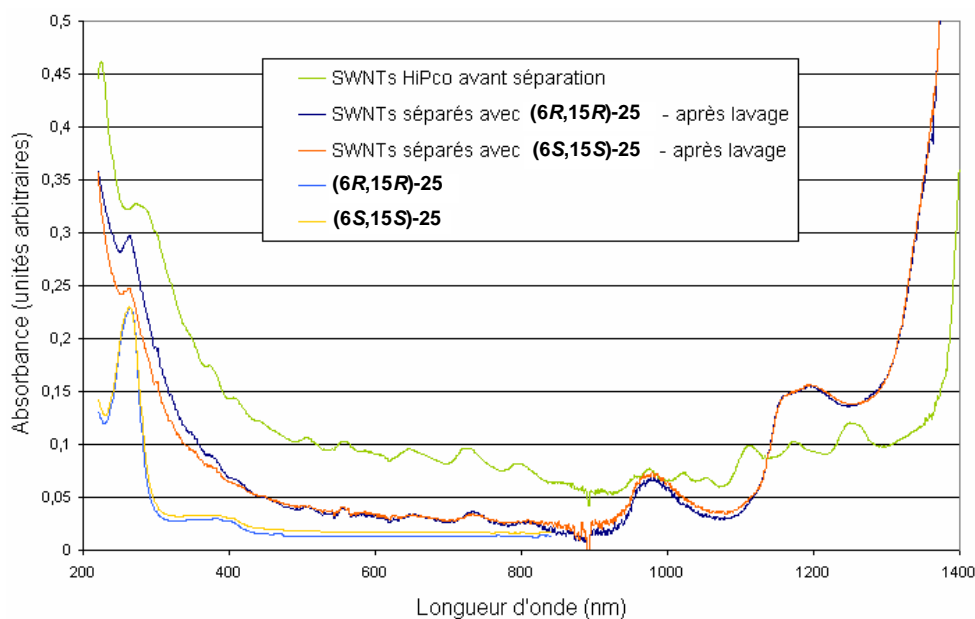


Figure 58

Spectres d'absorption des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux. La présence d'une bande à 264 nm montre que les tensioactifs n'ont pas été complètement éliminés malgré les lavages. (Les spectres d'absorption des SWNTs HiPco avant traitement et des tensioactifs chiraux sont indiqués pour repère.)

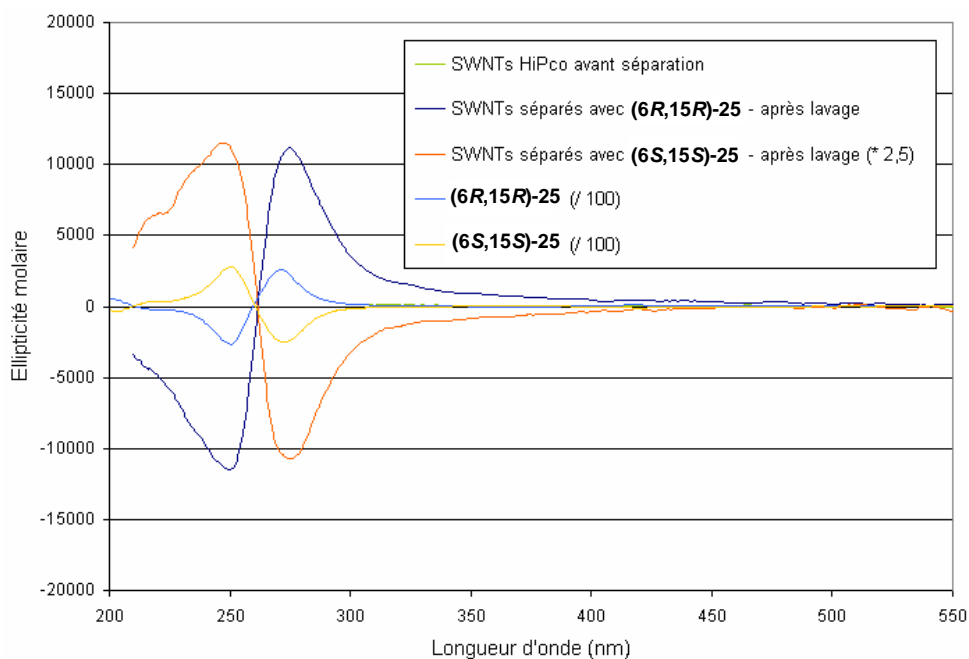


Figure 59

Spectres de dichroïsme circulaire des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux. Malgré les lavages au méthanol, une fraction des tensioactifs demeure sur les parois de SWNTs car les signaux caractéristiques de ceux-ci sont présents. (Les spectres de dichroïsme circulaire des SWNTs HiPco avant traitement et des tensioactifs chiraux sont indiqués pour repère.) Un agrandissement des signaux au niveau de la ligne de base (entre 300 et 650 nm) est proposé sur la Figure 60.

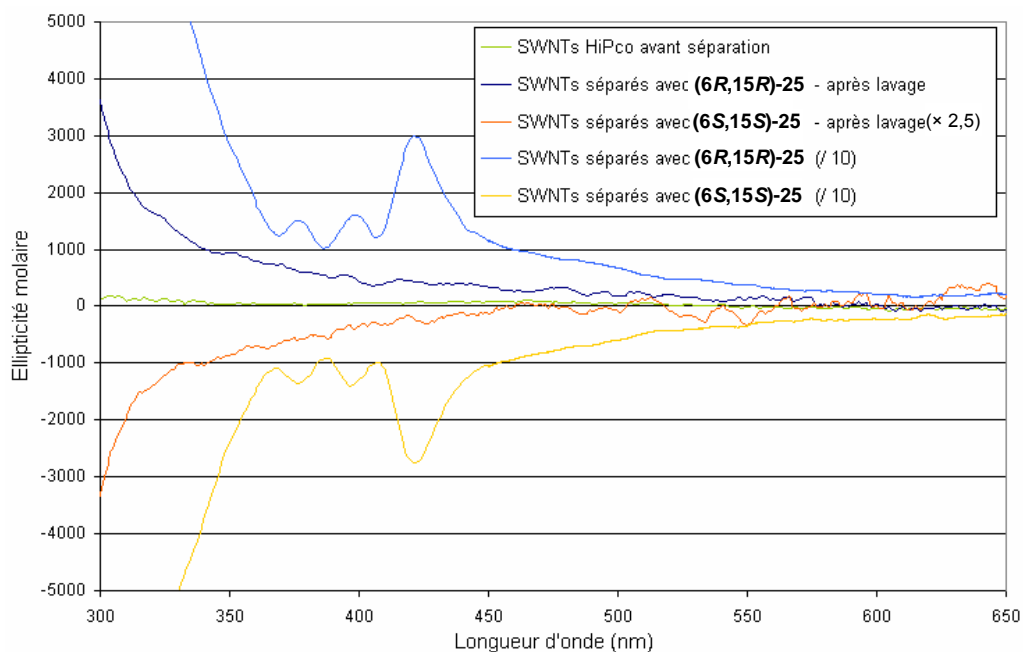


Figure 60

Agrandissement au niveau de la ligne de base des spectres de dichroïsme circulaire des échantillons de SWNTs séparés avec les tensioactifs chiraux. (Les spectres de dichroïsme circulaire des SWNTs HiPco avant traitement et des tensioactifs chiraux sont indiqués pour repère.)

Les spectres de dichroïsme circulaire des échantillons lavés semblent bien symétriques par rapport à l'axe des abscisses. Mais le bruit de fond dû à l'appareil au-delà de 500 nm, et le fait que l'on ne peut pas exclure la détection d'un signal lié à la présence des tensioactifs **25** résiduels, nous empêchent de conclure quant à l'activité optique des échantillons de SWNTs.

Deux pistes sont étudiées pour avancer sur ce point :

- la préparation d'échantillons plus concentrés en SWNTs.
- une collaboration avec Sergio Abbate (Université de Brescia, en Italie) dont l'équipe possède un appareil permettant de mesurer des signaux de dichroïsme circulaire jusqu'à 1700 nm. C'est effectivement dans le proche infrarouge que nous retrouverons les pics d'absorption les plus intenses des SWNTs (Figure 58) et que nous pourrions nous affranchir de l'activité optique du tensioactif **25**.

V.4. Conclusion

Il a été montré par photoluminescence que les tensioactifs chiraux **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25** permettent de sélectionner les SWNTs de petits diamètres et d'angles d'hélicité élevés (proches de 30 °). Les premiers résultats de dichroïsme circulaire ne permettent pas de conclure au dédoublement du mélange racémique. Des expériences complémentaires à des longueurs d'onde supérieures (de 900 à 1300 nm) sont actuellement à l'étude.

D'autre part, il nous faudra étudier les échantillons par spectrométrie Raman pour analyser la sélection des SWNTs métalliques.

VI. Conclusion

Les tensioactifs à corps aromatique ont permis de sélectionner certains des SWNTs HiPco (Figure 61). Cette sélection a été réalisée grâce à une reconnaissance supramoléculaire par π -stacking des réseaux carbonés. Le tensioactif pentacénique **7** a permis de réaliser la séparation sélective des SWNTs chaise avec une relativement bonne efficacité. Le tensioactif quaterrylénique **15** a permis d'enrichir les échantillons en SWNTs zigzag même si, du fait de sa mauvaise solubilité, l'efficacité est faible. Avec les tensioactifs chiraux **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25**, les résultats obtenus par photoluminescence (méthode spectroscopique indépendante de la chiralité) sont identiques. Ces tensioactifs ont permis de sélectionner des tubes d'angle d'hélicité proche de ceux des SWNTs chaise. Des expériences de dichroïsme circulaire en cours détermineront si les SWNTs séparés avec chacun de ces tensioactifs chiraux sont de plus énantiomères.

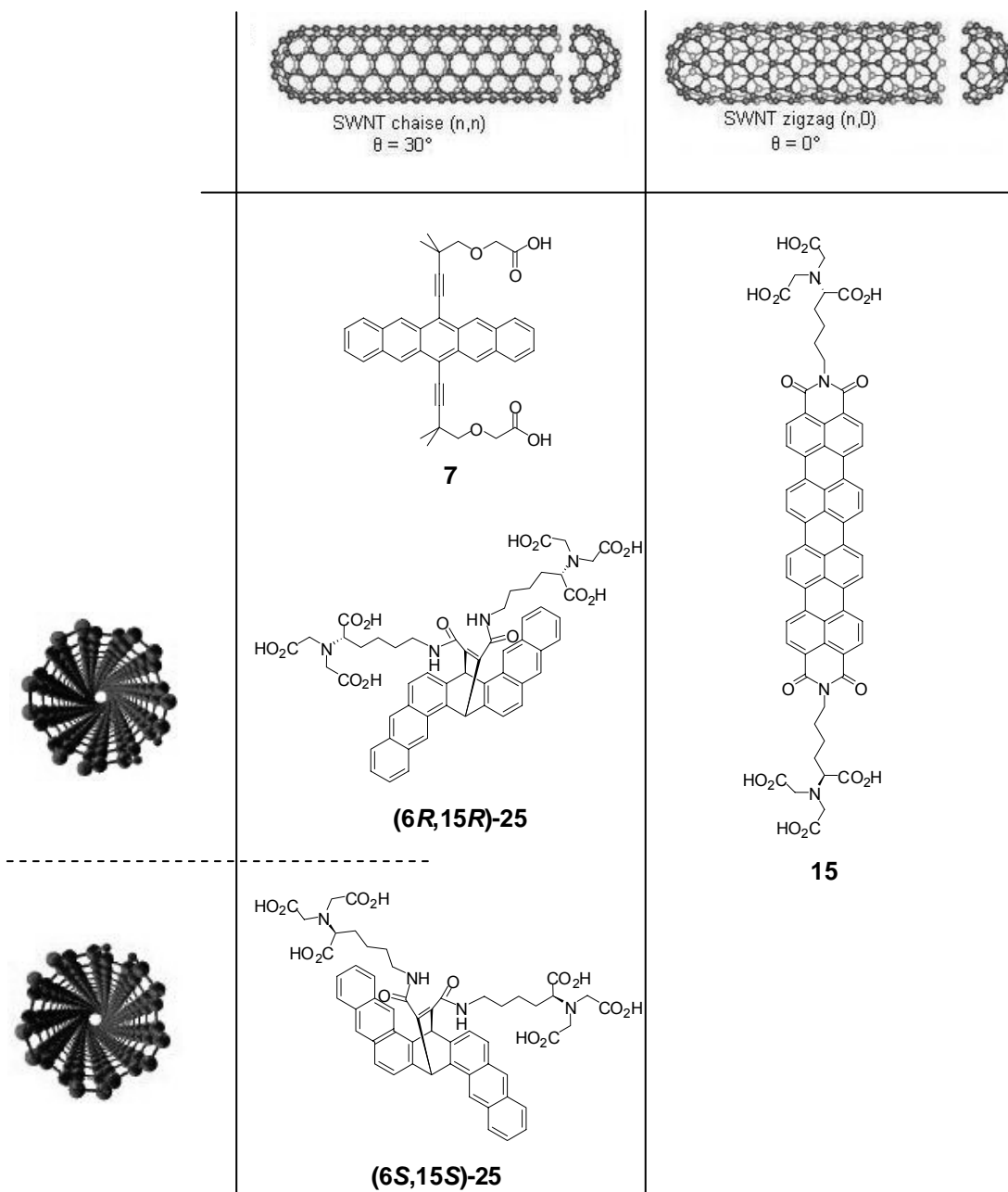


Figure 61

Les tensioactifs à corps aromatiques synthésisés ont permis de sélectionner préférentiellement certains SWNTs en fonction de leur angle d'hélicité.

Conclusion Générale
& Perspectives

Les SWNTs sont des matériaux très intéressants de par leurs propriétés structurales, mécaniques et électroniques particulières. Toutefois, les avancées futures des technologies basées sur l'utilisation des nanotubes de carbone dépendront de nos capacités à contrôler précisément le diamètre, la longueur, l'hélicité et les propriétés électroniques des SWNTs. Nous avons proposé un nouveau concept de séparation basé sur la reconnaissance supramoléculaire de l'hélicité de leur réseau carboné. Cette reconnaissance s'effectue grâce à des motifs aromatiques précis. Pour prouver la faisabilité de notre concept, nous avons conçu quatre tensioactifs à corps aromatiques, l'objectif étant de séparer sélectivement les SWNTs en solubilisant uniquement ceux qui ont été "reconnus" par les tensioactifs. Les quatre tensioactifs imaginés ont été synthétisés avec une grande pureté. Pour cela de nombreux défis synthétiques ont été relevés, nous conduisant notamment à obtenir les deux énantiomères d'un naphtopentaphène ponté, un motif rarement décrit dans la littérature. La qualité des tensioactifs pentacénique **7** et quaterrylénique **15** obtenus a ainsi été contrôlée par spectroscopie UV / vis, celle des tensioactifs **25** par HPLC.

Nous avons ensuite mis au point des protocoles de séparation sélective. Les spectroscopies de photoluminescence et Raman ont prouvé qu'une reconnaissance supramoléculaire était réalisable. Les SWNTs chaise peuvent être sélectionnés grâce à des acènes alors que les rylènes s'adsorbent préférentiellement sur les SWNTs zigzag. Les tensioactifs chiraux de type naphtopentaphène ponté sélectionnent eux les nanotubes d'un diamètre précis, probablement en raison de leur structure coudée. Des résultats prochains de dichroïsme circulaire devraient nous préciser si ces tensioactifs peuvent également dédoubler un mélange racémique de SWNTs, et ainsi, en plus de choisir un angle d'hélicité, distinguer l'hélicité gauche ou droite.

D'un point de vue plus général, ce travail de thèse a apporté des résultats notables dans le cadre d'une étude initiée au laboratoire il y a de six ans déjà par Carla Greco. Les simples intuitions qui ont été à l'origine de ce projet, à savoir la reconnaissance supramoléculaire par π -stacking des réseaux carbonés des nanotubes, sont maintenant validées expérimentalement. Depuis seulement un ou deux ans sont apparues dans la littérature des études théoriques qui ont participé à confirmer les hypothèses qui ont été les nôtres plusieurs années auparavant. Mais les résultats expérimentaux obtenus vont au-delà des prévisions théoriques publiées, à savoir que nous avons montré que des tensioactifs de structures aromatiques différentes permettent la solubilisation de tubes d'hélicité précise à partir d'un mélange initial.

Nos résultats ne sont pas parfaits en terme de sélection, puisque des proportions variables de nanotubes qui ne devraient pas être *a priori* solubilisés sont retrouvées, mais les enrichissements attendus sont bel et bien observés. L'avantage de ce concept est qu'il s'inscrit dans la famille des méthodes non covalentes de séparation des nanotubes de carbone. C'est donc une méthode non destructive basée sur la reconnaissance supramoléculaire des SWNTs, qui ouvre ainsi la porte vers une nouvelle voie de sélection des nanotubes de carbone. Nous avons choisi de nous intéresser aux

SWNTs, essentiellement pour des raisons de commodité analytique, mais ce concept devrait aussi permettre de séparer les MWNTs en fonction de l'hélicité de leur couche externe.

Pour augmenter la sélectivité des séparations, plusieurs pistes peuvent être explorées. Par exemple, il est probable que plusieurs cycles de séparation conduisent à une meilleure sélection.

Un autre point qui est apparu crucial au cours de l'étude est la solubilité dans l'eau du tensioactif. Ceci a probablement nuit à l'efficacité du composé quaternarylénique pour la sélection des tubes zigzag. Ainsi, des fonctionnalisations adéquates à l'aide de groupes plus encombrants pourraient limiter les interactions de π -stacking intermoléculaires et octroyer au tensioactif quaternarylénique une meilleure solubilité. Cette éventuelle fonctionnalisation ne doit cependant altérer en rien la capacité de ce tensioactif à s'adsorber sur les nanotubes, ce qui peut inciter, comme pour le tensioactif pentacénique, à l'utilisation de bras espaceurs.

Pour revenir sur le dédoublement d'un mélange racémique de SWNTs, d'autres techniques analytiques que le dichroïsme circulaire peuvent être utilisées comme, par exemple, la spectroscopie Raman chirale.

Par ailleurs, les motifs anthracéniques des tensioactifs chiraux synthétisés sont orientés de telle sorte qu'il sélectionne une certaine hélicité. L'orientation a été réalisée à l'aide d'un cycle ponté, le bicyclo[2.2.2]octane (Schéma 59a). D'autres motifs polyaromatiques peuvent être imaginés grâce à des cycles pontés variés (Schéma 59b, c et d) sur lesquels peuvent être greffés des acènes, mais également des rylènes. Il faudra alors trouver un compromis entre structure imaginée et faisabilité synthétique.

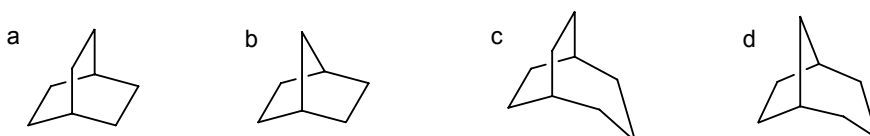


Schéma 59
Exemples de cycle pontés.

Enfin, d'autres techniques de séparation peuvent être imaginées. Plutôt que d'utiliser des tensioactifs, les motifs aromatiques peuvent être greffés sur des supports solides qui pourraient alors servir de phase stationnaire pour des chromatographies. On peut ainsi imaginer des colonnes spécifiques pour n'obtenir en sortie qu'un seul type de SWNTs.

Partie
Expérimentale

I. Synthèse organique

I.1. Indications générales

a - Produits et appareils

Conditions générales

Les réactions ont été effectuées sous argon désoxygéné et sec (Argon 4.5), en utilisant une agitation magnétique.

Pour toutes les expériences nécessitant des conditions anhydres, la verrerie ainsi que le barreau aimanté ont été flambés au décapeur thermique sous vide ou laissés à l'étuve à 80°C pendant 12 heures.

Réactifs

Les réactifs proviennent des fournisseurs suivants : Acros, Aldrich, Avocado, Fluka, Lancaster, Senn Chemicals, VWR, et ont été utilisés, sauf indication contraire, sans purification préalable.

Solvants

Pour les manipulations nécessitant des conditions anhydres, les solvants employés ont été préalablement séchés ou distillés.

L'éther éthylique et le tétrahydrofurane ont été distillés sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'argon.

Le dichlorométhane a été lavé trois fois à l'eau osmosée, séché sur chlorure de calcium, et distillé sur hydruure de calcium sous atmosphère d'argon.

L'acétonitrile a été distillé sur hydruure de calcium sous atmosphère d'argon.

Le benzène, le toluène et la triéthylamine étaient conservés sous atmosphère d'argon et sur fil de sodium.

Le diméthylsulfoxyde, le *N,N*-diméthylformamide, le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et la pyridine étaient stockés sous atmosphère d'argon sur tamis moléculaire 3 Angström, préalablement activé par chauffage à 200 °C sous vide pendant 12 heures.

L'eau utilisée pour les traitements a été purifiée par osmose inverse.

Tampons

Pour les solutions de tensioactifs, un tampon à base de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (Tris) à pH=8 a été utilisé. Il est désigné dans ce mémoire par l'appellation de tampon "Tris" et correspond à une solution de Tris (à 100 mM) et de chlorure de sodium (150 mM), dont le pH est ajusté à 8 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré.

Appareil à ultrasons

Les irradiations ont été réalisées grâce à un bain à ultrasons Bioblock Scientific F86480, irradiant à 40 kHz (16 à 112 W).

Centrifugeuse

Les séparations surnageant/culot ont été réalisées à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN BR4i en utilisant, pour les petits volumes (20 × 2 mL), un rotor angulaire AB1.14 à une vitesse de rotation de 14000tr/min (force maximale : 17092 × g) et, pour les plus gros volumes (4 × 50 mL), un rotor à godets mobiles S40 à une vitesse de rotation de 4100 tr/min (force maximale : 3026 × g).

b - Purification

Chromatographies sur gel de silice

Elles consistent en des colonnes de gel de silice 60 distribuée par Merck (réf. : 1.11567) de granulométrie 40 à 63 μm et ont été réalisées à pression atmosphérique. Dans quelques cas, une silice plus fine a été utilisée, de granulométrie 15 à 40 μm (réf. : 1.15111).

Chromatographies préparatives sur couche mince

Les chromatographies préparatives sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de gel de silice 60 F₂₅₄ distribuées par Merck (réf. : 1.05717) d'épaisseur 2 mm.

c - Analyses

Chromatographies analytiques sur couche mince (CCM)

Les chromatographies analytiques sur couche mince ont été effectuées sur des plaques de gel de silice 60 F₂₅₄ distribuées par Merck (réf. : 1.05554), d'épaisseur 0,25mm. Dans quelques cas, des CCM avec une silice plus fine ont été utilisées ; il s'agissait de plaques de gel de silice 60 F₂₅₄ GLP distribuées par Merck (réf. : 1.05564).

Pour chacun des produits isolés, le rapport frontal (R_f) est indiqué, suivi de la composition de l'éluant et de la nature du (ou des) révélateur(s) utilisé(s).

Les différents révélateurs utilisés étaient : rayonnement ultraviolet à 254 nm et 365 nm (indiqué par "UV" de manière générale, "UV₃₆₅" dans les cas qui le nécessitaient), vanilline (solution à 0,62 % dans un mélange H₂SO_{4conc.} / éthanol, 4 : 96), ninhydrine (solution à 0,2 % dans l'éthanol), acide phosphomolybdique (APM ; solution à 10 % dans l'éthanol), 2,6-dichlorophénolindophénolate de sodium (DCIP ; solution à 0,15 % dans l'éthanol), dinitrophénylhydrazine (DNPH ; solution à 0,1 % dans un mélange HCl_{conc.} / H₂O, 1 : 99),

permanganate de potassium alcalin (solution aqueuse de KMnO_4 à 0,5 % et de K_2CO_3 à 2,5 %), iode (mélange solide I_2 / silice).

Dans le cas de la vanilline, de la ninhydrine, de l'acide phosphomolybdique, du 2,6-dichlorophénolindophénolate de sodium et de la dinitrophénylhydrazine, les plaques ont été immergées brièvement dans le révélateur, égouttées puis chauffées à 250 °C pendant quelques secondes.

Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'HPLC a été utilisée pour évaluer certains excès diastéréoisomériques, pour isoler des produits analysés ensuite par spectrométrie de masse, et pour suivre l'évolution de réactions. Deux appareils à détecteur UV / vis. ont été utilisés : l'un de marque Gynkotek (modèle UVD170S) permettant de sélectionner quatre longueurs d'onde a permis d'évaluer la qualité de la séparation des diastéréoisomères **22** (Chapitre 2, § III.2) ; l'autre consistant en une barrette de diodes (Dionex, modèle UVD340U) a permis de suivre la déprotection des esters tertiobutyliques pour conduire aux tensioactifs **25**. Par ailleurs, pour les essais de couplage lors de la synthèse des tensioactifs **25** (Chapitre 2, § III.2), une HPLC (Thermo, modèle C8, 10 × 0,3 cm) couplée à un spectromètre de masse (ThermoFinnigan, modèle Surveyor MSQ) et à une barrette de diodes (Agilent, modèle 1100) a été utilisée en routine pour les études préliminaires.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance 200 et Avance 300. Les fréquences d'irradiation étaient respectivement de 200 MHz et 300 MHz pour le noyau proton (^1H) et de 50 MHz et 75 MHz pour le noyau carbone (^{13}C). Les sondes utilisées étaient des sondes de 5 mm DUAL et BBI.

Les spectres de RMN du ^{13}C ont été réalisés avec un découplage du ^1H .

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (partie par million) par rapport à une référence interne :

- Chloroforme deutéré (CDCl_3)	RMN du ^1H	7,26 ppm (singlet)
	RMN du ^{13}C	77,16 ppm (triplet)
- Méthanol deutéré (CD_3OD)	RMN du ^1H	3,31 ppm (quintuplet)
	RMN du ^{13}C	49,0 ppm (septuplet)
- DMSO deutéré (DMSO- d_6)	RMN du ^1H	2,50 ppm (quintuplet)
	RMN du ^{13}C	39,52 ppm (septuplet)
- Nitrobenzène deutéré ($\text{NO}_2\text{Ph-}d_5$)	RMN du ^1H	8,22 ppm (pic dont le déplacement chimique est le plus important)

- Eau deutéré (D₂O)

RMN du ¹H 4,79 ppm

Les attributions des pics ont été corroborées grâce à des expériences de RMN à deux dimensions, en observant les couplages ¹H-¹H (COSY) et ¹H-¹³C de courte (hsqc, hmqc) et longue distance (hmbsc), et des expériences DEPT et/ou Jmod pour la RMN du ¹³C, expériences qui ne sont pas décrites ici. Dans les cas où les protons aromatiques n'ont pas pu être différenciés, la notation "H_{Ar}" est utilisée.

Le déplacement chimique et l'interprétation des signaux des spectres de RMN sont reportés de la façon suivante.

RMN du ¹H Solvant, fréquence d'irradiation (MHz).

δ (ppm) : déplacement chimique (multiplicité du signal, nombre de protons, [valeur absolue de la constante de couplage], attribution).

La multiplicité du signal est indiquée par le code suivant :

s	:	singulet
d	:	doublet
dd	:	doublet dédoublé
t	:	triplet
q	:	quadruplet
pq	:	pseudo-quadruplet
m	:	multiplet
l	:	large
p	:	pseudo

RMN du ¹³C Solvant, fréquence d'irradiation (MHz).

δ (ppm) : déplacement chimique (nombre de carbones, attribution).

Spectrométrie de masse (SM)

Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés sur différents appareils :

- SM1 spectromètre de masse Shimadzu (QP5050) ; source : ionisation chimique (IC) à l'ammoniac, analyseur : quadrupôle.
- SM2 spectromètre de masse Agilent (MSD1100) ; source : électrospray (ESI) ; analyseur : quadrupôle.
- SM3 spectromètre de masse Bruker (MicroTOF) ; source : électrospray (ESI) ; analyseur à temps de vol (TOF).

- SM4 spectromètre de masse Applied Biosystems (Mariner 5155); source : électrospray (ESI) ; analyseur à temps de vol (TOF).
- SM5 spectromètre de masse Bruker (Reflex IV) ; source : MALDI ; analyseur à temps de vol (TOF).

Les spectres de masse sont reportés de la façon suivante :

SM (spectromètre utilisé [SMn]) : masse isotopique ([intensité relative en %] ; nature du fragment).

Dans les cas courants suivants, l'interprétation du pic isotopique n'est pas détaillée : $[M-H^+]$ est noté (M-1), $[M+H^+]$ est noté (M+1), $[M+NH_4^+]$ (en ionisation chimique, SM1) est noté (M+18), $[M+Na^+]$ est noté (M+23) et $[M+K^+]$ est noté (M+39).

Spectroscopie d'absorption ultraviolet / visible / proche infrarouge (UV / vis. / pIR)

Les spectres d'absorption UV / vis. / pIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque BioTek, modèle UVikon XL (190 à 900 nm), à double faisceau.

Les longueurs d'onde (λ) sont exprimées en nm et les coefficients d'absorption molaires ϵ sont indiqués entre parenthèses. Dans le cas d'un épaulement, celui-ci sera précisé par la notation "ép.", également entre parenthèses.

Les spectres UV / vis. / pIR sont reportés de la façon suivante :

UV / vis. [/ pIR] (solvant, concentration) : λ [en nm] (ϵ [en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]).

Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Shimadzu, modèle RF-5301 PC. Cependant, aucun spectre de fluorescence n'est présenté dans ce mémoire puisque les quaterrylènes analysés ne présentaient pas de fluorescence.

Spectroscopie de dichroïsme circulaire (DC)

Les spectres de dichroïsme circulaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil JASCO, modèle J-810.

Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un appareil de type Perkin Elmer, modèle 1600 FT-IR. Les composés ont été analysés par transmission. Les échantillons huileux et les solides solubles ont été analysés par séchage d'une solution dans le dichlorométhane sur des pastilles composées d'un alliage d'iodure et de bromure de thallium (KRS5). Les solides

peu solubles ou insolubles dans les solvants chlorés sont analysés à travers une pastille à 2 % dans du bromure de potassium.

Les spectres IR sont reportés de la façon suivante :

IR (support) ν (cm^{-1}) : valeur (intensité, attribution).

Les intensités des bandes observées sont indiquées qualitativement par les codes suivants :

tf : très faible

f : faible

m : moyenne

F : forte

TF : très forte

Dans le cas d'un épaulement, l'indication "ép" sera donnée.

L'attribution des signaux n'a pas été systématique ; elle est proposée uniquement pour les pics caractéristiques du produit.

Analyse élémentaire

Elles ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison (69).

Température de fusion

Elles ont été mesurées à l'aide d'un appareil Bibby Sterilin, modèle Stuart Scientific SMP3.

Les températures de fusion ne sont pas corrigées et sont notées Tf.

d - Schématisation

Nous avons choisi de représenter les acides possédant une fonction amine sous forme neutre bien qu'ils soient majoritairement présents sous forme zwitterionique (Schéma 60).

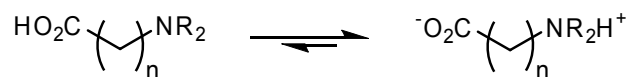
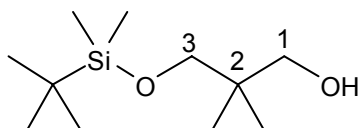


Schéma 60

Equilibre entre la forme neutre et la forme zwitterionique des acides aminés

1.2. Procédures

1 3-[[*tert*-butyl(diméthyl)silyl]oxy]-2,2-diméthylpropan-1-ol^{145,146}



C₁₁H₂₆O₂Si

Masse moléculaire : 218,41 g.mol⁻¹

A une suspension d'hydrure de sodium (à 60 % dans de l'huile minérale ; 5,50 g ; 0,14 mol ; 1,4 éq.) dans le THF (80 mL) est ajoutée, sous agitation, à 0 °C et en 40 min (goutte-à-goutte), une solution dans le THF (100 mL) de 2,2-diméthylpropan-1,3-diol (9,96 g ; 96 mmol ; 1,0 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1h et une solution de chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (14,4 g ; 96 mmol ; 1,0 éq.) dans le THF (80 mL) est additionnée à 0 °C et en 1 heure (goutte-à-goutte). Le milieu réactionnel est lentement remonté à température ambiante, agité pendant 2 heures puis hydrolysé en le versant dans 400 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (3 × 100 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (3 × 100 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / cyclohexane, 10 : 90 à 15 : 85) pour donner **1** sous forme d'une huile incolore (17,4 g ; 80 mmol ; rendement : 83 %).

R_f (acétate d'éthyle / cyclohexane, 20 : 80 ; vanilline) = 0,35.

RMN du ¹H, δ (ppm) 0,06 (6H, s, Si(CH₃)₂) ; 0,88 (6H, s, C²(CH₃)₂) ; 0,90 (9H, s, (CDCl₃, 200 MHz) SiC(CH₃)₃) ; 2,86 (1H, t 1, ³J_{OH-H1} = 5,46 Hz, OH) ; 3,46 (2H, d, ³J_{H1-OH} = 5,46 Hz, C¹H₂) ; 3,46 (2H, s, C³H₂).

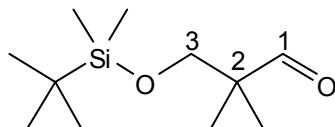
RMN du ¹³C, δ (ppm) 5,5 (2C, (CH₃)₂Si) ; 18,3 (1C, SiCMe₃) ; 21,6 (2C, (CH₃)₂C²) ; 26,0 (CDCl₃, 50 MHz) (3C, (CH₃)₃CSi) ; 36,5 (1C, C²) ; 72,3 (1C, C³H₂ ou C¹H₂) ; 72,8 (1C, C¹H₂ ou C³H₂).

SM1 (IC) 219 (M+1).

¹⁴⁵ Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

¹⁴⁶ Sano, S. et Mori, K. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1679-1686.

2 3-[[*tert*-butyl(diméthyl)silyl]oxy]-2,2-diméthylpropanal^{145,147}



C₁₁H₂₄O₂Si

Masse moléculaire : 216,39 g.mol⁻¹

A une solution de diméthylsulfoxyde anhydre (3,90 mL ; 54,9 mmol ; 1,2 éq.) dans le dichlorométhane (100 mL), fraîchement distillé, est ajouté, à -78 °C, du chlorure d'oxalyle (4,72 mL ; 54,9 mmol ; 1,2 éq.). Après agitation pendant 1 heure à -78 °C, une solution de l'alcool **1** (10,0 g ; 45,8 mmol ; 1,0 éq.) dans le dichlorométhane (40 mL) est ajoutée, à -78 °C, en 45 minutes (goutte-à-goutte). Après agitation pendant 1 heure à -78 °C, de la triéthylamine (26 mL ; 183 mmol ; 4 éq.) est ajoutée, à -78 °C, en 5 minutes. Le milieu réactionnel est maintenu à -78°C pendant 15 minutes, puis agité 1 heure supplémentaire en laissant sa température revenir à celle ambiante. Le milieu réactionnel est dégazé et le diméthylsulfure est piégé dans l'eau de Javel. Puis 100 mL d'HCl 1M sont ajoutés pour dissoudre les sels et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3 × 50 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃ (2 × 100 mL), séchées sur sulfate de sodium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / cyclohexane, 1,5 : 98,5 à 2 : 98) pour donner **2** sous forme d'une huile incolore (8,20 g ; 37,9 mmol ; rendement : 83 %).

R_f (acétate d'éthyle/cyclohexane, 2:98 ; APM) = 0,16.

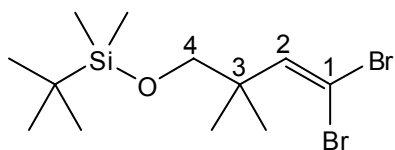
RMN du ¹H, δ (ppm) 0,02 (6H, s, Si(CH₃)₂) ; 0,86 (9H, s, SiC(CH₃)₃) ; 1,03 (6H, s, (CDCl₃, 300 MHz) C²(CH₃)₂) ; 3,58 (2H, s, C³H₂) ; 9,55 (1H, s, C¹HO).

RMN du ¹³C, δ (ppm) -5,5 (2C, (CH₃)₂Si) ; 18,3 (1C, SiCMe₃) ; 18,6 (2C, (CH₃)₂C²) ; 25,9 (CDCl₃, 50 MHz) (3C, (CH₃)₃CSi) ; 48,1 (1C, C²) ; 68,5 (1C, C³H₂) ; 206,1 (1C, C¹HO).

SM1 (IC) 217 (M+1).

¹⁴⁷ Anderson, O. P. ; Barrett, A. G. M. ; Edmunds, J. J. ; Hachiya, S.-I. ; Hendrix, J. A. ; Horita, K. ; Malecha, J. W. ; Parkinson, C. J. et VanSickle, A. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, 79, 1562-1592.

3 1,1-dibromo-4-[[*tert*-butyl(diméthyl)silyl]oxy]-3,3-diméthylbut-1-ène



C₁₂H₂₄Br₂OSi

Masse moléculaire : 372,21g.mol⁻¹

A une solution de tétrabromure de carbone (7,87 g ; 23,7 mmol ; 1,3 éq.) dans le dichlorométhane (20 mL), fraîchement distillé, est ajoutée, à 0 °C, de la triphénylphosphine (13,41 g ; 51,1 mmol ; 2,8 éq.) : le milieu devient rouge-orangé et un précipité apparaît. Une solution de l'aldéhyde **2** (3,95 g ; 19,3 mmol ; 1,0 éq.) dans le dichlorométhane (10 mL) est alors ajoutée, à 0 °C, en 5 minutes. Après agitation pendant 35 minutes à 0 °C, le milieu réactionnel est versé dans 600 mL de pentane froid (0 °C). Le solide est filtré puis repris dans 10 mL de dichlorométhane ; de nouveau, du pentane (100 mL) froid (0 °C) est ajouté, et le solide est filtré. Deux cycles supplémentaires de dissolution-précipitation-filtration sont effectués et les filtrats sont hydrolysés, à chaque fois, en les versant sur une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ (200mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (3 × 50mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (3 × 50mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = cyclohexane) pour donner **3** sous forme d'une huile incolore (5,35 g ; 14,4 mmol ; rendement : 79 %).

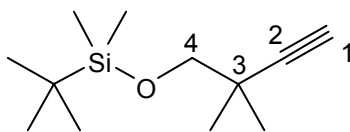
R_f (acétate d'éthyle / cyclohexane, 2 : 98 ; APM) = 0,6.

RMN du ¹H, δ (ppm) 0,05 (6H, s, (CH₃)₂Si) ; 0,90 (9H, s, (CH₃)₃CSi) ; 1,17 (6H, s, (CH₃)₂C³) ; 3,39 (2H, s, C⁴H₂) ; 6,64 (1H, s, C²H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) -5,3 (2C, (CH₃)₂Si) ; 18,4 (1C, SiCMe₃) ; 23,0 (3C, (CH₃)₃CSi) ; 26,0 (2C, (CH₃)₂C³) ; 41,4 (1C, C³) ; 71,3 (1C, C⁴H₂) ; 85,8 (1C, C¹Br₂) ; 144,5 (1C, C²H).

SM1 (IC) 373 (100% ; M+1), 375 (44% ; M+1), 371 (38% ; M+1).

4 4-[[*tert*-butyl(diméthyl)silyl]oxy]-3,3-diméthylbut-1-yne



C₁₂H₂₄OSi

Masse moléculaire : 212,40 g.mol⁻¹

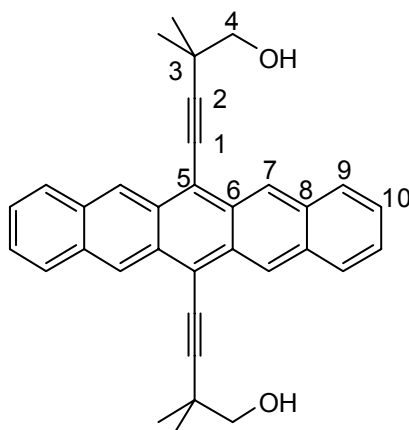
A une solution du dibromoalcène **3** (5,35 g ; 14,4 mmol ; 1,0 éq.) dans le tétrahydrofurane (50 mL), fraîchement distillé, est ajouté, à -78 °C, en 5 minutes (goutte-à-goutte), du *n*-butyllithium en solution dans le *n*-hexane (19,6 mL à 1,54 M ; 30,2 mmol ; 2,1 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit en le laissant revenir à température ambiante avant d'être hydrolysé en le versant sur 200 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (3 × 50 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à la saumure (3 × 50 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite fournit **4** sous forme d'une huile incolore, très volatile, qui ne nécessite pas de purification supplémentaire (3,01 g ; 14,2 mmol ; rendement : 99 %).

R_f (cyclohexane ; APM ou vanilline) = 0,13.

RMN du ¹H, δ (ppm) 0,05 (6H, s, (CH₃)₂Si) ; 0,90 (9H, s, (CH₃)₃CSi) ; 1,18 (6H, s, (CDCl₃, 300 MHz) C³(CH₃)₂) ; 2,05 (1H, s, C¹H) ; 3,45 (2H, s, C⁴H₂).

RMN du ¹³C, δ (ppm) -5,1 (2C, (CH₃)₂Si) ; 18,7 (1C, SiCMe₃) ; 25,6 (2C, (CH₃)₂C³) ; 26,2 (CDCl₃, 50 MHz) (3C, (CH₃)₃CSi) ; 33,7 (1C, C²) ; 68,4 (1C, C³) ; 71,5 (1C, C⁴H₂) ; 91,0 (1C, C¹H).

5 6,13-bis(4-hydroxy-3,3-diméthylbut-1-ynyl)pentacène



$C_{34}H_{30}O_2$

Masse moléculaire : 470,60 g.mol⁻¹

Ce mode opératoire est décrit dans la thèse de Carla Greco ; davantage d'informations concernant les intermédiaires y sont données.¹⁴⁵

A une solution de l'alcyne **4** (780 mg ; 3,67 mmol ; 5,7 éq.) dans le tétrahydrofurane (4 mL), fraîchement distillé, est ajoutée doucement, à 0 °C, du *n*-butyllithium (2,4 mL ; 3,84 mmol ; 5,9 éq.) ; le milieu est porté à 60 °C pendant 1 heure. De la pentacène-6,13-quinone (200 mg ; 0,65 mmol ; 1,0 éq.) est ajoutée par portions à température ambiante ; le milieu est de nouveau porté à 60 °C pendant 1 heure. Après vérification de la disparition du précipité et, par CCM, du produit de départ, une solution saturée de chlorure d'étain(II) dans de l'acide chlorhydrique à 10 % (1 mL) est lentement ajoutée (goutte-à-goutte) à 0 °C puis à température ambiante ; le milieu réactionnel devient bleu foncé et il est agité à température ambiante pendant 12 heures à l'abri de la lumière avant d'être filtré sur silice à l'aide d'un mélange dichlorométhane / pentane (50 : 50) pour éliminer les sels d'étain. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = dichlorométhane / pentane, 0 : 100 à 100 : 0 puis diéthyléther / dichlorométhane, 3 : 97) pour donner des solides bleu foncé : le produit disylilé **bisOTBS-5** (289 mg ; 0,41 mmol), le produit monosylilé **monoOTBS-5** (122 mg ; 0,20 mmol) et le produit désylilé **5** (12 mg ; 0,03 mmol ; rendement : 4 %).

A une solution du produit disylilé **bisOTBS-5** (289 mg ; 0,41 mmol ; 1,0 éq.) dans du tétrahydrofurane (20 mL) est ajoutée, à température ambiante, une solution de fluorure de tétra(*n*-butyl)ammonium à 1,0 M dans du tétrahydrofurane (2,07 mL ; 2,07 mmol ; 5,0 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure puis hydrolysé par addition d'eau (50 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (2 × 20 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à la saumure (1 × 50 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice

(éluant = dichlorométhane) pour fournir **5** sous forme d'un solide bleu-violet foncé (156 mg ; 0,33 mmol ; rendement : 51 %).

En utilisant cette même procédure de désilylation, le produit monosilylé **monoOTBS-5** (122 mg ; 0,20 mmol) fournit également le composé **5** (90 mg ; 0,19 mmol ; rendement = 29%), ce qui conduit à un rendement global en diol **5** de 84 %.

Rf (diéthyléther / dichlorométhane, 3 : 97 ; UV / vis. et vanilline) = 0,23.

RMN du ^1H , δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,67 (12H, s, 2× C³(CH₃)₂) ; 2,08 (2H, t, ³J_{OH-H4} = 6,65 Hz, 2× OH) ; 3,85 (d, 4H, ³J_{H4-OH} = 6,65 Hz, 2× C⁴H₂) ; 7,01 (4H, dd, ³J_{H10-H9} = 6,6 Hz, ⁴J_{H10-H9'} = 3,2 Hz, 4× C¹⁰H) ; 8,01 (4H, dd, ³J_{H9-H10} = 6,6 Hz, ⁴J_{H9-H10'} = 3,2 Hz, 4× C⁹H) ; 9,14 (4H, s, 4× C⁷H).

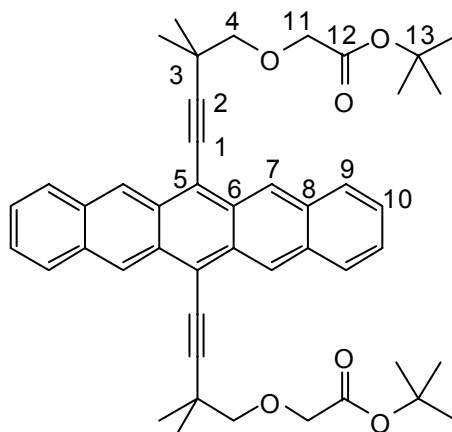
RMN du ^{13}C , δ (ppm) (CDCl₃, 75 MHz) 26,0 (4C, 2× (CH₃)₂C³) ; 29,8 (2C, 2× C³) ; 36,2 (2C, 2× C⁴H₂) ; 72,1 (2C, 2× C¹) ; 80,4 (2C, 2× C²) ; 109,7 (2C, 2× C⁵) ; 117,8 (4C, 4× C⁸) ; 126,0 (4C, 4× C¹⁰H) ; 128,7 (4C, 4× C⁹H) ; 130,3 (4C, 4× C⁶) ; 132,2 (4C, 4× C⁷H).

SM3-HR (ESI-TOF) 471,2316 (M+1 ; - 0,6 ppm / masse exacte calculée : 471,2319).

UV/vis., λ (nm) (AcOEt, 3,74.10⁻⁵ mol.L⁻¹) 628 (54400), 578 (28000), 539 (10300), 505 (ép. ; 2900), 435 (4600), 410 (3300), 384 (ép. ; 2900), 351 (18300), 334 (17000), 308 (723000), 302 (ép. ; 387000), 268(61000), 258 (36800) ; (c ± 9.10⁻⁷ mol.L⁻¹ ; ϵ ± 3 %).

IR (KRS5) 3344 (F, O-H), 2969 (m, Ar/C-H), 2924 (m, Ar/C-H), 2863 (m, Ar), 1379 (m), 1043 (F), 873 (TF), 736 (TF), 461 (F).

6 **6,13-bis{4-[(*tert*-butoxycarbonyl)méthoxy]-3,3-diméthylbut-1-ynyl}pentacène**¹⁴⁵



$C_{46}H_{50}O_6$

Masse moléculaire : 698,89 g.mol⁻¹

A une solution du diol **5** (205 mg ; 0,44 mmol ; 1,0 éq.) dans le dichlorométhane (10 mL), fraîchement distillé, sont ajoutés, à température ambiante, du bromacétate de *tert*-butyle (2,5 mL ; 17 mmol ; 40 éq.), une solution aqueuse de soude à 50 % (4 mL) ainsi qu'un agent de transfert de phase, l'hydrogénosulfate de tétra(*n*-butyl)ammonium (296 mg ; 87 mmol ; 2 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante et à l'abri de la lumière, avant d'être dilué avec 50 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (2 × 50 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à la saumure (3 × 50 mL), séchées sur sulfate de magnésium et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = dichlorométhane / pentane, 30 : 70 à 90 : 10 ; des spectres UV des fractions de colonne sont réalisés pour évincer le sous-produit dimère) pour fournir **6** sous forme d'un solide bleu foncé (232 mg ; 0,33 mmol ; rendement : 76 %).

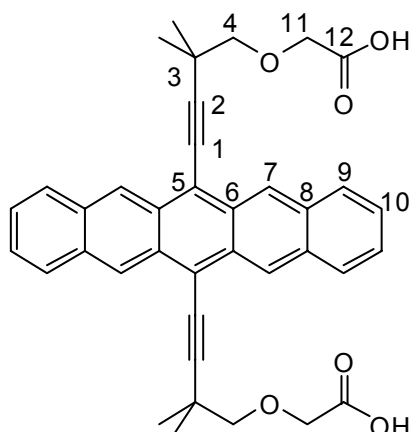
Rf (dichlorométhane / cyclohexane, 50 : 50 ; UV / vis. et DCIP) = 0,16.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,49 (18H, s, 2 × C¹³(CH₃)₃) ; 1,68 (12H, s, 2 × C³(CH₃)₂) ; 3,83 (s, 4H, 2 × C⁴H₂) ; 4,26 (s, 4H, 2 × C¹¹H₂) ; 7,38 (4H, dd, ³J_{H10-H9} = 6,7 Hz, ⁴J_{H10-H9'} = 3,1 Hz, 4 × C¹⁰H) ; 8,02 (4H, dd, ³J_{H9-H10} = 6,7 Hz, ⁴J_{H9-H10'} = 3,1 Hz, 4 × C⁹H) ; 9,20 (4H, s, 4 × C⁷H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) (CDCl₃, 50 MHz) 26,6 (4C, 2 × (CH₃)₂C³) ; 28,3 (6C, 2 × (CH₃)₃C¹³) ; 34,5 (2C, 2 × C³) ; 69,8 (2C, 2 × C¹¹H₂) ; 79,1 (2C, 2 × C¹) ; 80,3 (2C, 2 × C⁴H₂) ; 81,8 (2C, 2 × C¹³) ; 110,5 (2C, 2 × C²) ; 118,1 (2C, 2 × C⁵) ; 125,8 (4C, 4 × C¹⁰H) ; 126,3 (4C, 4 × C⁷H) ; 128,9 (4C, 4 × C⁹H) ; 130,5 (4C, 4 × C⁸) ; 132,2 (4C, 4 × C⁶) ; 170,0 (2C, 2 × C¹²).

SM4 (ESI-TOF)	737 (M+39).			
UV/vis., λ (nm) (CHCl ₃ , 8.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹)	634 (54200), 583 (28600), 543 (10400), 437 (5400), 412 (3700), 387 (3500), 354 (21700), 313 (665000), 305(ép. ; 330000), 269 (61300).			
IR (KRS5) ν (cm ⁻¹)	2976 (m, Ar/C-H), 1748 (TF, C=O), 1388 (f), 1368 (f), 1228 (m), 1132 (TF), 877 (m), 742 (m).			
Analyse élémentaire	exp.	C : 78,4 %	H : 7,6 %	O : 13,9 %
	calc.	C : 79,0 %	H : 7,2 %	O : 13,7 %

7 6,13-bis{4-[(carboxy)méthoxy]-3,3-diméthylbut-1-ynyl}pentacène ¹⁴⁵



C₃₈H₃₄O₆

Masse moléculaire : 586,67 g.mol⁻¹

Au diester **6** (50 mg ; 0,07 mmol ; 1,0 éq.) est ajoutée, à température ambiante, une solution d'hydroxyde de lithium (13 mg ; 0,55 mmol ; 8,0 éq.) dans un mélange homogène de tétrahydrofurane, d'eau et d'éthanol (30 : 60 : 10 ; 4 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de la lumière, avant d'être dilué avec 10 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium à 1 %. La phase aqueuse est lavée au diéthyléther (2 × 50 mL) puis acidifiée à l'aide d'acide acétique (1 mL) et extraite au diéthyléther (3 × 10 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau (jusqu'à ce que les eaux de lavage soient à pH = 5-6), séchées sur sulfate de sodium et filtrées. Le résidu après évaporation

des solvants sous pression réduite fournit **7** sous forme d'un solide bleu foncé (41 mg ; 0,07 mmol ; rendement : 97 %).

Rf (acide acétique / éthanol / dichlorométhane, 93 : 6 : 1 ; UV / vis.) = 0,2.

RMN du ^1H , δ (ppm) (CD₃OD, 300 MHz) 1,67 (s, 12H, 2× C³(CH₃)₂) ; 3,83 (s, 4H, 2× C⁴H₂) ; 4,36 (s, 4H, 2× C¹¹H₂) ; 7,38 (dd, ³J_{H10-H9} = 6,7 Hz, ⁴J_{H10-H9'} = 3,1 Hz, 4H, 4× C¹⁰H) ; 7,96 (dd, ³J_{H9-H10} = 6,7 Hz, ⁴J_{H9-H10'} = 3,1 Hz, 4H, 4× C⁹H) ; 9,05 (s, 4H, 4× C⁷H).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) (CD₃OD, 50 MHz) 26,9 (4C, 2× (CH₃)₂C³) ; 35,4 (2C, 2× C³) ; 70,1 (2C, 2× C¹¹H₂) ; 79,8 (2C, 2× C¹) ; 81,0 (2C, 2× C⁴H₂) ; 111,7 (2C, 2× C²) ; 118,9 (2C, 2× C⁵) ; 126,8 (4C, 4× C⁷H) ; 126,9 (4C, 4× C¹⁰H) ; 129,7 (4C, 4× C⁹H) ; 131,1 (4C, 4× C⁶) ; 133,4 (4C, 4× C⁸) ; 174,5 (2C, 2× C¹²).

SM4 (ESI-TOF) 701 (M+3×M_K-2×M_H : sel dipotassé, adduit potassé).

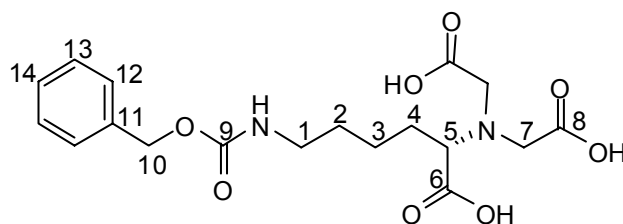
SM3-HR (ESI-TOF) 585,2264 (M-1 ; + 2,9 ppm / masse exacte calculée : 585,2247).

UV/vis., λ (nm) (Et₂O, 10⁻⁶ mol.L⁻¹) 626 (54500), 576 (27000), 537 (10200), 436 (5100), 351 (19600), 308 (601000), 267 (52900), 259 (ép. ; 31000), 218 (ép. ; 81600), 211(99000).

UV/vis., λ (tampon "Tris", 10⁻⁵ mol.L⁻¹) 641 (54100), 593 (44900), 552 (21400), 437 (11900), 414 (10200), 349 (ép. ; 39700), 308 (577000), 300 (ép. ; 543000), 271 (134000).

IR (KBr) ν (cm⁻¹) 3416 (m, O-H), 2967, 2930 (m, Ar/C-H), 1648 (TF, C=O), 1600 (m, Ar/C-C), 1468 (f), 1414 (f), 1386 (f), 1279 (m), 1116 (F), 877 (f), 742 (f), 464 (f).

8 acide (S)-6-[[((benzyloxy)carbonyl]amino)-2-{bis[(carboxy)méthyl]amino} hexanoïque^{148,149}



C₁₈H₂₄N₂O₈

Masse moléculaire : 396,39 g.mol⁻¹

A une solution d'acide bromacétique (1,98 g ; 14,3 mmol ; 4,0 éq.) dans de la soude 2 M (7,5 mL), refroidie à 0 °C, est ajoutée (goutte-à-goutte) une solution de N^ε-(benzyloxy)carbonyl-L-lysine (1,0 g ; 3,57 mmol ; 1,0 éq.) dans de la soude 2 M (10 mL). Le milieu réactionnel est agité 1 heure à température ambiante puis 12 heures à 50 °C. Il est ensuite acidifié, à 0 °C, avec de l'acide chlorhydrique concentré (3 mL). Le précipité blanc qui se forme est filtré, séché sous vide puis lyophilisé pour fournir **8** sous forme de chlorhydrate (801 mg ; 1,85 mmol ; rendement : 52 %).

Rf (méthanol / chloroforme, 50 : 50 ; UV / vis. et DCIP) = 0,15.

RMN du ¹H, δ (ppm) (DMSO-d₆, 200 MHz) 1,2-1,7 (6H, massif, C²H₂, C³H₂ et C⁴H₂) ; 2,96 (2H, td, ³J_{H1-H2} = 6,1 Hz, ³J_{H1-NH} = 5,2 Hz, C¹H₂) ; 3,32 (1H, t, ³J_{H5-H4} = 7,3 Hz, C⁵H) ; 3,40-3,46 (4H, massif, 2× C⁷H₂) ; 5,0 (2H, s, C¹⁰H₂) ; 7,21 (1H, t, ³J_{NH-H1} = 5,2 Hz, NH) ; 7,30-7,34 (5H, massif, 2× C¹²H, 2× C¹³H et C¹⁴H).

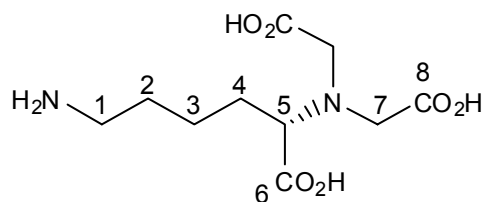
RMN du ¹³C, δ (ppm) (DMSO-d₆, 50 MHz) 24,4 (1C, C³H₂) ; 30,5 (1C, C²H₂ ou C⁴H₂) ; 30,7 (1C, C⁴H₂ ou C²H₂) ; 41,5 (1C, C¹H₂) ; 54,8 (2C, 2× C⁷H₂) ; 59,6 (1C, C¹⁰H₂) ; 66,5 (1C, C⁵H) ; 129,1 (2C, 2× C¹²H ou 2× C¹³H) ; 129,7 (2C, 2× C¹³H ou 2× C¹²H) ; 134,4 (1C, C¹⁴H) ; 138,7 (1C, C¹¹) ; 157,5 (1C, C⁹) ; 174,7 (2C, 2× C⁸) ; 175,4 (1C, C⁶).

IR (KBr) 3376 (F), 3024 (f), 2942 (f), 1698 (F), 1537 (f), 1266 (f), 1145 (f),
v (cm⁻¹) 123 (f), 975 (f), 893 (f), 776 (f), 754 (f), 699(f).

¹⁴⁸ Rickling, S. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**.

¹⁴⁹ Schmitt, L. ; Dietrich, C. et Tampe, R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8485-91. Liu, C. ; Hudson, R. H. E. et Petersen, N. O. *Synthesis* **2002**, 1398-1406.

9 acide (S)-6-amino-2-{bis[(carboxy)méthyl]amino}hexanoïque^{148,149}



$C_{10}H_{18}N_2O_6$

Masse moléculaire : 262,26 $g \cdot mol^{-1}$

A une solution de l'amine protégée **8** (4,0 g ; 10,1 mmol ; 1,0 éq.) dans du méthanol (150 mL) avec quelques gouttes d'eau distillée est ajouté, sous argon, du palladium sur charbon à 10 % (300 mg ; 0,3 mmol ; 0,03 éq.). Le milieu réactionnel est purgé plusieurs fois avec de l'hydrogène puis agité à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène pendant 12 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec du méthanol puis repris dans de l'eau distillée (150 mL). Une nouvelle filtration permet d'éliminer le catalyseur et, après évaporation du filtrat sous pression réduite, le résidu est lyophilisé pour donner **9** (2,0 g ; 7,6 mmol ; rendement : 76 %).

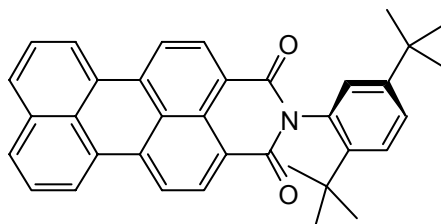
RMN du 1H , δ (ppm) 1,35-1,55 (2H, m, C^3H_2) ; 1,60-1,80 (4H, m, C^2H_2 et C^4H_2) ; 2,99 (2H, t, $^3J_{H1-H2} = 7,2$ Hz, C^1H_2) ; 3,36 (2H, d, $^2J_{H7A-H7B} = 16,8$ Hz, $2 \times C^7H_A(H_B)$) ; 3,45 (2H, d, $^2J_{H7B-H7A} = 16,8$ Hz, $2 \times C^7H_B(H_A)$) ; 3,47 (1H, t, $^3J_{H5-H4} = 7,2$ Hz, C^5H).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) 23,4 (1C, C^3H_2) ; 26,5 (1C, C^2H_2 ou C^4H_2) ; 26,9 (1C, C^4H_2 ou C^2H_2) ; 39,5 (1C, C^1H_2) ; 55,4 (2C, $2 \times C^7H_2$) ; 67,9 (1C, C^5H) ; 170,7 (2C, $2 \times C^8$) ; 172,4 (1C, C^6).

SM4 (ESI-TOF) 263 (M+1), 285 (M+23), 321 (M+39) ; 217 (M- M_{CO_2H}).

IR (KBr) 3503 (F); 3330 (m); 3006 (m); 2962 (f); 1731 (F); 1628; 1394; 1345; v (cm^{-1}) 1252; 1148; 1022; 986; 895; 764 (f).

10 *N*-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide¹⁵⁰



$C_{36}H_{31}NO_2$

Masse moléculaire : 509,24 g.mol⁻¹

Un mélange de dianhydride de 3,4:9,10-[bis(dicarboxy)]pérylène (980 mg ; 2,5 mmol ; 1,0 éq.), de 2,5-di-*tert*-butylaniline (290 mg ; 1,4 mmol ; 0,6 éq.), d'acétate de zinc (360 mg ; 1,96 mmol ; 0,8 éq.), d'eau (2,2 mL ; 120 mmol ; 50 éq.) et d'imidazole (5 g ; 73 mmol ; 30 éq.) est placé dans un tube scellé et porté, sous pression, à 190 °C. Le milieu réactionnel est agité à cette température pendant 23 heures, avant d'être dilué avec de l'éthanol et acidifié avec de l'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à ce qu'il soit à pH = 2. Le résidu brun-rouge après évaporation des volatils sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = chloroforme) pour fournir **10** sous forme d'un solide rouge (430 mg ; 0,85 mmol ; rendement : 34 %).

R_f (chloroforme; UV / vis.) = 0,23.

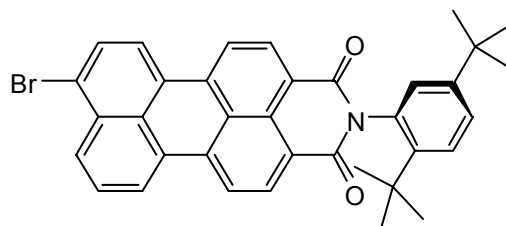
RMN du ¹H, δ (ppm) 1,31 (9H, s) ; 1,35 (9H, s) ; 7,03 (1H, d, J = 2,9Hz) ; 7,30-7,48 (1H, m) ; 7,58-7,68 (3H, massif) ; 7,92 (2H, d, J = 8,3Hz) ; 8,42-8,48 (4H, massif) ; 8,65 (2H, dd, J = 8,1Hz, J = 3,0Hz).

SM1 (IC) 510 (M+1).

UV/vis., λ (nm) (CHCl₃, 10⁻⁵ mol.L⁻¹) 506 (34000), 483 (35000), 264 (39000), 228 (68000).

¹⁵⁰ Langhals, H. et Leonhard, F. **1995**, EP0657436.

11 9-bromo-*N*-(2,5-di-*tert*-butylphényl)pérylène-3,4-dicarboximide¹⁵⁰



$C_{36}H_{30}BrNO_2$

Masse moléculaire : 588,53 g.mol⁻¹

A une solution du pérylène-3,4-dicarboximide **10** (100 mg ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.) dans du chlorobenzène (15 mL) sont ajoutés du carbonate de potassium anhydre (100 mg ; 0,7 mmol ; 3,5 éq.) et une solution de dibrome (50 μ L ; 0,9 mmol ; 4,5 éq.) dans du chlorobenzène (1,5 mL). Le milieu réactionnel est agité à 40-50 °C pendant 2 heures, puis à 50-60 °C pendant 5 heures. Le résidu après évaporation des volatils sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = chloroforme) pour fournir **11** sous forme d'un solide rouge (83 mg ; 0,14 mmol ; rendement : 71 %).

R_f (chloroforme; UV / vis.) = 0,44.

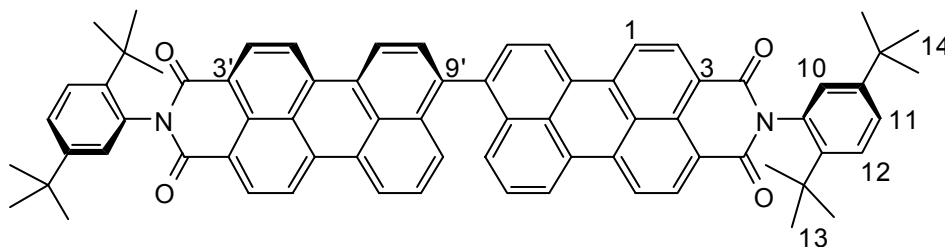
RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 1,31 (9H, s) ; 1,34 (9H, s) ; 7,03 (1H, d, J = 2,1Hz) ; 7,46 (1H, dd, J = 8,6Hz, J = 2,3Hz) ; 7,60 (1H, d, J = 8,5Hz) ; 7,75 (1H, t, J = 8,2Hz) ; 7,93 (1H, d, J = 8,2Hz) ; 8,27 (1H, d, J = 8,4Hz) ; 8,34 (1H, d, J = 8,2Hz) ; 8,42-8,53 (3H, massif) ; 8,67 (2H, dd, J = 8,1Hz, J = 2,9Hz).

SM1 (IC) 589 (M+1).

UV/vis., λ (nm) (CHCl₃, 4.10⁻⁶ mol.L⁻¹) 506 (36000), 483 (37000), 264 (39000), 228 (71000).

IR (KRS5) 2961 (f, Ar/C-H), 1704, 1656 (TF, O=CNC=O), 1592 (F, Ar/C-C), 1357 (TF), 1248 (f), 755 (m).

12 *N,N'*-bis(2,5-di-*tert*-butylphényl)-9,9'-bipérylène-3,4:3',4'-bis(dicarboximide)¹⁵⁰



$C_{72}H_{60}N_2O_4$

Masse moléculaire : 1017,26 $g \cdot mol^{-1}$

A une solution, préalablement dégazée à l'argon, de chlorure de nickel hexahydrate (400 mg ; 1,7 mmol ; 1,0 équ.) dans du diméthylformamide (8,5 mL) sont ajoutés de la triphénylphosphine (1,78 g ; 6,8 mmol ; 4,0 équ.), à température ambiante, puis, à 50 °C, du zinc (0,12 g ; 1,8 mmol ; 1,1 équ.). A la solution brun-rouge formée est ajouté le bromure d'aryle **11** (1,0 g ; 1,7 mmol ; 1,0 équ.) et le milieu réactionnel est agité à 50 °C pendant 4 heures, puis à 50-60 °C pendant 5 heures. Le résidu après évaporation des volatils sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = dichlorométhane) pour fournir **12** sous forme d'un solide vert foncé (550 mg ; 0,54 mmol ; rendement : 63 %).

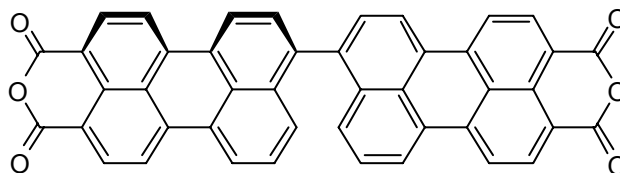
R_f (dichlorométhane; UV / vis.) = 0,35.

RMN du ¹H, δ (ppm) 1,33 (18H, s, 6 × C¹³H₃) ; 1,34 (18H, s, 6 × C¹⁴H₃) ; 7,04 (2H, d, (CDCl₃, 200 MHz) ⁴J_{H10-H11} = 2,0 Hz, 2 × C¹⁰H) ; 7,47 (2H, dd, ³J_{H11-H12} = 8,1 Hz, ⁴J_{H11-H10} = 2,0 Hz, 2 × C¹¹H) ; 7,45-7,65 (6H, massif, ¹H_{Ar}) ; 7,76 (2H, d, ³J_{H12-H11} = 8,1 Hz, 2 × C¹²H) ; 8,44-8,74 (12H, massif, ¹H_{Ar}).

UV/vis., λ (nm) 528 (95000), 503 (ép. ; 65000), 472 (ép. ; 35000), 265 (76000).
(CH₂Cl₂, 10⁻⁵ mol.L⁻¹)

IR (KRS5) 2963 (f, Ar/C-H), 1705, 1666 (F, O=CNC=O), 1593, 1572 (F, Ar/C-C), 1357 (TF), 1248 (f), 812 (f), 439 (f).

13 dianhydride de 3,4:3',4'-bis(dicarboxy)-9,9'-bipérylène



$C_{44}H_{18}O_6$

Masse moléculaire : 642,61 g.mol⁻¹

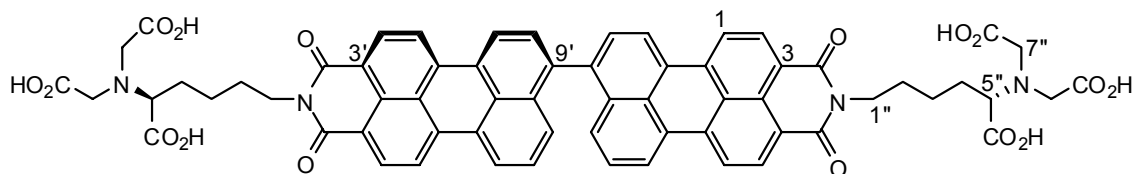
Ce mode opératoire a été mis au point au laboratoire par Izabela Sadokierska.

Un mélange du diimide **12** (200 mg ; 0,20 mmol ; 1,0 éq.) et d'hydroxyde de potassium (0,28 g ; 5 mmol ; 25 éq.) est dispersé dans du *tert*-butanol (10 mL) puis porté à reflux pendant 2 heures. Une solution d'acide acétique à 50 % (40 mL) est ajoutée, doucement, au milieu réactionnel chaud, qui est agité pendant 2 heures supplémentaires. Le précipité formé est filtré puis séché ; il est ensuite repris avec une solution bouillante de carbonate de potassium à 10 % (90 mL), filtré à nouveau, et lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux soient incolores. Le filtrat est acidifié avec de l'acide acétique concentré et porté à un reflux léger pendant 30 minutes. Le précipité obtenu est filtré et séché sous vide puis lyophilisé pour donner **13** sous forme d'un solide brun (20 mg ; 0,03 mmol ; rendement : 16 %).

SM (FAB+) 643,1 (M+1).

IR (KBr) 1759, 1721 (TF, O=COC=O), 1592, 1567 (TF, Ar/C-C), 1339 (F),
v (cm⁻¹) 1283 (F), 1133 (m), 1024 (m), 810 (m), 742 (m).

14 (5''S,5'''S)-N,N'-(5-{bis[(carboxy)méthyl]amino}-5-carboxypentyl)-9,9'-bipérylène-3,4:3',4'-bis(dicarboximide)



$C_{64}H_{50}N_4O_{16}$

Masse moléculaire : 1131,10 g.mol⁻¹

Ce mode opératoire a été mis au point au laboratoire par Izabela Sadokierska.

Un mélange du dianhydride **13** (70 mg ; 0,10 mmol ; 1,0 éq.), de l'amine primaire **9** (110 mg ; 0,42 mmol ; 4,2 éq.), d'acétate de zinc (16 mg ; 0,11 mmol ; 1,1 éq.) et d'imidazole (0,33 g ; 4,8 mmol ; 48 éq.) est agité à 130 °C pendant 5 heures. Le mélange refroidi est versé sur une solution aqueuse de bicarbonate de potassium à 5 % (9 mL) et agité pendant 30 minutes. La solution est acidifiée avec HCl à 10 % (jusqu'à pH = 2) et le précipité obtenu est filtré, lavé avec un peu d'eau et séché sous vide puis lyophilisé pour donner **14** sous forme d'un solide rouge (100 mg ; 0,09 mmol ; rendement : 89 %).

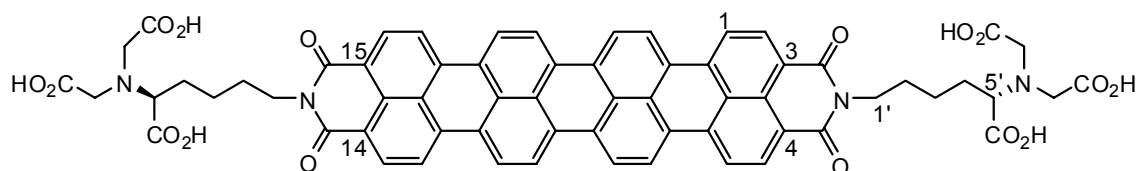
RMN du ^1H , δ (ppm) 1,2-2,0 (16H, massif, $2 \times \text{C}^{1''}\text{H}_2\text{C}^{2''}\text{H}_2\text{C}^{3''}\text{H}_2\text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 3,2-3,8 (8H, massif, $4 \times \text{C}^{7''}\text{H}_2$) ; 4,0-4,2 (2H, massif, $2 \times \text{C}^{5''}\text{H}$) ; 7,2-7,6 (6H, massif, $^1\text{H}_{\text{Ar}}$) ; 7,6-7,8 (4H, massif, $4 \times \text{CO}_2\text{H}$) ; 8,4-8,9 (14H, massif, $^1\text{H}_{\text{Ar}}$ et $2 \times \text{NH}^+$).

SM5 (MALDI-TOF ; 1130 (M^-). (Spectre en Annexe 1).
HCCA ; MeOH / NEt_3 ,
99,7 : 0,3 ; mode négatif)

UV/vis., λ (nm) (DMSO, 10^{-6} mol.L $^{-1}$) 527 (96000), 501 (ép. ; 76000), 355 (35000).

IR (KBr) 3424 (f, O-H), 2936 (f, Ar/C-H), 1724 (F, HOC=O), 1687, 1647 (TF, O=CNC=O), 1592, 1570 (TF, Ar/C-C), 1357 (F), 810 (m), 752 (m).

15 (5'S,5''S)-N,N'-bis[(5-{bis[(carboxy)méthyl]amino}-5-carboxypentyl)]quaterrylène-3,4:13,14-bis(dicarboximide)



$\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{16}$

Masse moléculaire : 1129,08 g.mol $^{-1}$

Un mélange du bipérylène **14** (55 mg ; 0,049 mmol ; 1,0 éq.), d'hydroxyde de potassium (5,3 g ; 91 mmol ; 1900 éq.) et de glucose (0,40 g ; 2,2 mmol ; 45 éq.) dans de l'éthanol (5 mL) est placé dans un tube scellé, agité à température ambiante pendant 3 heures, puis porté 120 °C,

sous pression, pendant 44 heures. Le mélange refroidi est dissous dans de l'eau (20 mL) et acidifiée avec HCl à 10 % (jusqu'à pH = 1). Le surnageant après centrifugation (3000 × g ; 10 min) est éliminé. Le culot est dilué dans de l'eau (20 mL) et centrifugé à nouveau (3000 × g ; 10 min). Après élimination du surnageant, le culot est lyophilisé. Il est ensuite repris dans un mélange de diméthylsulfoxyde et de benzène (50 : 50 ; 30 mL), irradié aux ultrasons (80 W ; 2 min) et centrifugé (3000 × g ; 120 min) pour éliminer le surnageant rouge et laisser un culot bleu ; cette procédure est répétée 3 fois : d'abord avec un mélange de diméthylsulfoxyde et de benzène (50 : 50 ; 15 mL), ensuite avec de l'éthanol (2 × 20mL, la dernière centrifugation étant prolongée à 240 min). Le solide bleu récupéré est séché sous vide pour donner **15** (50 mg ; 0,045 mmol ; rendement : 90 %).

Rf (éthanol / isopropanol / eau, 38 : 31 : 31 ; UV / vis.) = 0,49.

RMN du ^1H , δ (ppm) 1,1-3,2 (16H, massif) ; 3,4-4,7 (10H, massif) ; 7,5-10,5 (16H, massif).
(NaOD à 5 % dans D_2O , massif).
300 MHz)

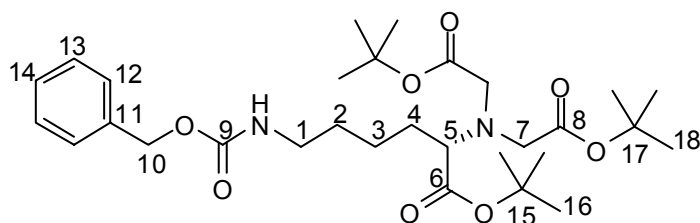
SM5 (MALDI-TOF ; 1128 (M^-). (Spectre en Annexe 1).
HCCA ; MeOH / NEt_3 ,
99 : 1 ; mode négatif)

UV/vis., λ (nm) (DMSO, 766 (ép. ; 64000), 709 (ép. ; 90000), 653 (132000), 382 (28000),
 $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) 332 (ép. ; 48000).

UV/vis., λ (nm) (solution 794 (ép. ; 36000), 706 (ép. ; 68000), 634 (121000), 373 (ép. ;
de soude à pH=8, 25000), 262 (145000).
 $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

IR (KBr) 3435 (m, O-H), 2924 (m, Ar/C-H), 1732 (F, HOC=O), 1683, 1643
 ν (cm^{-1}) (TF, O=CNC=O), 1595, 1547 (TF, Ar/C-C), 1358 (F), 1288 (F),
1221 (m), 1066 (f), 810 (f), 576 (f).

16 (S)-6-[(benzyloxycarbonyl)amino]-2-{bis[(*tert*-butoxycarbonyl)méthyl]amino}hexanoate de *tert*-butyle



$C_{30}H_{48}N_2O_8$

Masse moléculaire : 564,71 g.mol⁻¹

*1^{ère} procédure*¹⁵¹

A une solution du chlorhydrate de l'ester *tert*-butylique de la *N^ε*-(benzyloxy)carbonyl-L-lysine (2,0 g ; 5,4 mmol ; 1,0 éq.) dans de l'acétonitrile distillé (25 mL) sont ajoutés du bromacétate de *tert*-butyle (3,2 mL ; 21 mmol ; 4,0 éq.) et de la *N*-éthyl-*N,N*-diisopropylamine (4,6 mL ; 27 mmol ; 5,0 éq.). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 12 heures. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 5 : 95) pour donner **16** sous forme d'une huile légèrement jaune (3,02 g ; 5,4 mmol ; rendement : 99 %).

2^{ème} procédure

A une suspension du triacide **8** (chlorhydrate ; 200 mg ; 0,46 mmol ; 1,0 éq.) dans un mélange de tétrahydrofurane (4 mL) et d'acide sulfurique concentré (0,2 mL) est condensé, à -78 °C, de l'isobutène (4 mL ; 50 mmol ; 100 éq.), le tout étant placé dans un tube scellé et agité à température ambiante pendant 15 heures. Le milieu réactionnel trouble est refroidi à -15 °C, puis versé doucement dans une solution à 5 °C de soude 3,5 M (50 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyléther (2 × 20 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur K₂CO₃ et filtrées. Le résidu après évaporation des solvants sous pression réduite est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 5 : 95) pour donner **16** sous forme d'une huile légèrement jaune (158 mg ; 0,28 mmol ; rendement : 61 %).

Rf (acétate d'éthyle / dichlorométhane, 2 : 98 ; UV/vis. et DCIP) = 0,15.

RMN du ¹H, δ (ppm) 1,42 (18H, s, 6 × C¹⁸H₃) ; 1,45 (9H, s, 3 × C¹⁶H₃) ; 1,4-1,75 (6H, m, C²H₂, C³H₂ et C⁴H₂) ; 3,10-3,25 (2H, m, C¹H₂) ; 3,29 (1H, t, ³J_{H5-H4} = 7,3 Hz, C⁵H) ; 3,41 (2H, d, ²J_{H7A-H7B} = 17,2 Hz, 2 × C⁷H_A(H_B)) ; 3,48

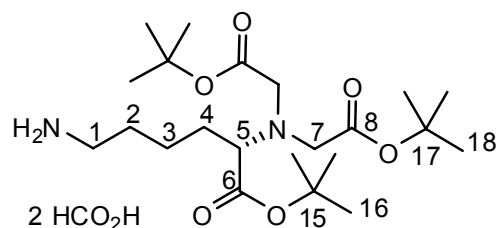
¹⁵¹ Tahir, M. N. ; Theato, P. ; Mueller, W. E. G. ; Schroeder, H. C. ; Janshoff, A. ; Zhang, J. ; Huth, J. et Tremel, W. *Chemical Communications* **2004**, 2848-2849.

(2H, d, $^2J_{H7B-H7A} = 17,2$ Hz, $2 \times C^7H_B(H_A)$); 5,08 (2H, s, $C^{10}H_2$); 7,30 (1H, t, $^3J_{NH-H1} = 4,7$ Hz, NH); 7,29-7,38 (5H, massif, $2 \times C^{12}H$, $2 \times C^{13}H$ et $C^{14}H$).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) (CDCl₃, 50 MHz) 23,0 (1C, C^3H_2); 28,1 (6C, $6 \times C^{18}H_3$); 28,2 (3C, $3 \times C^{16}H_3$); 29,2 (1C, C^2H_2 ou C^4H_2); 30,1 (1C, C^4H_2 ou C^2H_2); 40,8 (1C, C^1H_2); 53,9 (2C, $2 \times C^7H_2$); 65,1 (1C, C^5H); 66,4 (1C, $C^{10}H_2$); 80,6 (2C, $2 \times C^{17}$); 81,1 (1C, C^{15}); 127,9 (1C, $C^{14}H$); 128,0 (2C, $2 \times C^{12}H$ ou $2 \times C^{13}H$); 128,4 (2C, $2 \times C^{13}H$ ou $2 \times C^{12}H$); 136,8 (1C, C^{11}); 156,5 (1C, C^9); 170,7 (2C, $2 \times C^8$); 172,4 (1C, C^6).

SM4 (ESI-TOF) 565 (M+1), 587 (M+23), 603 (M+39).

17 (S)-6-amino-2-{bis[(*tert*-butoxycarbonyl)méthyl]amino}hexanoate de *tert*-butyle¹⁵¹



$C_{22}H_{42}N_2O_6$, $2 \times HCO_2H$

Masse moléculaire : 430,58 g.mol⁻¹ (sel : 522,63 g.mol⁻¹).

A une solution de l'amine protégée **16** (388 mg ; 0,69 mmol ; 1,0 éq.) dans un mélange de méthanol (20 mL) et d'acide formique (0,8 mL) est ajouté, sous argon, du palladium sur charbon à 10 % (4 mg ; 0,4 mmol ; 0,5 éq.). Le milieu réactionnel est purgé plusieurs fois avec de l'hydrogène puis agité à température ambiante sous atmosphère d'hydrogène pendant 12 heures. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec du chloroforme puis séché sous vide pour donner **17** sous forme de sel d'acide formique (353 mg ; 0,68 mmol ; rendement : 99 %).

Rf (méthanol / dichlorométhane, 30 : 70 ; UV/vis. et ninhydrine) = 0,44.

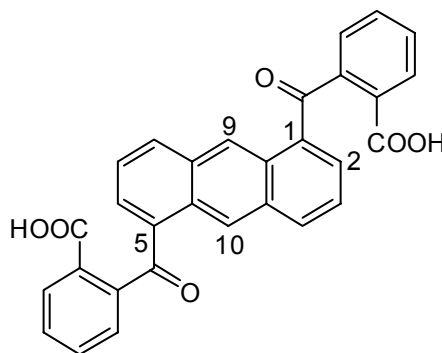
RMN du 1H , δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 1,43 (18H, s, $6 \times C^{18}H_3$); 1,45 (9H, s, $3 \times C^{16}H_3$); 1,2-1,8 (6H, m, C^2H_2 , C^3H_2 et C^4H_2); 1,75 (2H, s l, NH₂); 2,68 (2H, t l, $^3J_{H1-H2} = 9,7$ Hz, C^1H_2); 3,30 (1H, t, $^3J_{H5-H4} = 11,0$ Hz, C^5H); 3,41 (2H, d,

$^2J_{H7A-H7B} = 25,3 \text{ Hz}$, $2 \times C^7H_A(H_B)$; 3,51 (2H, d, $^2J_{H7B-H7A} = 25,3 \text{ Hz}$, $2 \times C^7H_B(H_A)$).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) 23,3 (1C, C^3H_2) ; 28,3 (6C, $6 \times C^{18}H_3$) ; 28,4 (3C, $3 \times C^{16}H_3$) ; 30,7 (1C, C^4H_2) ; 33,5 (1C, C^2H_2) ; 42,1 (1C, C^1H_2) ; 53,9 (2C, $2 \times C^7H_2$) ; 65,4 (1C, C^5H) ; 80,8 (2C, $2 \times C^{17}$) ; 81,2 (1C, C^{15}) ; 170,8 (2C, $2 \times C^8$) ; 172,6 (1C, C^6).

SM4 (ESI-TOF) 431 (M+1).

18 1,5-bis(2-carboxybenzoyl)anthracène¹⁵²



$C_{30}H_{18}O_6$

Masse moléculaire : $474,46 \text{ g.mol}^{-1}$

Un mélange d'anthracène ($T_f = 216\text{-}218 \text{ }^\circ\text{C}$; 5,4 g ; 30,3 mmol ; 1,0 éq.) et d'anhydride phtalique ($T_f = 131\text{-}133 \text{ }^\circ\text{C}$; 10,3 mg ; 69,5 mmol ; 2,3 éq.) est porté à 150°C . Au mélange jaune-brun est ajouté, doucement, du 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($T_{\text{éb}} = 147 \text{ }^\circ\text{C}$; 60 mL) et le milieu est refroidi à $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Du chlorure d'aluminium fraîchement et finement broyé (18 g ; 135 mmol ; 4,5 éq.) est ajouté par portions, provoquant des dégagements gazeux d'acide chlorhydrique alors que le milieu réactionnel devient violet puis noir, et très visqueux. Après 2 heures d'agitation à $95 \text{ }^\circ\text{C}$, le milieu réactionnel est refroidi et versé dans 200 mL d'acide chlorhydrique à 10 % ; le tout est agité fortement pendant 12 heures, pour hydrolyser le catalyseur, puis extrait au chloroforme ($2 \times 100 \text{ mL}$). L'émulsion est centrifugée. Les phases organiques et le solide après centrifugation sont rassemblés et les volatils sont évaporés sous pression réduite (10 mbar ; $80 \text{ }^\circ\text{C}$) puis séchés pendant 12 heures sous le vide d'une pompe à palettes. De l'acide acétique glacial (50 mL) est ajouté au solide ; le tout est irradié brièvement

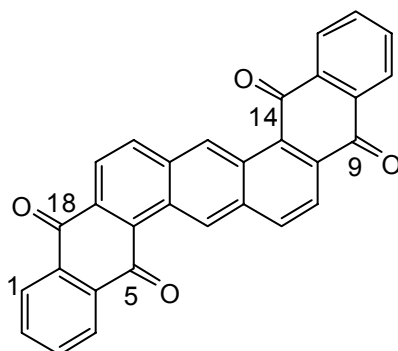
¹⁵² Clar, E. *Chemische Berichte* **1948**, *81*, 169-75.

aux ultrasons, puis filtré sur fritté (porosité n°3). Le solide brun résiduel est lavé à l'acide acétique glacial (3 × 20 mL) puis au diéthyléther (3 × 5 mL) pour donner, après séchage sous le vide d'une pompe à palettes, le mélange contenant **18** sous forme d'un solide brun clair (5,22 g ; 11,0 mmol).

Rf (acide acétique / eau / méthanol / dichlorométhane, 0,1 : 0,9 : 9 : 90 ; UV 254 et 365 nm) = 0,3 à 0,6 (mélange).

IR (KBr) du mélange 3406 (TF, O-H), 3232 (F ép), 3076 (F ép, Ar/C-H), 2656 (m ép),
v (cm⁻¹) 2538 (m), 1694 (TF, C=O), 1652 (TF, C=O), 1574 (f), 1540 (f),
1415 (tf), 1310 (f), 1288 (f), 1256 (f), 900 (m), 766 (m), 741 (m),
715 (f), 663 (f), 631 (m). Voir spectre en Annexe 6.

19 naphto[2,3-c]pentaphène-5,18:9,14-diquinone¹⁵²



C₃₀H₁₄O₄

Masse moléculaire : 438,43 g.mol⁻¹

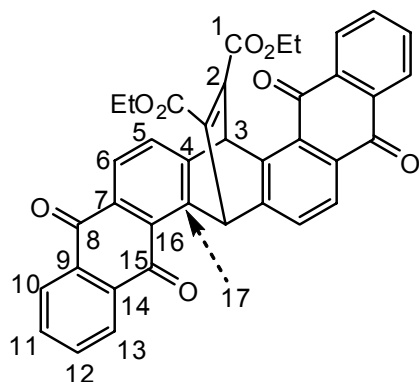
Un mélange du diacide **18** (5,22 g ; 11,0 mmol ; 1,0 éq.), de chlorure de benzoyle (17,6 mL ; 154 mmol ; 14 éq.) et de chlorure de zinc (3,07 g ; 22,5 mmol ; 2,05 éq.), dans du nitrobenzène (60 mL), est chauffé graduellement : 30 minutes à 100 °C, 2 heures à 120 °C, 2 heures à 140 °C, 1 heure à 160 °C, 1 heure à 180 °C, 15 minutes à 205 °C. Une fois refroidi vers 60-80°C, le milieu réactionnel est rapidement filtré sur fritté (porosité 3) pour fournir un solide marron qui, après lavage au nitrobenzène (3 × 20 mL) puis au diéthyléther (2 × 5 mL), laisse **19** sous forme d'un solide violet (2,41 g ; 5,5 mmol ; rendement : 18 % sur les deux étapes).

RMN du ^1H , δ (ppm) 7,82-7,99 (4H, m, C^2H , C^3H , C^{11}H et C^{12}H) ; 8,34-8,41 (2H, m, C^1H et C^{10}H) ; 8,44-8,52 (2H, m, C^4H et C^{13}H) ; 8,52-8,60 (2H, m, C^8H et C^{17}H) ; 8,60-8,68 (2H, m, C^7H et C^{16}H) ; 10,6 (2H, s, C^6H et C^{15}H).

IR (KBr) 1668 (TF, C=O), 1591 (F), 1531 (m), 1459(f), 1449(f), 1381(f), 1332 (F), 1300 (TF), 1271 (F), 1222 (tf), 1190 (tf), 1167 (f), 1073 (f), 1003 (f), 910 (f), 895 (tf), 844 (tf), 834 (tf), 709 (TF), 640 (f), 600 (tf), 498 (f), 405 (f). Voir spectre en Annexe 6.

Tf > 350 °C.

20 6,15-[1',2'-bis(éthoxycarbonyl)]éthéno-6,15-dihydronaphto[2,3-c]pentaphène-5,18:9,14-diquinone



L'énantiomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_8$

Masse moléculaire : 608,59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La procédure est réalisée en parallèle dans 6 tubes scellés différents (la répartition en 6 tubes est liée au volume du milieu réactionnel par rapport au volume du tube scellé, qui est de 20 mL). Dans chacun d'eux sont introduits la diquinone **19** (220 mg ; 0,50 mmol ; 1,0 éq.), du but-2-ynedioate de diéthyle (0,8 mL ; 4,7 mmol ; 9,4 éq.) et du nitrobenzène (1,5 mL). Le tout est agité à 210°C pendant 45 heures. Le contenu de l'ensemble des 6 tubes est rassemblé à l'aide de dichlorométhane, concentré sous vide, puis purifié par chromatographie sur gel de silice (longue colonne, éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane / cyclohexane, 1 : 80 : 19 à 4 : 96 : 0 ; dépôt à l'aide de dichlorométhane). Le solide obtenu est recristallisé deux fois par solubilisation partielle dans un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane (3 : 2). Le précipité

obtenu après filtration sur fritté (porosité 3) est dissous à l'aide de dichlorométhane et fournit, après évaporation des volatils sous pression réduite, l'adduit (\pm)-**20** sous forme d'un solide brun (1,60 g ; 2,6 mmol ; rendement : 88 %).

Rf (acétate d'éthyle / dichlorométhane / cyclohexane, 1 : 80 : 19 ; UV / UV₃₆₅) = 0,25.

RMN du ^1H , δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,31 (6H, t, $^3J = 7,1$ Hz, 2 \times CH₃) ; 4,29 (4H, q, $^3J = 7,1$ Hz, 2 \times CH₂) ; 7,79 (2H, s, 2 \times C³H) ; 7,75-7,82 (2H, m, 2 \times C¹¹H) ; 7,79-7,85 (2H, m, 2 \times C¹²H) ; 7,95 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H6-H5}} = 7,8$ Hz, 2 \times C⁶H) ; 8,18 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H5-H6}} = 7,8$ Hz, 2 \times C⁵H) ; 8,26 (2H, d, $^3J_{\text{H10-H11}} = 8,0$ Hz, 2 \times C¹⁰H) ; 8,34 (2H, d, $^3J_{\text{H13-H12}} = 8,2$ Hz, 2 \times C¹³H).

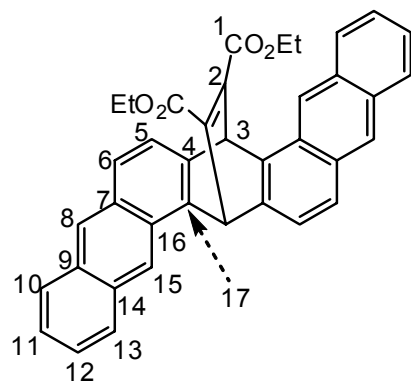
RMN du ^{13}C , δ (ppm) (CDCl₃, 75 MHz) 14,4 (2C, 2 \times CH₃) ; 48,6 (2C, 2 \times C³H) ; 62,2 (2C, 2 \times CH₂) ; 127,1 (2C, 2 \times C⁵H) ; 127,3 (2C, 2 \times C⁶H) ; 127,8 (4C, 2 \times C¹¹H et 2 \times C¹²H) ; 128,8 (2C, 2 \times C⁹) ; 130,2 (2C, 2 \times C¹⁰H) ; 132,1 (2C, 2 \times C⁷) ; 133,3 (2C, 2 \times C¹⁶) ; 134,5 (2C, 2 \times C¹³H) ; 134,5 (2C, 2 \times C¹⁴) ; 145,9 (2C, 2 \times C⁴ ou 2 \times C¹⁷) ; 146,6 (2C, 2 \times C¹⁷ ou 2 \times C⁴) ; 151,9 (2C, 2 \times C²) ; 165,2 (2C, 2 \times C¹) . 182,8 (2C, 2 \times C¹⁵ ou 2 \times C⁸) ; 185,2 (2C, 2 \times C⁸ ou 2 \times C¹⁵).

Analyse élémentaire C : 74,2 % (74,99 % calculé) ; H : 4,1 % (3,97 % calculé).

SM1 (IC) 608 (M⁺), 609 (M+1).

La structure a également été caractérisée par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu par diffusion d'éther de pétrole dans le chloroforme (Chapitre 2, Partie II pour la représentation 3D). Le coefficient de corrélation était mauvais du fait de la labilité de ces solvants dans la maille.

21 6,15-[1',2'-bis(éthoxycarbonyl)]éthéno-6,15-dihydronaphto[2,3-c]pentaphène



L'énantiomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

$C_{38}H_{28}O_4$

Masse moléculaire : 548,63 g.mol⁻¹

A une suspension, à -20 °C et sous argon, de la diquinone **20** (100 mg ; 0,16 mmol ; 1,0 éq.) dans du méthanol sec (3,5 mL) est ajouté, par portions et en 15 minutes, du tétraborohydrure de sodium (62 mg ; 1,6 mmol ; 12 éq.). Après 15 minutes d'agitation, du diglyme est ajouté (3 mL) et le milieu réactionnel est porté à température ambiante. Dans le cas où la diquinone n'était pas entièrement consommée, du tétraborohydrure de sodium était à nouveau ajouté, à -20 °C. Après avoir vérifié la disparition complète de la diquinone par CCM, et par l'absence de précipité, le milieu réactionnel est refroidi à -5 °C, dilué dans du méthanol sec (3,5 mL) puis doucement versé sur une suspension refroidie (5 °C) de chlorure d'étain dans de l'acide chlorhydrique à 10 % (100 mL). La phase aqueuse est extraite au chloroforme (3 × 25 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium et magnésium, filtrées, concentrées sous pression réduite et aussitôt purifiées par chromatographie sur gel de silice (longue colonne, éluant = dichlorométhane / cyclohexane, 70 : 30) pour donner le dianthracène (±)-**21** sous forme d'un solide jaune (85 mg ; 0,15 mmol ; rendement : 94 %).

Rf (dichlorométhane / cyclohexane, 70 : 30 ; UV / UV₃₆₅) = 0,20.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,28 (6H, t, ³J = 7,1 Hz, 2 × CH₃) ; 4,28 (4H, q, ³J = 7,1 Hz, 2 × CH₂) ; 6,72 (2H, s, 2 × C³H) ; 7,41-7,49 (2H, m, 2 × C¹¹H) ; 7,45-7,53 (2H, m, 2 × C¹²H) ; 7,76 (2H, d, système AB, ³J_{H6-H5} = 8,6 Hz, 2 × C⁶H) ; 7,79 (2H, d, système AB, ³J_{H5-H6} = 8,6 Hz, 2 × C⁵H) ; 7,94 (2H, d, ³J_{H10-H11} = 8,1 Hz, 2 × C¹⁰H) ; 8,13 (2H, d, ³J_{H13-H12} = 8,7 Hz, 2 × C¹³H) ; 8,42 (2H, s, 2 × C⁸H) ; 8,90 (2H, s, 2 × C¹⁵H).

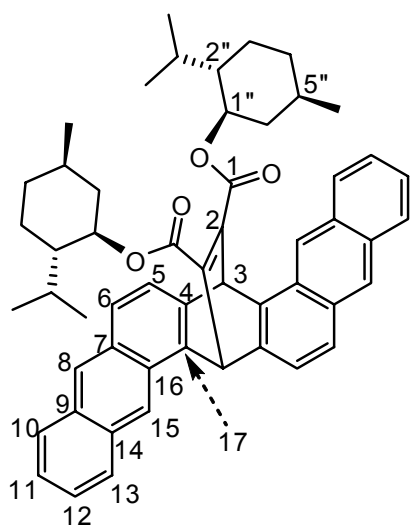
RMN du ¹³C, δ (ppm) (CDCl₃, 75 MHz) 14,2 (2C, 2 × CH₃) ; 50,5 (2C, 2 × C³H) ; 61,7 (2C, 2 × CH₂) ; 120,3 (2C, 2 × C¹⁵H) ; 122,8 (2C, 2 × C⁵H) ; 125,5 (2C, 2 × C⁶H) ; 125,8

(4C, 2× C¹¹H et 2× C¹²H) ; 127,5 (2C, 2× C⁸H) ; 127,8 (2C, 2× C⁹) ; 128,3 (2C, 2× C¹⁰H) ; 128,5 (2C, 2× C¹³H) ; 130,3 (2C, 2× C⁷) ; 131,3 (2C, 2× C¹⁶) ; 132,1 (2C, 2× C¹⁴) ; 143,36 (2C, 2× C⁴ ou 2× C¹⁷) ; 143,41 (2C, 2× C¹⁷ ou 2× C⁴) ; 149,2 (2C, 2× C²) ; 166,0 (2C, 2× C¹).

SM1 (IC)

548 (M⁺).

22 (1''R,1'''R,2''S,2'''S,5''R,5'''R)-6,15-{1',2'-bis[(2''-isopropyl-5''-méthyl)cyclohexanoxycarbonyl]éthéno}-6,15-dihydronephtho[2,3-c]pentaphène



Le diastéréoisomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

C₅₄H₅₆O₄

Masse moléculaire : 769,02 g.mol⁻¹

Dans le (-)-menthol (3,5 g ; 22 mmol ; 60 éq.), fondu à 45 °C, sont introduits de l'indium en poudre (163 mg ; 1,4 mmol ; 3,7 éq.) et de l'iode bisublimé (540 mg ; 2,1 mmol ; 5,6 éq.). Après agitation du milieu réactionnel pendant 30 minutes, le diester (±)-**21** (210 mg ; 0,38 mmol ; 1,0 éq.) est ajouté et le tout est agité à 80°C, sous argon, pendant 2 jours. Une fois le milieu réactionnel refroidi, la majeure partie du menthol est retirée par sublimation. Le résidu est repris dans du diéthyléther (20 mL), lavé au thiosulfate de sodium (3 × 10 mL) puis à la saumure (1 × 10 mL), séché sur sulfate de sodium, concentré sous pression réduite après filtration et, finalement, purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 1 : 99 à 4 : 96 ; dépôt solide) pour donner un mélange des deux diastéréoisomères, les diesters (**6*R*,15*R***)-**22** et (**6*S*,15*S***)-**22**, sous forme d'un solide jaune (1,60 g ; 2,6 mmol ; rendement : 88 %).

Les diastéréoisomères sont ensuite séparés par chromatographie sur gel de silice plus fine (15 à 40 μm). Leur pureté, supérieure à 99 %, a été évaluée par HPLC (colonne Chiralcel, modèle OD-H, 0,46 \times 25 cm ; 0,5 ml.min⁻¹ ; éthanol / hexane 0,8 : 99,2 ; t_r [(**6R,15R**)-**22**] = 14,1 min et t_r [(**6S,15S**)-**22**] = 15,4 min).

Rf (acétate d'éthyle / cyclohexane, 10 : 90 ; UV et ninhydrine) = 0,29 pour les deux diastéréoisomères.

Caractérisations du composé (**6R,15R**)-**22**

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 0,75-1,75 et 1,98-2,10 (36H, massif, protons des motifs menthol) ; 4,87 (2H, td, ³J_{H1''-H6''} = 10,8 Hz, ³J_{H1''-H2''} = 4,2 Hz, 2 \times C^{1''}H) ; 6,67 (2H, s, 2 \times C³H) ; 7,32-7,42 (2H, m, 2 \times C¹¹H) ; 7,38-7,48 (2H, m, 2 \times C¹²H) ; 7,72 (4H, ps, ³J_{H6-H5} = 9,3 Hz, 2 \times C⁵H et 2 \times C⁶H) ; 7,87 (2H, d, ³J_{H10-H11} = 8,0 Hz, 2 \times C¹⁰H) ; 8,05 (2H, d, ³J_{H13-H12} = 8,2 Hz, 2 \times C¹³H) ; 8,35 (2H, s, 2 \times C⁸H) ; 8,83 (2H, s, 2 \times C¹⁵H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) (CDCl₃, 50 MHz) 16,4 (2C, 2 \times CH₃C^{5''}) ; 21,1 (2C, 2 \times CH₃CHC^{2''}) ; 22,2 (2C, 2 \times CH₃CHC^{2''}) ; 23,3 (2C, 2 \times C^{6''}H₂) ; 26,2 (2C, 2 \times C^{2''}H) ; 31,6 (2C, 2 \times CHC^{2''}) ; 34,4 (2C, 2 \times C^{3''}H₂) ; 41,0 (2C, 2 \times C^{4''}H₂) ; 47,1 (2C, 2 \times C^{5''}H) ; 50,7 (2C, 2 \times C³H) ; 76,0 (2C, 2 \times C^{1''}H) ; 120,2 (2C, 2 \times C¹⁵H) ; 122,8 (2C, 2 \times C⁵H) ; 125,4 (2C, 2 \times C⁶H) ; 125,7 (2C, 2 \times C¹¹H ou 2 \times C¹²H) ; 125,8 (2C, 2 \times C¹²H ou 2 \times C¹¹H) ; 127,4 (2C, 2 \times C⁸H) ; 127,9 (2C, 2 \times C⁹) ; 128,3 (2C, 2 \times C¹⁰H) ; 128,4 (2C, 2 \times C¹³H) ; 130,3 (2C, 2 \times C⁷) ; 131,3 (2C, 2 \times C¹⁶) ; 132,1 (2C, 2 \times C¹⁴) ; 143,38 (2C, 2 \times C⁴ ou 2 \times C¹⁷) ; 143,44 (2C, 2 \times C¹⁷ ou 2 \times C⁴) ; 149,0 (2C, 2 \times C²) ; 165,3 (2C, 2 \times C¹).

Caractérisations du composé (**6S,15S**)-**22**

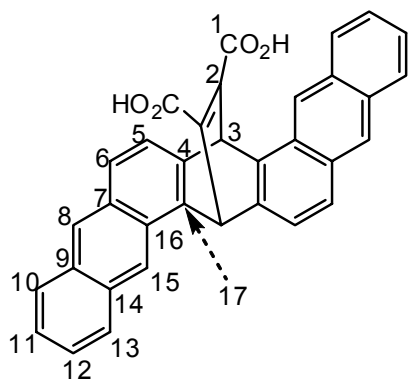
RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 0,70-1,70 et 1,88-2,05 et 2,05-2,21 (36H, massif, protons des motifs menthol) ; 4,85 (2H, td, ³J_{H1''-H6''} = 10,8 Hz, ³J_{H1''-H2''} = 4,1 Hz, 2 \times C^{1''}H) ; 6,67 (2H, s, 2 \times C³H) ; 7,33-7,43 (2H, m, 2 \times C¹¹H) ; 7,38-7,48 (2H, m, 2 \times C¹²H) ; 7,68 (2H, d, système AB, ³J_{H6-H5} = 8,4 Hz, 2 \times C⁶H) ; 7,76 (2H, d, système AB, ³J_{H5-H6} = 8,4 Hz, 2 \times C⁵H) ; 7,86 (2H, d, ³J_{H10-H11} = 8,0 Hz, 2 \times C¹⁰H) ; 8,07 (2H, d, ³J_{H13-H12} = 8,2 Hz, 2 \times C¹³H) ; 8,33 (2H, s, 2 \times C⁸H) ; 8,83 (2H, s, 2 \times C¹⁵H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) 16,2 (2C, 2 \times CH₃C^{5''}) ; 20,9 (2C, 2 \times CH₃CHC^{2''}) ; 22,2 (2C, 2 \times

(CDCl₃, 50 MHz)

CH₃CHC^{2''}); 23,2 (2C, 2× C^{6''}H₂); 26,0 (2C, 2× C^{2''}H); 31,6 (2C, 2× CHC^{2''}); 34,3 (2C, 2× C^{3''}H₂); 41,0 (2C, 2× C^{4''}H₂); 46,9 (2C, 2× C^{5''}H); 50,6 (2C, 2× C³H); 76,0 (2C, 2× C^{1''}H); 120,1 (2C, 2× C¹⁵H); 122,9 (2C, 2× C⁵H); 125,4 (2C, 2× C⁶H); 125,7 (2C, 2× C¹¹H ou 2× C¹²H); 125,8 (2C, 2× C¹²H ou 2× C¹¹H); 127,4 (2C, 2× C⁸H); 127,8 (2C, 2× C⁹); 128,3 (2C, 2× C¹⁰H); 128,4 (2C, 2× C¹³H); 130,3 (2C, 2× C⁷); 131,2 (2C, 2× C¹⁶); 132,0 (2C, 2× C¹⁴); 143,5 (4C, 2× C⁴ et 2× C¹⁷); 148,6 (2C, 2× C²); 165,5 (2C, 2× C¹).

23 6,15-(1',2'-dicarboxy)éthéno-6,15-dihydronaphto[2,3-c]pentaphène



L'énantiomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

C₃₄H₂₀O₄

Masse moléculaire : 492,52 g.mol⁻¹

A une solution du diester (**6*R*,15*R***)-**22** (76 mg ; 0,10 mmol ; 1,0 éq.) dans de l'éthanol (20 mL) est ajouté de l'hydroxyde de lithium (50 mg ; 2,3 mmol ; 23 éq.) et le milieu réactionnel sous argon est porté à reflux pendant 6 heures. De l'eau (30 mL) puis de l'acide chlorhydrique (jusqu'à pH = 1) sont ajoutés au milieu réactionnel refroidi, qui est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 × 15 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfates de sodium et de magnésium puis filtrées. Après concentration du filtrat sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = méthanol / acétate d'éthyle, 0 : 100 puis 5 : 95 à 40 : 60 ; dépôt solide). Le produit est repris dans du chloroforme (10 mL), filtré, puis concentré à nouveau pour donner le diacide (**6*R*,15*R***)-**23** sous forme d'un solide jaune pâle (49 mg ; 0,10 mmol ; rendement : 99 %).

La même procédure a permis d'obtenir, à partir du diester (**6*S*,15*S***)-**22** (77 mg ; 0,10 mmol ; 1,0 éq.), le diacide (**6*S*,15*S***)-**23** (49 mg ; 0,10 mmol ; rendement : 99 %).

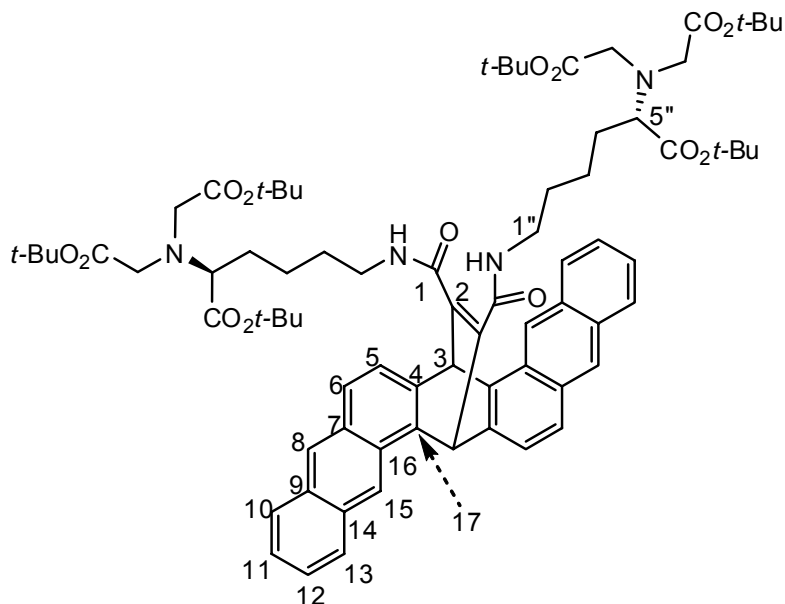
Rf (méthanol / acétate d'éthyle, 5 : 95 ; UV) = 0,2.

RMN du ^1H , δ (ppm) (MeOD, 300 MHz) 7,29 (2H, s, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 7,35-7,42 (2H, m, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 7,40-7,47 (2H, m, $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 7,72 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H}6-\text{H}5} = 8,3 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 7,81 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H}5-\text{H}6} = 8,3 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 7,90 (2H, d, $^3J_{\text{H}10-\text{H}11} = 8,3 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ; 8,12 (2H, d, $^3J_{\text{H}13-\text{H}12} = 8,3 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 8,38 (2H, s, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 9,04 (2H, s, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) (MeOD, 75 MHz) 53,0 (2C, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 121,4 (2C, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$) ; 123,8 (2C, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 126,2 (2C, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 126,4 (2C, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 126,6 (2C, $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 128,2 (2C, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 129,1 (2C, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ; 129,2 (2C, $2 \times \text{C}^9$) ; 129,4 (2C, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 131,6 (2C, $2 \times \text{C}^7$) ; 132,5 (2C, $2 \times \text{C}^{16}$) ; 133,4 (2C, $2 \times \text{C}^{14}$) ; 145,0 (2C, $2 \times \text{C}^4$ ou $2 \times \text{C}^{17}$) ; 145,2 (2C, $2 \times \text{C}^{17}$ ou $2 \times \text{C}^4$) ; 154,2 (2C, $2 \times \text{C}^2$) ; 169,5 (2C, $2 \times \text{C}^1$).

SM3-HR (ESI-TOF) 491,1286 (M-1, + 1,6 ppm / masse exacte calculée) pour l'énantiomère **(6R,15R)-23**. 491,1314 (M-1, + 7,3 ppm / masse exacte calculée : 491,1278) pour l'énantiomère **(6S,15S)-23**. Cette valeur expérimentale ne rentre pas dans la norme des 6 ppm. Le profil isotopique est cependant très proche (spectres en Annexe 5).

24 **(5''S,5'''S)-6,15-(1',2'-bis{N-[5''-bis((tert-butoxycarbonyl)méthyl)amino]-5''-(tert-butoxycarbonyl)pentyl]aminocarbonyl}éthéno)-6,15-dihydronaphto[2,3-c]penta phène**



Le diastéréoisomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

$C_{78}H_{100}N_4O_{14}$

Masse moléculaire : 1317,65 g.mol⁻¹

L'amine **17** sous forme de sel d'acide formique (115 mg ; 0,22 mmol ; 6,4 éq.) est dissoute dans une solution saturée de carbonate de potassium (20 mL) qui est extraite à l'acétate d'éthyle (3 × 15 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées pour fournir l'amine libre **17** (93 mg ; 0,22 mmol ; 6,4 éq.). Celle-ci est dissoute dans un mélange de benzène et de 1,4-dioxane (50 : 50 ; 11 mL) puis ajoutée, sous argon, à une solution du diacide (**6*R*,15*R***)-**23** (17 mg ; 0,034 mmol ; 1,0 éq.) dans un mélange de benzène et de 1,4-dioxane (50 : 50 ; 3 mL). Une solution à 50% d'anhydride cyclique de l'acide 1-propanephosphonique (T3P) (61 μL ; 0,66 mmol ; 3,0 éq.) puis de la *N*-éthyl-*N,N*-diisopropylamine (42 μL ; 1,54 mmol ; 7,0 éq.) sont ajoutées au milieu réactionnel. Du T3P (3 éq.) est ajouté après 2 heures d'agitation à température ambiante. Après disparition, suite à l'ajout éventuel de T3P, des produits de départ et intermédiaire (R_f = 0,5 ; éluant = méthanol / acétate d'éthyle, 10 : 90), le milieu réactionnel est lavé avec de la saumure (2 × 10 mL). Les eaux de lavages sont extraites avec de l'acétate d'éthyle (1 × 10 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium, filtrées puis concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (longue colonne, éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 10 : 90) pour donner le diamide (**6*R*,15*R***)-**24** sous forme d'un solide jaune (9 mg ; 0,007 mmol ; rendement estimé : 56 % ; rendement isolé : 20 %).

La même procédure a permis d'obtenir, à partir du diester **(6S,15S)-23** (22 mg ; 0,044 mmol ; 1,0 éq.), le diacide **(6S,15S)-24** (12 mg ; 0,009 mmol ; rendement estimé : 56% ; rendement isolé : 20 %).

Rf (acétate d'éthyle / dichlorométhane, 5 : 95 ; UV) = 0,2.

Caractérisations du composé **(6R,15R)-24**

RMN du ^1H , δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,25-1,70 (12H, massif, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2\text{C}^{3''}\text{H}_2\text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 1,40 (36H, s, $4 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,41 (18H, s, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 3,20-3,45 (6H, massif, $2 \times \text{C}^1\text{H}_2$ et $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 3,41 (4H, système AB, $^2J_{\text{HA-HB}} = 17,3$ Hz, $2 \times \text{N}(\text{CH}_A)_2$) ; 3,49 (4H, système AB, $^2J_{\text{HB-HA}} = 17,3$ Hz, $2 \times \text{N}(\text{CH}_B)_2$) ; 6,86 (2H, s, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 7,13 (2H, tl, $^3J = 7$ Hz, $2 \times \text{NH}$) ; 7,40-7,47 (2H, m, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 7,45-7,52 (2H, m, $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 7,93 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 8,4$ Hz, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 7,85 (2H, d, système AB, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 8,4$ Hz, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 7,94 (2H, d, $^3J_{\text{H}_{10}\text{-H}_{11}} = 8,1$ Hz, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ; 8,13 (2H, d, $^3J_{\text{H}_{13}\text{-H}_{12}} = 8,1$ Hz, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 8,41 (2H, s, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 8,95 (2H, s, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) (CDCl₃, 50 MHz) 23,5 (2C, $2 \times \text{C}^{3''}\text{H}_2$) ; 28,2 (12C, $12 \times \text{CH}_3$) ; 28,3 (6C, $6 \times \text{CH}_3$) ; 29,2 (2C, $2 \times \text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 30,4 (2C, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2$) ; 40,0 (2C, $2 \times \text{C}^1\text{H}_2$) ; 51,6 (2C, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 53,8 (4C, $2 \times \text{N}(\text{CH}_2)_2$) ; 65,3 (2C, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 80,8 (4C, $4 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 81,2 (2C, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 120,1 (2C, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$) ; 123,0 (2C, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 125,5 (2C, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 125,7 (2C, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 125,9 (2C, $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 127,5 (2C, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 127,8 (2C, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ; 128,3 (2C, $2 \times \text{C}^9$) ; 128,5 (2C, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 130,3 (2C, $2 \times \text{C}^7$) ; 131,3 (2C, $2 \times \text{C}^{16}$) ; 132,2 (2C, $2 \times \text{C}^{14}$) ; 143,4 (2C, $2 \times \text{C}^4$ ou $2 \times \text{C}^{17}$) ; 143,7 (2C, $2 \times \text{C}^{17}$ ou $2 \times \text{C}^4$) ; 149,4 (2C, $2 \times \text{C}^2$) ; 166,6 (2C, $2 \times \text{C}^1$) ; 170,8 (4C, $4 \times \text{CO}_2t\text{-Bu}$) ; 172,4 (2C, $2 \times \text{C}^6\text{O}_2t\text{-Bu}$).

SM3-HR (ESI-TOF) 1317,7236 (M+1, + 5,5 ppm / masse exacte calculée : 1317,7309).

Spectre de dichroïsme circulaire : Chapitre 2, Partie III.

Caractérisations du composé **(6S,15S)-24**

RMN du ^1H , δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,20-1,65 (12H, massif, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2\text{C}^{3''}\text{H}_2\text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 1,39 (36H, s, $4 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 1,42 (18H, s, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ; 3,20-3,45 (6H, massif, $2 \times \text{C}^1\text{H}_2$ et $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ; 3,43 (4H, système AB, $^2J_{\text{HA-HB}} = 17,6$ Hz, $2 \times$

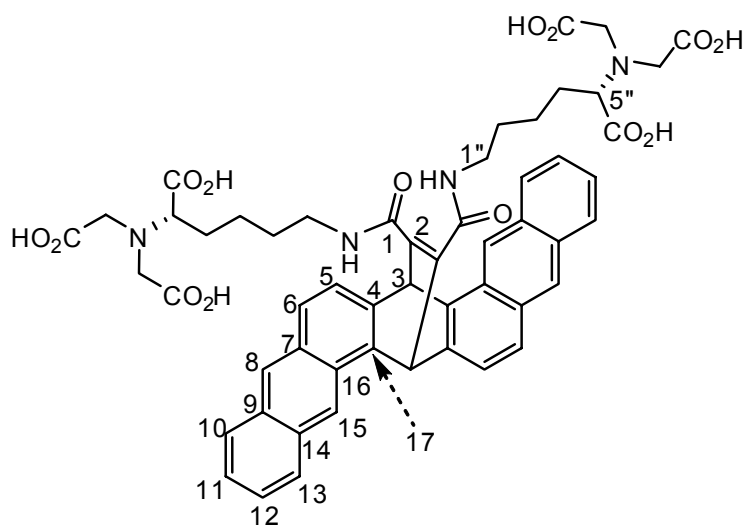
N(CH_A)₂ ; 3,50 (4H, système AB, ²J_{HB-HA} = 17,6 Hz, 2× N(CH_B)₂) ; 6,86 (2H, s, 2× C³H) ; 7,18 (2H, ml, 2× NH) ; 7,40-7,47 (2H, m, 2× C¹¹H) ; 7,45-7,52 (2H, m, 2× C¹²H) ; 7,75 (2H, d, système AB, ³J_{H6-H5} = 8,4 Hz, 2× C⁶H) ; 7,84 (2H, d, système AB, ³J_{H5-H6} = 8,4 Hz, 2× C⁵H) ; 7,93 (2H, d, ³J_{H10-H11} = 8,1 Hz, 2× C¹⁰H) ; 8,14 (2H, d, ³J_{H13-H12} = 8,1 Hz, 2× C¹³H) ; 8,41 (2H, s, 2× C⁸H) ; 8,96 (2H, s, 2× C¹⁵H).

RMN du ¹³C, δ (ppm)
(CDCl₃, 50 MHz) 23,6 (2C, 2× C^{3''}H₂) ; 28,25 (12C, 12× CH₃) ; 28,34 (6C, 6× CH₃) ; 29,2 (2C, 2× C^{4''}H₂) ; 30,4 (2C, 2× C^{2''}H₂) ; 40,0 (2C, 2× C^{1''}H₂) ; 51,6 (2C, 2× C³H) ; 53,9 (4C, 2× N(CH₂)₂) ; 65,4 (2C, 2× C^{5''}H) ; 80,8 (4C, 4× C(CH₃)₃) ; 81,2 (2C, 2× C(CH₃)₃) ; 120,2 (2C, 2× C¹⁵H) ; 123,0 (2C, 2× C⁵H) ; 125,4 (2C, 2× C⁶H) ; 125,7 (2C, 2× C¹¹H ou 2× C¹²H) ; 125,9 (2C, 2× C¹²H ou 2× C¹¹H) ; 127,5 (2C, 2× C⁸H) ; 127,8 (2C, 2× C¹⁰H) ; 128,3 (2C, 2× C⁹) ; 128,6 (2C, 2× C¹³H) ; 130,4 (2C, 2× C⁷) ; 131,3 (2C, 2× C¹⁶) ; 132,2 (2C, 2× C¹⁴) ; 143,4 (2C, 2× C⁴ ou 2× C¹⁷) ; 143,7 (2C, 2× C¹⁷ ou 2× C⁴) ; 149,4 (2C, 2× C²) ; 166,6 (2C, 2× C¹) ; 170,8 (4C, 4× CO₂*t*-Bu) ; 172,4 (2C, 2× C^{6''}O₂*t*-Bu).

SM3-HR (ESI-TOF) 1339,7078 (M+23, - 3,7 ppm / masse exacte calculée : 1339,7128).

Spectre de Dichroïsme circulaire : Chapitre 2, Partie III.

25 (5''S,5'''S)-6,15-{1',2'-bis[N-(5''-{bis[(carboxy)méthyl]amino)-5''-carboxypentyl]aminocarbonyl]éthéno}-6,15-dihydronaphto[2,3-c]pentaphène



Le diastéréoisomère représenté est de configuration (6*R*,15*R*).

C₃₈H₂₈O₄

Masse moléculaire : 981,01 g.mol⁻¹

A l'hexaester (**6*R*,15*R***)-**24** (16 mg ; 0,012 mmol ; 1,0 éq.) dans du chloroforme (50 μL) est ajouté un large excès d'acide trifluoroacétique (1 mL). Après 30 heures d'agitation à température ambiante, du diéthyléther (2 mL) est ajouté au milieu réactionnel et le tout est concentré sous la pression réduite de l'évaporateur rotatif. Au résidu est ajouté du diéthyléther (2 mL) et le tout est à nouveau concentré sous la pression réduite de l'évaporateur rotatif, puis de la pompe à palettes. Ce cycle de dilution-évaporation est répété pour donner (**6*R*,15*R***)-**25** sous forme d'un solide jaune (12 mg ; 0,012 mmol ; rendement : 99 %).

La même procédure a permis d'obtenir, à partir de l'hexaester (**6*S*,15*S***)-**24** (20 mg ; 0,015 mmol ; 1,0 éq.), l'hexaacide (**6*S*,15*S***)-**25** (15 mg ; 0,015 mmol ; rendement : 99 %).

Le suivi des réactions a été réalisé par HPLC (colonne Dionex, modèle Acclaim 120-C18, 0,46 × 25 cm ; 1,0 ml.min⁻¹ ; gradient d'acétonitrile (0 à 100 % en 30 minutes) dans de l'acétate d'ammonium à 50 mM (pH = 6,8) ; t_r[(**6*R*,15*R***)-**22**] = 16,4 min et t_r[(**6*S*,15*S***)-**22**] = 16,7 min).

Caractérisations du composé (**6*R*,15*R***)-**25**

RMN du ¹H, δ (ppm) 1,10-1,90 (12H, massif, 2× C^{2''}H₂C^{3''}H₂C^{4''}H₂) ; 3,50-3,85 (14H, massif, 2× C^{1''}H₂, 2× C^{5''}H et 2× N(CH₂)₂) ; 6,80 (2H, s, 2× C³H) ; 7,35-7,50 (6H, massif, 2× C¹¹H, 2× C¹²H et 2× NH) ; 7,74 (2H, d, système AB, ³J_{H6-H5} = 8,1 Hz, 2× C⁶H) ; 7,87 (2H, d, système AB, ³J_{H5-H6} = 8,1 Hz, 2× C⁵H) ; 7,91 (2H, d, ³J_{H10-H11} = 8,7 Hz, 2× C¹⁰H) ; 8,14 (2H, d, ³J_{H13-H12} = 8,1 Hz, 2× C¹³H) ; 8,39 (2H, s, 2× C⁸H) ; 9,04 (2H, s, 2× C¹⁵H).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) 24,7 (2C, $2 \times \text{C}^{3''}\text{H}_2$) ; 29,8 (2C, $2 \times \text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 30,5 (2C, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2$) ;
(CDCl_3 , 75 MHz) 40,4 (2C, $2 \times \text{C}^{1''}\text{H}_2$) ; 52,0 (2C, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 55,2 (4C, $2 \times \text{N}(\text{CH}_2)_2$) ;
67,0 (2C, $2 \times \text{C}^{5''}\text{H}$) ; 121,3 (2C, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$) ; 123,8 (2C, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ;
126,4 (2C, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 126,6 (2C, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 126,8 (2C,
 $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 128,3 (2C, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 129,0 (2C, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ;
129,2 (2C, $2 \times \text{C}^9$) ; 129,4 (2C, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 131,6 (2C, $2 \times \text{C}^7$) ; 132,6
(2C, $2 \times \text{C}^{16}$) ; 133,5 (2C, $2 \times \text{C}^{14}$) ; 145,1 (2C, $2 \times \text{C}^4$ ou $2 \times \text{C}^{17}$) ;
145,2 (2C, $2 \times \text{C}^{17}$ ou $2 \times \text{C}^4$) ; 150,5 (2C, $2 \times \text{C}^2$) ; 168,7 (2C, $2 \times \text{C}^1$) ;
174,5 (4C, $4 \times \text{CO}_2\text{H}$) ; 172,8 (2C, $2 \times \text{C}^{6''}\text{O}_2\text{H}$).

SM5 (MALDI-TOF ; 979 (M-1).
HCCA ; MeCN / H_2O ,
99 : 1 ; mode négatif)

Dichroïsme circulaire : spectre en Annexe 4.

Caractérisations du composé **(6S,15S)-25**

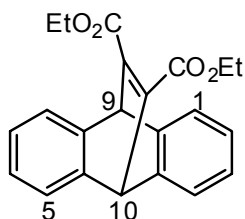
RMN du ^1H , δ (ppm) 1,10-1,90 (12H, massif, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2\text{C}^3\text{H}_2\text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 3,50-3,85 (14H,
(MeOD, 300 MHz) massif, $2 \times \text{C}^{1''}\text{H}_2$, $2 \times \text{C}^{5''}\text{H}$ et $2 \times \text{N}(\text{CH}_2)_2$) ; 6,79 (2H, s, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ;
7,35-7,50 (6H, massif, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$, $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$ et $2 \times \text{NH}$) ; 7,69-7,67 (2H,
m, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 7,81-7,97 (4H, massif, $2 \times \text{C}^5\text{H}$ et $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ; 8,10-8,20
(2H, m, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 8,38 (2H, sl, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 9,04 (2H, sl, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$).

RMN du ^{13}C , δ (ppm) 24,8 (2C, $2 \times \text{C}^3\text{H}_2$) ; 29,9 (2C, $2 \times \text{C}^{4''}\text{H}_2$) ; 30,5 (2C, $2 \times \text{C}^{2''}\text{H}_2$) ;
(CDCl_3 , 50 MHz) 40,5 (2C, $2 \times \text{C}^{1''}\text{H}_2$) ; 52,0 (2C, $2 \times \text{C}^3\text{H}$) ; 55,3 (4C, $2 \times \text{N}(\text{CH}_2)_2$) ;
66,9 (2C, $2 \times \text{C}^{5''}\text{H}$) ; 121,3 (2C, $2 \times \text{C}^{15}\text{H}$) ; 123,9 (2C, $2 \times \text{C}^5\text{H}$) ;
126,4 (2C, $2 \times \text{C}^6\text{H}$) ; 126,5 (2C, $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$) ; 126,8 (2C,
 $2 \times \text{C}^{12}\text{H}$ ou $2 \times \text{C}^{11}\text{H}$) ; 128,2 (2C, $2 \times \text{C}^8\text{H}$) ; 129,0 (2C, $2 \times \text{C}^{10}\text{H}$) ;
129,2 (2C, $2 \times \text{C}^9$) ; 129,5 (2C, $2 \times \text{C}^{13}\text{H}$) ; 131,6 (2C, $2 \times \text{C}^7$) ; 132,6
(2C, $2 \times \text{C}^{16}$) ; 133,5 (2C, $2 \times \text{C}^{14}$) ; 145,2 (4C, $2 \times \text{C}^4$ et $2 \times \text{C}^{17}$) ;
150,5 (2C, $2 \times \text{C}^2$) ; 168,7 (2C, $2 \times \text{C}^1$) ; 175,1 (4C, $4 \times \text{CO}_2\text{H}$) ; 175,8
(2C, $2 \times \text{C}^{6''}\text{O}_2\text{H}$).

SM5 (MALDI-TOF ; 979 (M-1).
HCCA ; MeCN / H_2O ,
99 : 1 ; mode négatif)

Dichroïsme circulaire : spectre en Annexe 4.

26 9,10-[1',2'-bis(éthoxycarbonyl)]éthéno-9,10-dihydroanthracène



$C_{22}H_{20}O_4$

Masse moléculaire : 348,39 g.mol⁻¹

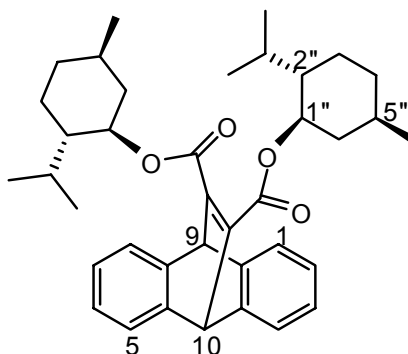
La procédure est réalisée en parallèle dans 2 tubes scellés différents (là encore, la répartition en 2 tubes est liée au volume du milieu réactionnel par rapport au volume du tube scellé, soit 20 mL). Dans chacun d'eux sont introduits de l'anthracène (200 mg ; 1,12 mmol ; 1,0 éq.), du but-2-ynedioate de diéthyle (1,8 mL ; 10,6 mmol ; 9,4 éq.) et du nitrobenzène (1,0 mL). Le tout est agité à 210°C pendant 45 heures. Le contenu des 2 tubes est rassemblé à l'aide de dichlorométhane, concentré sous vide, puis purifié par chromatographie sur gel de silice (longue colonne, éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane / cyclohexane, 1 : 80 : 19 à 4 : 96 : 0 ; dépôt à l'aide de dichlorométhane). Après évaporation des volatils sous pression réduite, l'adduit **26** obtenu cristallise sous la forme d'un solide légèrement jaune (660 mg ; 1,9 mmol ; rendement : 85 %).

Rf (acétate d'éthyle / dichlorométhane / cyclohexane, 1 : 80 : 19 ; UV) = 0,28.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 1,28 (6H, t, ³J = 7,1 Hz, 2× CH₃) ; 4,23 (4H, q, ³J = 7,1 Hz, 2× CH₂) ; 5,47 (2H, s, C⁹H et C¹⁰H) ; 6,99-7,04 (4H, pq, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,35-7,41 (4H, pq, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) (CDCl₃, 50 MHz) 14,2 (2C, 2× CH₃) ; 52,6 (2C, 2× CH) ; 61,6 (2C, 2× CH₂) ; 123,9 (4C, C^{1,4,5,8}H ou C^{2,3,6,7}H) ; 125,5 (4C, C^{2,3,6,7}H ou C^{1,4,5,8}H) ; 125,5 (4C) ; 144,0 (2C) ; 188,5 (2C).

27 (1''R,1'''R,2''S,2'''S,5''R,5'''R)-9,10-{1',2'-bis[(2''-isopropyl-5''-méthyl)cyclohexanoxycarbonyl]éthéno}-9,10-dihydroanthracène



$C_{38}H_{48}O_4$

Masse moléculaire : 568,79 g.mol⁻¹

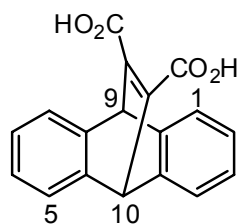
Dans le (-)-menthol (0,75 g ; 4,8 mmol ; 33 éq.), fondu à 45 °C, sont introduits de l'indium en poudre (50 mg ; 0,43 mmol ; 3 éq.) et de l'iode bisublimé (164 mg ; 0,64 mmol ; 4,5 éq.). Après agitation du milieu réactionnel pendant 30 minutes, le diester **26** (50 mg ; 0,14 mmol ; 1,0 éq.) est ajouté et le tout est agité à 80°C, sous argon, pendant 65 heures. Une fois le milieu réactionnel refroidi, la majeure partie du menthol est retirée par sublimation. Le résidu est repris dans du diéthyléther (20 mL), lavé au thiosulfate de sodium (3 × 10 mL) puis à la saumure (1 × 10 mL), séché sur sulfate de sodium, concentré sous pression réduite après filtration et, finalement, purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 1 : 99 à 4 : 96 ; dépôt solide) pour donner le diester **27** sous forme d'un solide légèrement jaune (60 mg ; 0,11 mmol ; rendement : 76 %).

R_f (acétate d'éthyle / cyclohexane, 5 : 95 ; UV et APM) = 0,25.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 200 MHz) 0,81 (6H, d, ³J = 6,8 Hz, 2 × CH₃) ; 0,91 (12H, d, système AB, ³J = 6,6 Hz, 4 × CH₃) ; 0,75-2,18 (18H, massif, protons des motifs menthol) ; 4,80 (2H, td, ³J_{H1''-H6''} = 10,9 Hz, ³J_{H1''-H2''} = 4,4 Hz, 2 × C^{1''}H) ; 5,41 (2H, s, C⁹H et C¹⁰H) ; 7,00-7,07 (4H, m, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,32-7,41 (4H, m, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H).

SM1 (IC) 569 (M+1).

28 9,10-(1',2'-dicarboxy)éthéno-9,10-dihydroanthracène



$C_{18}H_{12}O_4$

Masse moléculaire : 292,29 g.mol⁻¹

A une solution du diester **27** (200 mg ; 0,57 mmol ; 1,0 éq.) dans de l'éthanol (20 mL) est ajouté de l'hydroxyde de lithium (100 mg ; 4,2 mmol ; 7 éq.) et le milieu réactionnel sous argon est porté à reflux pendant 4 heures. De l'eau (30 mL) puis de l'acide chlorhydrique (jusqu'à pH = 1) sont ajoutés au milieu réactionnel refroidi, qui est extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 × 15 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfates de sodium et de magnésium, filtrées. Après concentration du filtrat sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = méthanol / acétate d'éthyle, 0 : 100 puis 5 : 95 à 40 : 60 ; dépôt solide). Le produit est repris dans du chloroforme (10 mL), filtré, puis concentré à nouveau pour donner le diacide **28** sous forme d'un solide blanc (166 mg ; 0,57 mmol ; rendement : 99 %).

Rf (méthanol / acétate d'éthyle, 10 : 90 ; UV) = 0,12.

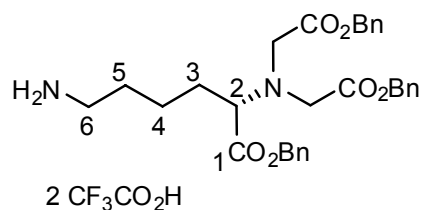
RMN du ¹H, δ (ppm) 5,40 (2H, s, C⁹H et C¹⁰H) ; 7,02-7,09 (4H, m, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,41-7,48 (4H, m, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) 54,2 (2C, s, C³H et C⁹H) ; 124,7 (4C, s, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H) ; (MeOD, 75 MHz) 126,4 (4C, s, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 145,4 (4C, s, 4× C) ; 149,4 (2C, s, 2× C), 168,9 (2C, s, 2× CO).

SM4 (ESI-TOF) 291 (M-1).

SM4 (ESI⁺-TOF) 247 (M-M_{CO2H}), 315 (M+23), 607 (2M+23).

29 (S)-6-amino-2-{bis[(benzyloxycarbonyl)méthyl]amino}hexanoate de benzyle



C₃₀H₃₄N₂O₆, 2× CF₃CO₂H

Masse moléculaire : 532,63 g.mol⁻¹ (sel : 746,65 g.mol⁻¹).

Ce mode opératoire est décrit dans la thèse de Marie Brellier, avec d'autres caractérisations.¹⁵³

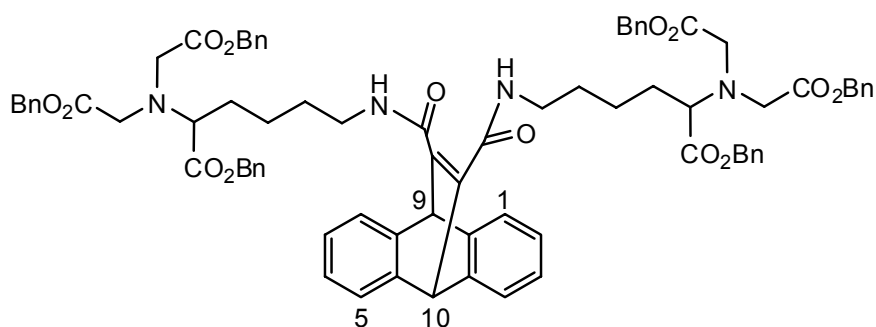
A une solution de l'amine protégée (le (S)-6-(*tert*-butoxycarbonyl)amino-2-{bis[(benzyloxycarbonyl)méthyl]amino}hexanoate de benzyle) (660 mg ; 1,07 mmol ; 1,0 éq.) dans du dichlorométhane (20 mL) est ajouté de l'acide trifluoroacétique (6 mL) et le milieu réactionnel est agité sous argon pendant 4 heures. Après évaporation des volatils sous pression réduite, le résidu est repris dans du toluène (2× 20 mL) et concentré à nouveau pour fournir l'amine **29** sous forme de sel d'acide trifluoroacétique (790 mg ; 1,06 mmol ; rendement : 99 %).

Rf (méthanol / dichlorométhane, 10 : 90 ; UV) = 0,24.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,40-1,55 (1H, m, C³H_A) ; 1,55-1,90 (5H, massif, C³H_B, C⁴H₂ et C⁵H₂) ; 2,85-3,05 (1H, m, C⁶H_A) ; 3,10-3,25 (1H, m, C⁶H_B) ; 3,45-3,55 (1H, m, C²H) ; 3,52 (2H, système AB, ²J_{HA-HB} = 17,9 Hz, 2× NCH_A) ; 3,62 (2H, système AB, ²J_{HB-HA} = 17,9 Hz, 2× NCH_B) ; 5,05-5,15 (6H, massif, 3× OCH₂) ; 7,20-7,45 (15H, massif, 15× H_{Ar}) ; 7,50-7,80 (2H, sl, 2× CF₃CO₂H).

¹⁵³ Brellier, M. *Thèse ULP, Strasbourg* 2005.

30 (5''S,5'''S)-9,10-(1',2'-bis{N-[5''-{bis[(benzyloxycarbonyl)méthyl]amino}-5''-(benzyloxycarbonyl)pentyl]aminocarbonyl}éthéno)-9,10-dihydroanthracène



$C_{80}H_{80}N_4O_{14}$

Masse moléculaire : 1321,51 g.mol⁻¹

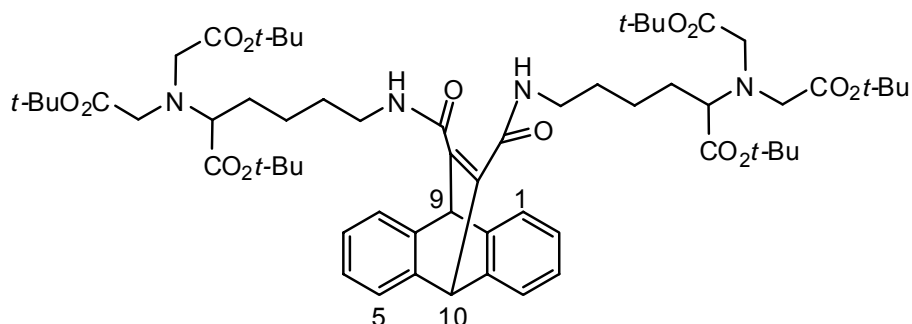
A une solution de l'amine **29** (465 mg ; 0,62 mmol ; 2,2 éq.) dans du dichlorométhane (10 mL) sont ajoutés de la *N*-éthyl-*N,N*-diisopropylamine (0,4 mL ; 2,4 mmol ; 8,6 éq.), le BOP (347 mg ; 0,78 mmol ; 2,8 éq.) et le diacide **28** (97 mg ; 0,28 mmol ; 1,0 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon pendant 6 heures. Après évaporation des volatils sous pression réduite, le résidu est repris dans du dichlorométhane (10 mL), lavé à l'eau (2×10 mL), avec une solution saturée de chlorure d'ammonium (2×10 mL) puis avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (2×10 mL). La phase organique est séchée sur sulfates de sodium et de magnésium, filtrée puis concentrée à nouveau sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 5 : 95) pour pour fournir le diamide **30** sous forme d'un solide blanchâtre (193 mg ; 0,15 mmol ; rendement : 53 %).

Rf (acétate d'éthyle / dichlorométhane, 5 : 95; UV) = 0,26.

RMN du ¹H, δ (ppm) (CDCl₃, 300 MHz) 1,30-1,75 (12H, massif, 2× CH₂CH₂CH₂) ; 3,10-3,25 (4H, psl, 2× CONCH₂) ; 3,45 (2H, t, ³J = 7,3 Hz, 2× NCH) ; 3,70 (8H, s, 2× N(CH₂)₂) ; 5,00-5,10 (12H, massif, 6× OCH₂) ; 5,59 (2H, s, C⁹H et C¹⁰H) ; 6,96-7,04 (6H, massif, 2× NH, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,25-7,40 (30H, massif, 30× H_{Af}) ; 7,35-7,45 (4H, m, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H).

RMN du ¹³C, δ (ppm) (CDCl₃, 75 MHz) 23,2 ; 28,9 ; 30,1 ; 39,8 ; 52,9 ; 53,6 ; 64,8 ; 66,5 ; 123,8 ; 125,4 ; 128,8 ; 125,4 ; 128,4 ; 128,7 ; 135,8 ; 144,4 ; 146,9 ; 166,5 ; 171,3 ; 172,5.

31 (5''S,5'''S)-9,10-(1',2'-bis{N-[5''-{bis[(*tert*-butoxycarbonyl)méthyl]amino}-5''-(*tert*-butoxycarbonyl)pentyl]aminocarbonyl}éthéno)-9,10-dihydroanthracène



$C_{62}H_{92}N_4O_{14}$

Masse moléculaire : 1117,41 g.mol⁻¹

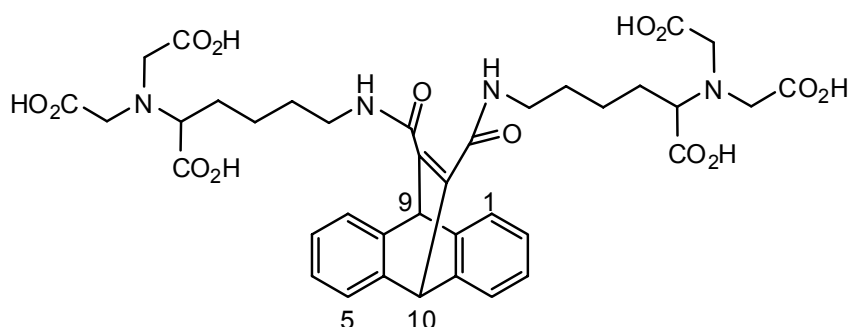
L'amine **17** sous forme de sel d'acide formique (10 mg ; 0,019 mmol ; 2,4 équ.) est dissoute dans une solution saturée de carbonate de potassium (2 mL) qui est extraite à l'acétate d'éthyle (3 × 5 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées pour fournir l'amine libre **17** (8 mg ; 0,019 mmol ; 2,4 équ.). Celle-ci est dissoute dans un mélange de benzène et de 1,4-dioxane (50 : 50 ; 1 mL) puis ajoutée, sous argon, à une solution du diacide **28** (2,3 mg ; 0,008 mmol ; 1,0 équ.) dans un mélange de benzène et de 1,4-dioxane (50 : 50 ; 0,5 mL). Une solution à 50% d'anhydride cyclique de l'acide 1-propanephosphonique (T3P) (28 μL ; 0,30 mmol ; 3,5 équ.) puis de la *N*-éthyl-*N,N*-diisopropylamine (15 μL ; 0,55 mmol ; 7,0 équ.) sont ajoutées au milieu réactionnel. Du T3P (3 équ.) est ajouté après 2 heures d'agitation à température ambiante. Après disparition, suite à l'ajout éventuel de T3P, des produits de départ et intermédiaire ($R_f = 0,2$; éluant = méthanol / acétate d'éthyle, 10 : 90), le milieu réactionnel est lavé avec de la saumure (2 × 5 mL). Les eaux de lavages sont extraites avec de l'acétate d'éthyle (1 × 5 mL). Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de sodium, filtrées puis concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (longue colonne, éluant = acétate d'éthyle / dichlorométhane, 10 : 90) pour donner le diamide **31** sous forme d'un solide blanchâtre (4 mg ; 0,004 mmol ; rendement : 40 %).

R_f (acétate d'éthyle / dichlorométhane, 10 : 90; UV) = 0,26.

RMN du ¹H, δ (ppm) 1,30-1,75 (12H, massif, 2× CH₂CH₂CH₂) ; 1,43 (36H, s, 4× C(CH₃)₃) ; 1,44 (18H, s, 2× C(CH₃)₃) ; 3,21-3,35 (6H, massif, 2× NCH et 2× CONCH₂) ; 3,43 (4H, système AB, ²J_{HA-HB} = 17,2 Hz, 2× N(CH_A)₂) ; 3,50 (4H, système AB, ²J_{HB-HA} = 17,2 Hz, 2× N(CH_B)₂) ;

5,61 (2H, s, C⁹H et C¹⁰H) ; 6,97-7,03 (4H, m, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,11 (2H, tl, ³J = 6 Hz, 2× NH) ; 7,37-7,44 (4H, m, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H).

32 (5''S,5'''S)-9,10-(1',2'-bis{N-[5''-{bis[(*tert*-butoxycarbonyl)méthyl]amino}-5''-(*tert*-butoxycarbonyl)pentyl]aminocarbonyl}éthéno)-9,10-dihydroanthracène



C₃₈H₄₄N₄O₁₄

Masse moléculaire : 780,77 g.mol⁻¹

A l'hexaester **31** (4mg ; 0,004 mmol ; 1,0 éq.) dans du chloroforme (50 μL) est ajouté un large excès d'acide trifluoroacétique (1 mL). Après 30 heures d'agitation à température ambiante, du diéthyléther (2 mL) est ajouté au milieu réactionnel et le tout est concentré sous la pression réduite de l'évaporateur rotatif. Au résidu est ajouté du diéthyléther (2 mL) et le tout est à nouveau concentré sous la pression réduite de l'évaporateur rotatif, puis de la pompe à palettes. Ce cycle de dilution-évaporation est répété pour donner **32** sous forme d'un solide blanchâtre (3 mg ; 0,012 mmol ; rendement : quantitatif).

RMN du ¹H, δ (ppm) 1,15-1,65 (12H, massif, 2× CH₂CH₂CH₂) ; 3,00-3,25 (6H, massif, 2× (DMSO-d₆, 300 MHz) NCH et 2× CONCH₂) ; 3,2-3,6 (8H, 2× N(CH₂)₂) ; 5,52 (2H, s, C⁹H [avec présaturation du et C¹⁰H) ; 6,96-7,03 (4H, m, C¹H, C⁴H, C⁵H et C⁸H) ; 7,39-7,46 (4H, m, C²H, C³H, C⁶H et C⁷H) ; 7,13 (2H, tl, ³J = 5,5 Hz, 2× NH).

SM4 (ESI-TOF) 779 (M-1).

II. Manipulations des nanotubes de carbone

II.1. Indications générales

a - Produits et appareils

Réactifs

Les SWNTs utilisés proviennent des fournisseurs suivants : MER Corporation au Texas pour les SWNTs produits par arc électrique (SWNTs purifiés, 95 %) et CNI (Carbon Nanotechnologies Inc.), également au Texas, pour les SWNTs HiPco (non purifiés, contenant 27 % de particules de fer ; et partiellement purifiés, contenant 5 % de particules de fer). Les autres réactifs proviennent des fournisseurs Acros et Aldrich, et ont été utilisés sans purification préalable.

Solvants

Les solvants utilisés étaient des solvants en bouteille de qualité HPLC.

L'eau utilisée pour les traitements a été purifiée par osmose inverse. Dans certains cas alors précisés, cette eau a en plus été filtrée (eau milliQ : H_2O^∞) par le système Direct-Q5 (Pack Progard Silver2) distribué par Millipore. La qualité de cette eau est contrôlée par sa résistivité qui atteint 18,2 M Ω .cm.

Tampons

Pour les solutions de tensioactifs, un tampon à base de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (Tris) à pH=8 a été utilisé. Il est désigné dans ce mémoire par l'appellation de tampon "Tris" et correspond à une solution de Tris (à 100 mM) et de chlorure de sodium (150 mM), dont le pH est ajusté à 8 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré.

Appareils à ultrasons

Pour les faibles puissances, les irradiations ont été réalisées grâce à un bain à ultrasons Bioblock Scientific F86480, irradiant à 40 kHz (16 à 112 W).

Deux modèles Vibra-Cell de Sonics & Materials ont été utilisés pour des puissances plus importantes, l'un permettant de travailler jusqu'à 200 W, l'autre jusqu'à 600 W. Etant donné qu'il s'agissait d'irradier de gros volumes (10 à 200 mL), une sonde en titane de 13 mm de diamètre a été choisie.

Centrifugeuses et ultracentrifugeuses

De manière générale, les séparations surnageant/culot ont été réalisées à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN BR4i en utilisant, pour les petits volumes (20×2 mL), un rotor angulaire AB1.14 à une vitesse de rotation de 14000tr/min (force maximale : $17092 \times g$) et, pour les plus gros volumes (4×50 mL), un rotor à godets mobiles S40 à une vitesse de rotation de 4100 tr/min (force maximale : $3026 \times g$).

Pour des vitesses plus importantes, deux ultracentrifugeuses ont été utilisées : pour les gros volumes (jusqu'à 150 mL), une ultracentrifugeuse Kontron, modèle Centrikon-2060, avec un rotor à godets mobiles TST28.38 (force maximale : $127800 \times g$; force moyenne : $92800 \times g$) ; pour les petits volumes (de 1 à 10 mL), une ultracentrifugeuse Beckman, modèle TL100, avec un rotor à angle fixe TL100.3 (force maximale : $135000 \times g$; force moyenne : $85000 \times g$).

b - Analyses

Microcalorimétrie

Pour la microcalorimétrie à titrage isotherme, un appareil VP-ITC de la société Microcal Inc. a été utilisé.

Spectroscopie d'absorption ultraviolet / visible / proche infrarouge (UV / vis. / pIR)

Les spectres d'absorption UV / vis. / pIR ont été effectués sur deux spectrophotomètres, l'un (SA1) de marque BioTek, modèle UVikon XL (190 à 900 nm), à double faisceau, l'autre (SA2) de marque Shimadzu, modèle UV-3101 (190 à 3100 nm), à double faisceau également.

Spectroscopie de fluorescence

Les cartes 3D de photoluminescence présentées dans ce mémoire ont été enregistrées dans la gamme des $\sim 800 - 1700$ nm à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Bruker Equinox 55S/FRA106 équipé avec un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide (sensible dans la gamme des $\sim 850 - 1700$ nm) et avec une lampe monochromatique au Xenon (Roper Scientific, 450 W) pour la source d'excitation. Les suspensions de SWNTs étaient placées dans des cuvettes en quartz de 4 mm. Les spectres 2D de photoluminescence ont été enregistrés en criblant les longueurs d'excitation par pas de 3 nm entre 550 et 880 nm, cette gamme correspondant à "l'empreinte" S22 des SWNTs HiPco analysés. Les spectres en 3D ont ensuite été obtenus en combinant ces spectres 2D grâce à des cartes dites de "contour" (intensité d'émission en fonction des longueurs d'onde d'excitation et d'émission). Pour augmenter l'intensité d'excitation et améliorer le rapport signal sur bruit des suspensions contenant peu de SWNTs, la fente du monochromateur d'excitation était typiquement fixée à 20 nm. Pour palier aux dépendances de l'appareil en fonction de la longueur d'onde, les cartes 3D présentées dans ce mémoire ont été corrigées (en unités de flux relatifs de photons) à deux niveaux : d'une part,

l'intensité d'excitation a été mesurée à l'aide d'une photodiode au silicium pour ajuster les variations liées à l'excitation ; d'autre part, une fonction de correction a été déterminée avec une lampe halogène-tungstène étalonnée (LOT-Oriel) pour corriger les variations liées au détecteur du spectrophotomètre.

Spectroscopie Raman

Les spectres Raman présentés dans ce mémoire ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon T64000 confocal fonctionnant avec un triple monochromateur soustractif. L'appareil était équipé d'un détecteur CCD au silicium refroidi à l'azote liquide. Pour la source d'excitation, trois lasers différents ont été utilisés : un laser à Argon à 514,5 (2,41 eV) un laser Argon / Krypton à 647,1 nm (1,92 eV), et un "Dye Laser" Argon / Krypton à la Rhodamine 6G permettant de faire varier la longueur d'onde entre 572 et 621 nm (2,00 - 2,17 eV). Les échantillons ont été analysés sous forme de dépôts solides.

Spectroscopie de dichroïsme circulaire (DC)

Les spectres de dichroïsme circulaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil JASCO, modèle J-810 (il s'agit du même appareil que celui utilisé pour caractériser les composés organiques).

II.2. Procédures

a - Préparations des échantillons de SWNTs "arc électrique" pour les expériences de microcalorimétrie

SWNTs lavés sous irradiation aux ultrasons

1 mg de SWNTs "arc électrique" sont pesés dans un pilulier en verre et du méthanol (1 mL) est ajouté. Cinq cycles de lavage sont ensuite effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

A la fin du 5^{ème} lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et un rinçage est effectué. Pour cela, du méthanol (1 mL) est ajouté, le récipient est agité puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Après élimination du surnageant, les nanotubes sont transférés à l'aide de méthanol dans un pilulier en verre, l'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) puis séché sous vide. Enfin, le séchage est achevé sous le vide de la pompe à palettes en chauffant l'échantillon de nanotubes au décapeur thermique (5 min).

SWNTs mis en contact avec le tensioactif 7, puis lavés

1 mg de SWNTs "arc électrique" sont pesés dans un pilulier en verre. A l'aide d'une solution du tensioactif 7 (1 mL à $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), les nanotubes sont rapidement transférés dans un tube en plastique Eppendorf. Le pilulier est agité (1 min), puis 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% sont ajoutées et le tube est aussitôt centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant incolore est éliminé et deux lavages préliminaires sont immédiatement effectués de la manière suivante.

Du méthanol (1 mL) est ajouté, le pilulier est agité (1 min, la suspension devient bleue) puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Enfin, le surnageant bleu est éliminé. Le deuxième lavage préliminaire conduit à un surnageant quasiment incolore.

Du méthanol (1 mL) est ajouté et cinq cycles de lavage sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont

transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

A la fin du 5^{ème} lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et un rinçage est effectué. Pour cela, du méthanol (1 mL) est ajouté, le récipient est agité puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Après élimination du surnageant, les nanotubes sont transférés à l'aide de méthanol dans un pilulier en verre, l'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) puis séché sous vide. Enfin, le séchage est achevé sous le vide de la pompe à palettes en chauffant l'échantillon de nanotubes au décapeur thermique (5 min).

SWNTs *traités* avec le tensioactif 7, puis lavés

1 mg de SWNTs "arc électrique" sont pesés dans un pilulier en verre, une solution du tensioactif 7 (1,5 mL à $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) est ajoutée et le mélange est transféré dans un tube en plastique Eppendorf pour être irradié aux ultrasons (80 W ; 30 min) sous agitation mécanique, puis centrifugé ($17092 \times g$; 45 min). Le surnageant coloré est prélevé dans un tube en plastique Eppendorf puis à nouveau irradié aux ultrasons (80 W ; 5 h) sous agitation mécanique et centrifugé ($17092 \times g$; 45 min). Au surnageant prélevé dans un tube en plastique Eppendorf, 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% sont ajoutées et le tube Eppendorf est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant incolore est éliminé et deux lavages préliminaires sont effectués de la manière suivante.

Du méthanol (1 mL) est ajouté, le pilulier est agité (1 min, la suspension devient bleue) puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Enfin, le surnageant bleu est éliminé. Le deuxième lavage préliminaire conduit à un surnageant quasiment incolore.

Du méthanol (1 mL) est ajouté et cinq cycles de lavage sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

A la fin du 5^{ème} lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et un rinçage est effectué. Pour cela, du méthanol (1 mL) est ajouté, le récipient est agité puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Après élimination du surnageant, les nanotubes sont transférés à l'aide de méthanol dans un pilulier en verre, l'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 s) puis séché sous vide. Enfin, le séchage est achevé sous le vide de la pompe à palettes en chauffant l'échantillon de nanotubes au décapeur thermique (5 min).

b - Préparation des suspensions fines de SWNTs HiPco

Typiquement, une suspension de SWNTs HiPco est préparée à partir de 10 mg de SWNTs et de 10 ml d'une solution de SDS à 1 % dans l'eau milliQ ou l'eau deutérée. Le mélange est ensuite irradié aux ultrasons (20 W ; 1 h) à l'aide d'une sonde en titane (diamètre : 13 mm) puis ultracentrifugé ($130000 \times g$; 1 h). Le surnageant est prélevé et la finesse de la suspension est vérifiée par spectroscopie UV / vis. / pIR : elle se traduit par l'observation de bandes d'absorption fines et bien résolues (Chapitre 1, § II.1).

c - Séparation sélective de SWNTs HiPco avec le tensioactif pentacénique **7**

Typiquement, 1 mL d'une suspension de SWNTs préparée comme précédemment (§ II.2.b ; masse estimée de SWNTs : 0,1 mg) est mélangé avec une solution du tensioactif **7** (0,7 mL à la concentration X dans du tampon "Tris", X étant compris entre $4 \cdot 10^{-6}$ et $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est irradié dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures), transféré dans un tuyau à dialyse puis dialysé contre du tampon "Tris" ($3 \times 200 \text{ mL}$, $3 \times 3 \text{ h}$) et de l'eau deutérée ($2 \times 50 \text{ mL}$, $2 \times 3 \text{ h}$). A l'échantillon récupéré est ajoutée de la soude deutérée jusqu'à pH = 8-9. Le mélange est rapidement dispersé par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé ($17092 \times g$; 45 min). Le surnageant est prélevé puis à nouveau centrifugé ($17092 \times g$; 45 min) pour conduire à un dernier surnageant contenant les SWNTs séparés avec le tensioactif **7**.

L'échantillon est analysé tel quel par spectroscopie de photoluminescence. En revanche, pour la spectroscopie Raman, les SWNTs sont d'abord lavés et analysés à sec. Pour cela, au surnageant précédemment obtenu et transféré dans un tube en plastique Eppendorf sont ajoutées 2 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% et le tube Eppendorf est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant incolore est éliminé et deux lavages préliminaires sont effectués de la manière suivante.

Du méthanol (1 mL) est ajouté, le pilulier est agité (1 min, la suspension devient bleue) puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Enfin, le surnageant bleu est éliminé. Le deuxième lavage préliminaire conduit à un surnageant quasiment incolore.

Du méthanol (1 mL) est ajouté et deux cycles de lavage aux ultrasons sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

Du méthanol (1 mL) est ajouté et deux cycles de lavage au reflux du méthanol sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 1 min) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

A la fin du dernier lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et un rinçage est effectué. Pour cela, du méthanol (1 mL) est ajouté, le récipient est agité puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Après élimination du surnageant, les nanotubes sont repris dans un mélange de méthanol et d'eau milliQ puis déposés dans une boîte de Pétri en polystyrène. Un séchage à température ambiante sous flux d'air pendant 12 heures fournit l'échantillon qui est ensuite analysé par spectroscopie Raman.

d - Séparation sélective de SWNTs HiPco avec le tensioactif quaternaire **15**

La solution du tensioactif **15** est préparée en irradiant aux ultrasons (80 W ; 4 heures) un mélange du tensioactif **15** et de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (4 éq.) dans de l'eau milliQ. Typiquement, 1,5 mL d'une suspension de SWNTs préparée comme précédemment (§ II.2.b ; masse estimée de SWNTs : 0,1 mg) est mélangé avec la solution du tensioactif **15** (0,2 mL à la concentration X, X étant compris entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ et $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Le mélange est irradié dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures), transféré dans un tuyau à dialyse puis dialysé contre de l'eau milliQ (5×200 mL, 5×3 h). L'échantillon récupéré est rapidement dispersé par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé ($17092 \times g$; 45 min). Le surnageant est prélevé puis à nouveau centrifugé ($17092 \times g$; 45 min) pour conduire à un dernier surnageant contenant les SWNTs séparés avec le tensioactif **15**.

Pour la spectroscopie de photoluminescence, l'échantillon est acidifié avec 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Après élimination du surnageant incolore, deux rinçages à l'eau deutérée sont effectués : de l'eau deutérée (1,5 ml) est ajoutée, le mélange est agité mécaniquement pendant 1 min, puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min) et le surnageant incolore éliminé. Enfin, une solution de SDS à 1 % dans l'eau deutérée est ajoutée (1,5 mL) et le mélange est irradié dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures). La suspension obtenue est analysée par photoluminescence.

Pour la spectroscopie Raman, les SWNTs sont d'abord lavés. Pour cela, au surnageant précédemment obtenu et transféré dans un tube en plastique Eppendorf sont ajoutées 2 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% et le tube Eppendorf est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant incolore est éliminé, du diméthylsulfoxyde est ajouté (1 mL) et un lavage aux ultrasons est effectué de la manière suivante.

L'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de diméthylsulfoxyde (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder aux lavages suivants.

Du diméthylsulfoxyde (1 mL) est ajouté et trois cycles de lavage au reflux du diméthylsulfoxyde sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 1 min) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de diméthylsulfoxyde (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

A la fin du dernier lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et deux rinçages sont effectués : à deux reprises, du méthanol (1 mL) est ajouté, le récipient est agité, centrifugé ($17092 \times g$; 5 min), puis le surnageant éliminé. Les nanotubes sont finalement repris dans un mélange de méthanol et d'eau milliQ puis déposés dans une boîte de Pétri en polystyrène. Un séchage à température ambiante sous flux d'air pendant 12 heures fournit l'échantillon qui est ensuite analysé par spectroscopie Raman.

e - Séparation sélective de SWNTs HiPco avec les tensioactif chiraux **(6R,15R)-25** et **(6S,15S)-25**

Typiquement, 0,5 mL d'une suspension de SWNTs préparée comme précédemment (§ II.2.b ; masse estimée de SWNTs : 0,1 mg) est mélangé avec une solution du tensioactif **25** (1,2 mL à la concentration X dans du tampon "Tris", X étant compris entre 3.10^{-5} et 2.10^{-4} mol.L⁻¹). Le mélange est irradié dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures), transféré dans un tuyau à dialyse puis dialysé contre du tampon "Tris" (3 \times 200 mL, 3 \times 3 h) et de l'eau deutérée (2 \times 50 mL, 2 \times 3 h). A l'échantillon récupéré est ajoutée de la soude deutérée jusqu'à pH = 8-9. Le mélange est rapidement dispersé par irradiation dans un bain à ultrasons (80 W ; 30 min), avant d'être centrifugé ($17092 \times g$; 45 min). Le surnageant est prélevé puis à nouveau centrifugé ($17092 \times g$; 45 min) pour conduire à un dernier surnageant contenant les SWNTs séparés avec le tensioactif **25**.

L'échantillon est analysé tel quel par spectroscopie de photoluminescence et par dichroïsme circulaire. Néanmoins, pour les analyses complémentaires de dichroïsme circulaire, les SWNTs sont également lavés et analysés en suspension en présence de SDS. Pour cela, au surnageant précédemment obtenu et transféré dans un tube en plastique Eppendorf sont ajoutées 2 gouttes d'acide chlorhydrique à 10% et le tube Eppendorf est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant incolore est éliminé et deux lavages préliminaires sont effectués de la manière suivante.

Du méthanol (1 mL) est ajouté, le pilulier est agité (1 min) puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Enfin, le surnageant est éliminé.

Du méthanol (1 mL) est ajouté et deux cycles de lavage aux ultrasons sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est irradié aux ultrasons (80 W ; 10 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

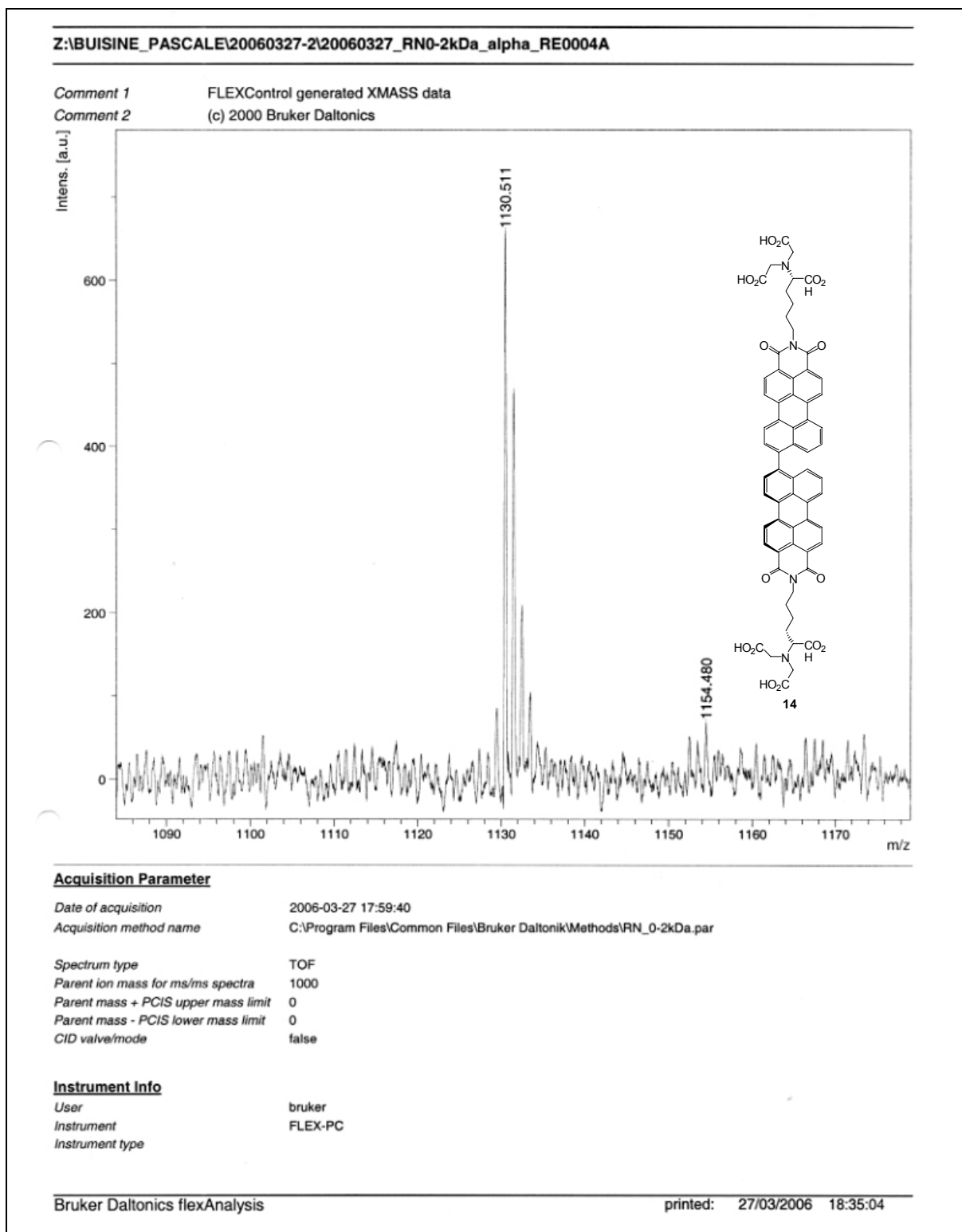
Du méthanol (1 mL) est ajouté et deux cycles de lavage au reflux du méthanol sont effectués de la manière suivante.

L'échantillon est d'abord irradié aux ultrasons (80 W ; 1 min) avant d'être porté à reflux (1 min). A l'aide d'une pipette pasteur en verre, le contenu du pilulier est transféré dans un tube en plastique Eppendorf, une goutte d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée et le tube est centrifugé ($17092 \times g$; 5 min). Le surnageant est éliminé et les nanotubes qui ont sédimentés sont transférés à l'aide de méthanol (1 mL) dans le pilulier en verre pour procéder à un nouveau lavage.

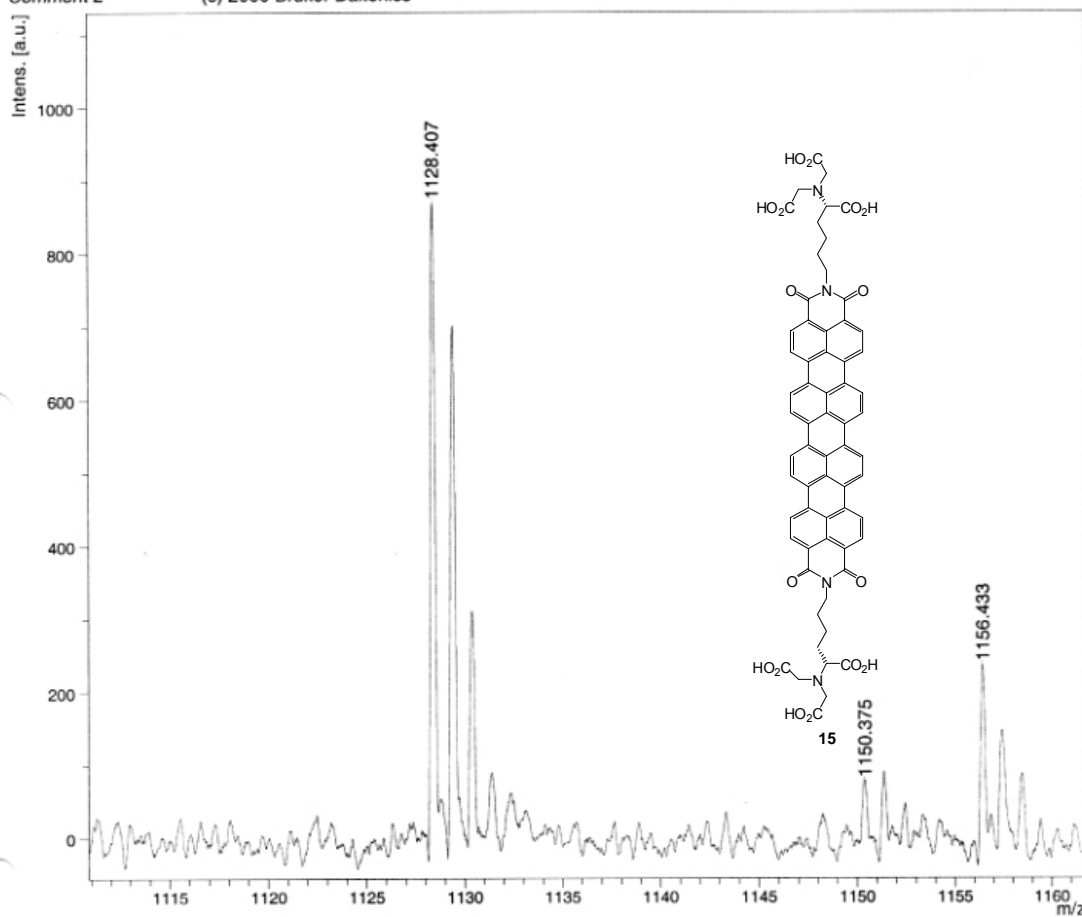
A la fin du dernier lavage, les nanotubes sont laissés dans le tube Eppendorf et deux rinçages à l'eau deutérée sont effectués : de l'eau deutérée (1,5 ml) est ajoutée, le mélange est agité mécaniquement pendant 1 min, puis centrifugé ($17092 \times g$; 5 min) et le surnageant incolore éliminé. Enfin, une solution de SDS à 1 % dans l'eau deutérée est ajoutée (1,5 mL) et le mélange est irradié dans un bain à ultrasons (80 W ; 4 heures). La suspension obtenue est alors à nouveau analysée par dichroïsme circulaire.

Annexes

ANNEXE 1 Spectres de masse MALDI-TOF des composés 14 et 15



Comment 1 FLEXControl generated XMASS data
 Comment 2 (c) 2000 Bruker Daltonics



Acquisition Parameter

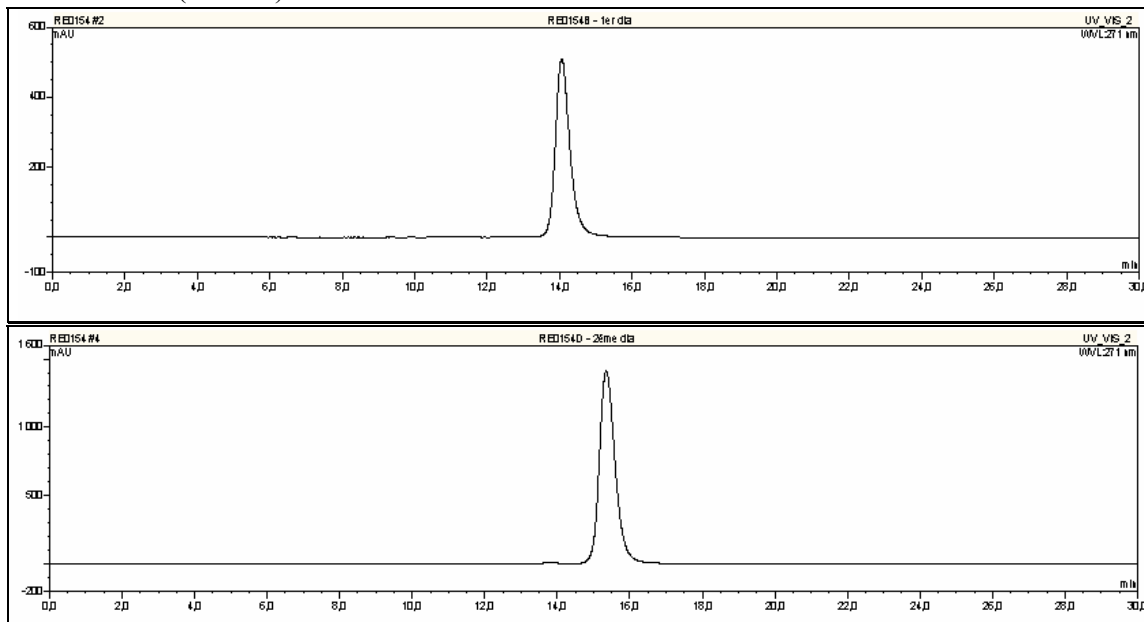
Date of acquisition 2006-03-27 17:26:37
 Acquisition method name C:\Program Files\Common Files\Bruker Daltonik\Methods\RN_0-2kDa.par
 Spectrum type TOF
 Parent ion mass for ms/ms spectra 1000
 Parent mass + PCIS upper mass limit 0
 Parent mass - PCIS lower mass limit 0
 CID valve/mode false

Instrument Info

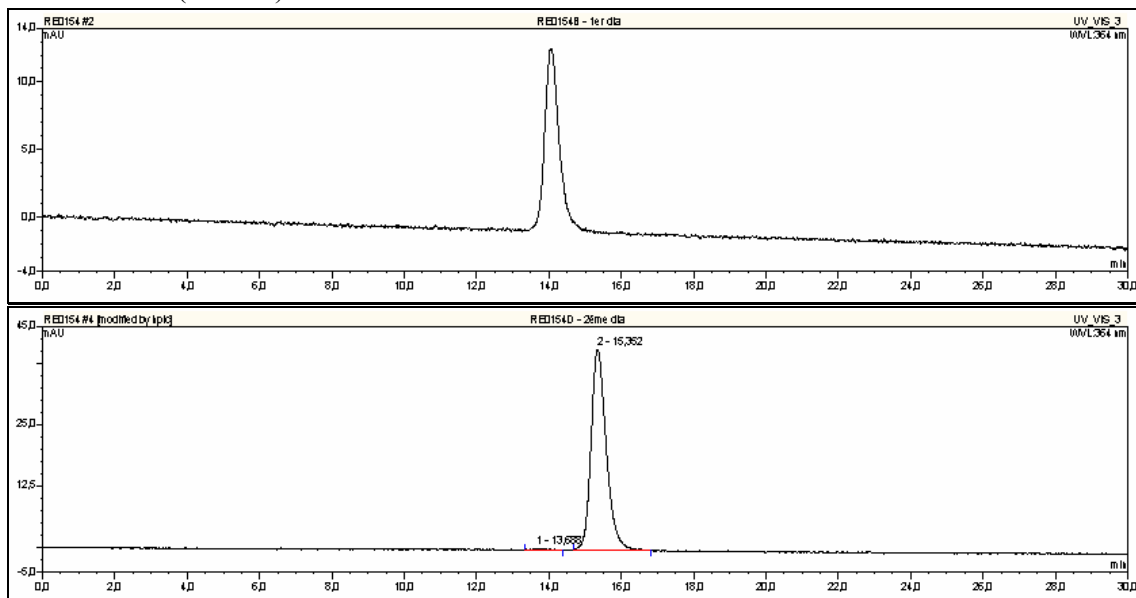
User bruker
 Instrument FLEX-PC
 Instrument type

ANNEXE 2 Chromatogrammes HPLC des composés (6S,15S)-22 et (6R,15R)-22

Détecteur UV (271 nm)

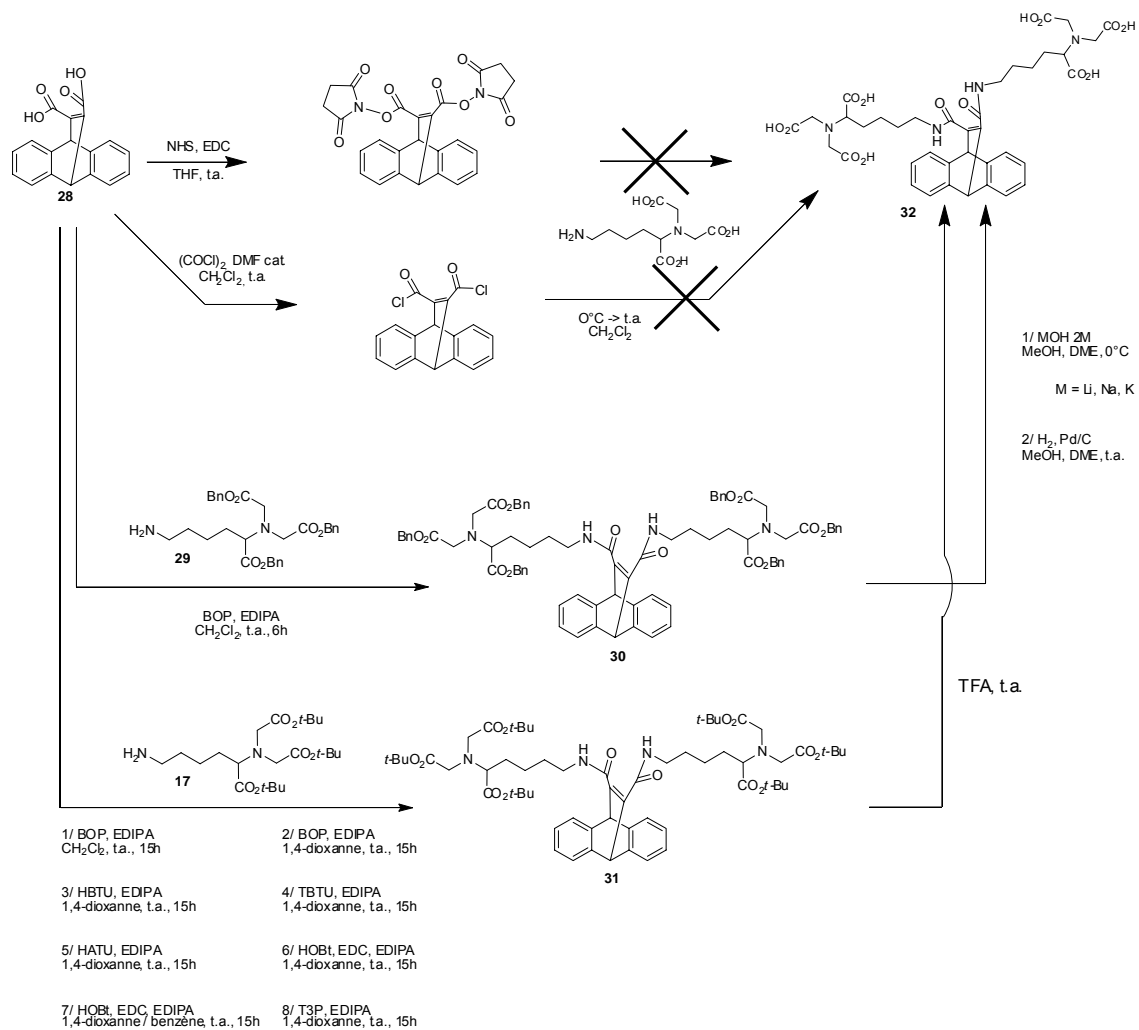


Détecteur UV (364 nm)



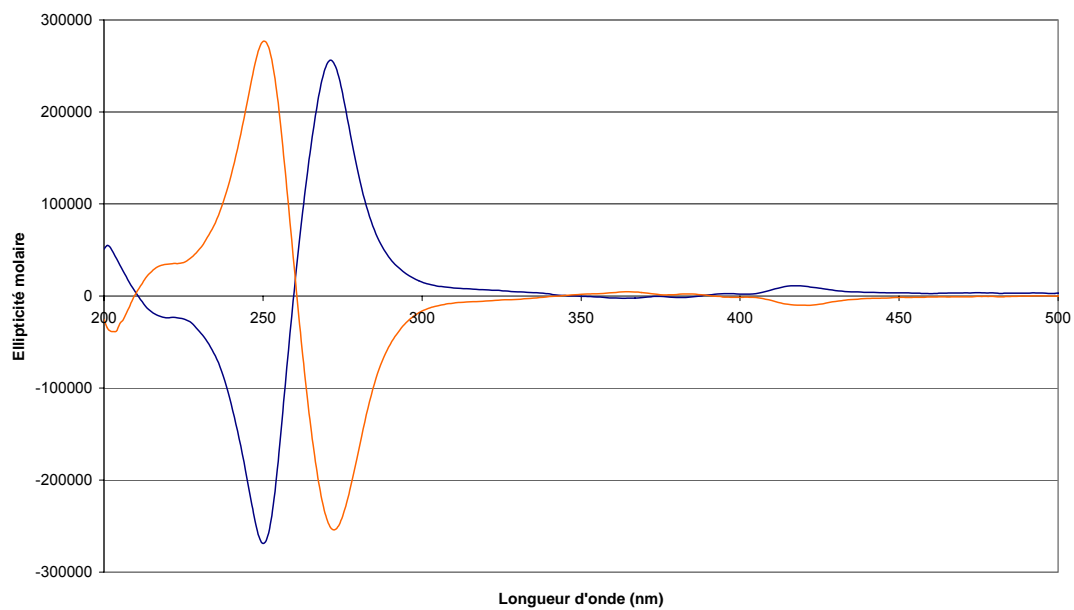
Colonne Chiralcel, modèle OD-H, 0,46 × 25 cm ; 0,5 ml.min⁻¹ ; éthanol / hexane 0,8 : 99,2 ;
 $t_r[(6R,15R)-22] = 14,1$ min et $t_r[(6S,15S)-22] = 15,4$ min.

ANNEXE 3 Essais de couplage sur le diacide 28



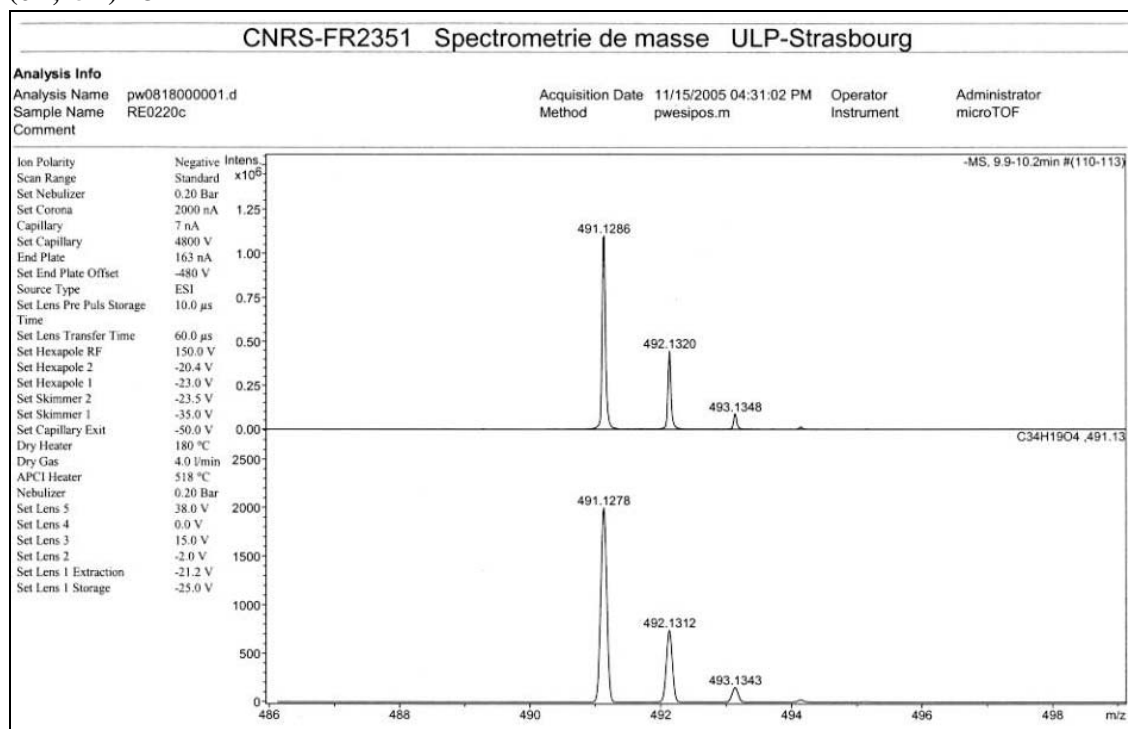
ANNEXE 4 Spectres de dichroïsme circulaire des composés **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25**

Spectres des solutions des composés **(6S,15S)-25** et **(6R,15R)-25** dans un tampon Tris (pH = 8).

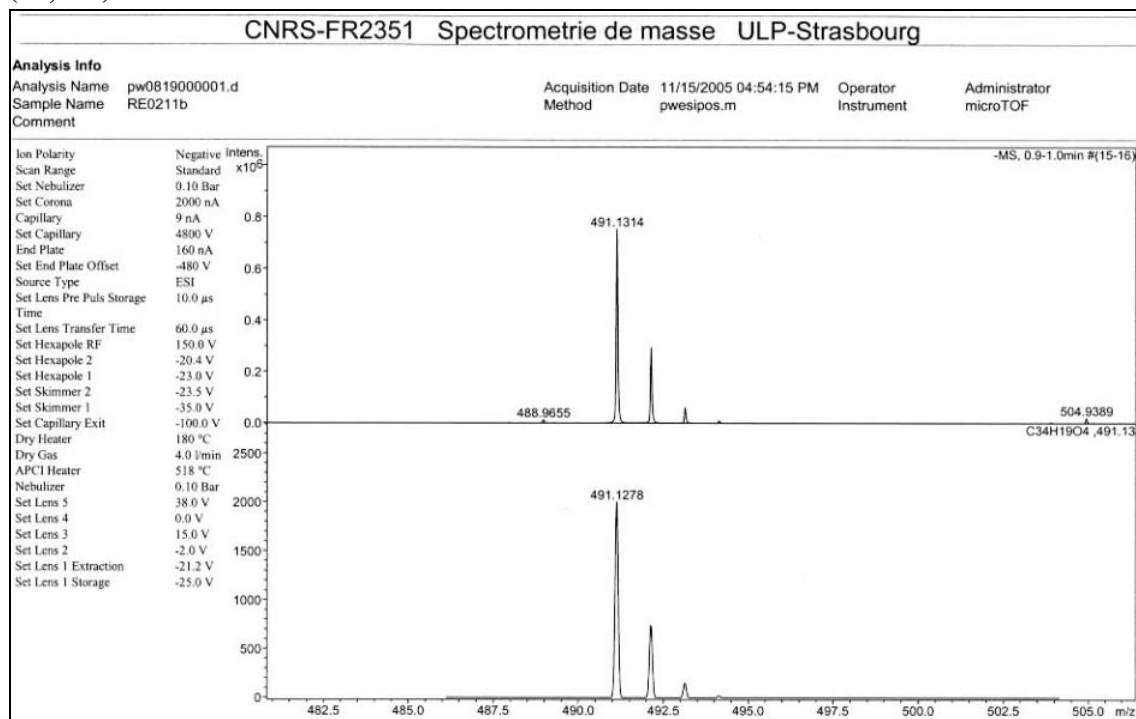


ANNEXE 5 Spectre de masse des composés (6R,15R)-23 et (6S,15S)-23

(6R,15R)-23

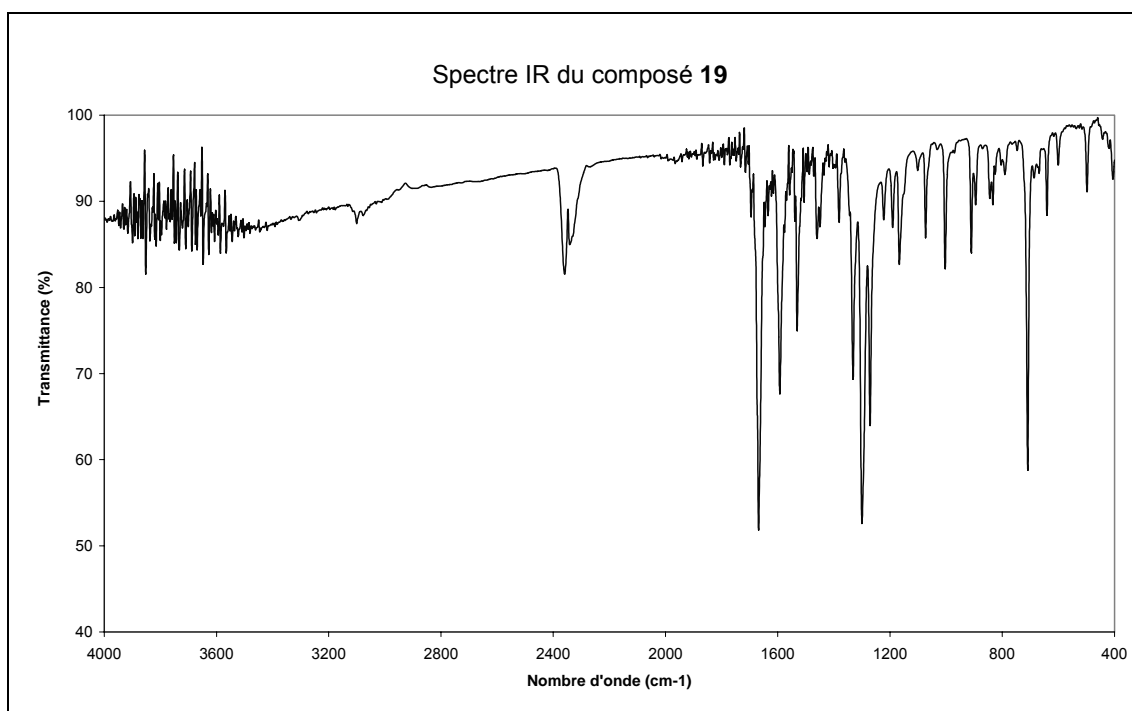
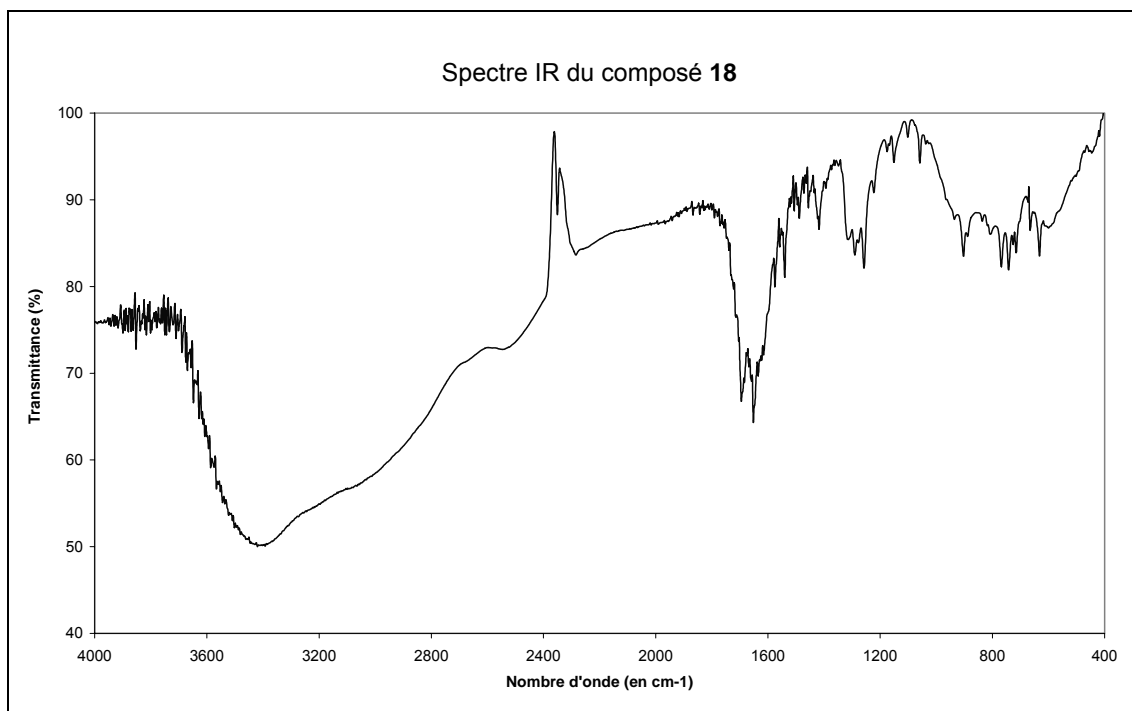


(6S,15S)-23



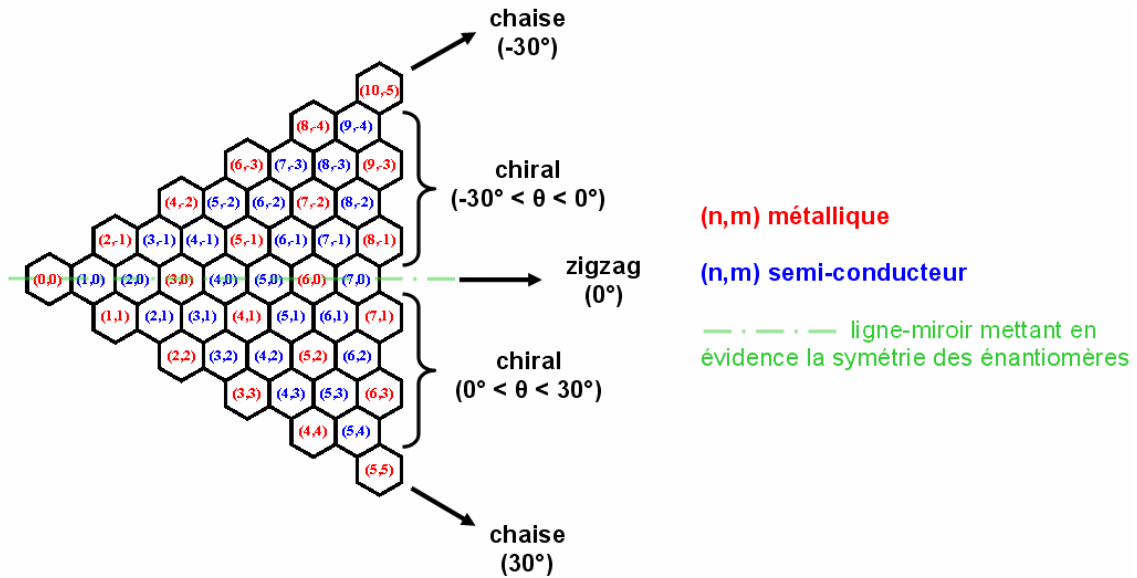
Note : dans chaque cas, le spectre du bas correspond au spectre théorique calculé.

ANNEXE 6 Spectres IR des composés 18 et 19



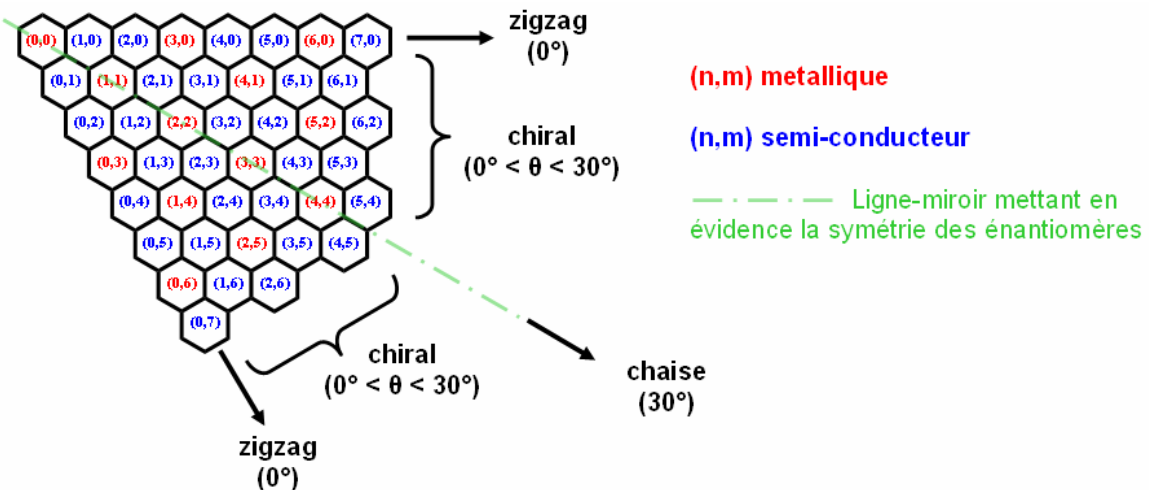
ANNEXE 7 Repères de Hamada pour l'ensemble des nanotubes

Afin de prendre en compte la totalité des nanotubes de carbone, il a été présenté dans le Chapitre 1 le repère de Hamada suivant.



Dans ce repère, la représentation des couples d'énantiomères est donnée par les indices (n,m) et $(n+m,-m)$, ce qui correspond à des angles θ et $-\theta$. Il y a alors redondance pour les SWNTs chaise : le nanotube (n,n) est le même que le $(2n,-n)$ puisqu'ils sont achiraux.

Un autre repère possible est le suivant.



Dans ce deuxième repère, la représentation des couples d'énantiomères est donnée par les indices (n,m) et (m,n) avec n et m positifs, ce qui correspond à des angles θ et $\theta+30$. La redondance a lieu pour les SWNTs zigzag : les nanotubes $(n,0)$ et $(0,n)$ sont les mêmes.

ANNEXE 8 Obtention des formules pour le calcul des proportions en nanotubes métalliques ou semi-conducteurs après séparation

De manière générale, la concentration en s/c-SWNTs est donnée par :

$$[\text{s/c - SWNTs}] = \alpha_{\text{s/c}} \cdot I(\text{s/c - SWNTs})$$

où $\alpha_{\text{s/c}}$ est un facteur propre à la technique analytique utilisée, dans des conditions spécifiques (par exemple, spectres Raman avec une excitation à 514,5 nm) et où $I(\text{s/c-SWNTs})$ correspond à l'intensité du signal correspondant.

De même :

$$[\text{mét - SWNTs}] = \alpha_{\text{mét}} \cdot I(\text{mét - SWNTs})$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \%(\text{mét - SWNTs}) &= \frac{[\text{mét - SWNTs}]}{[\text{mét - SWNTs}] + [\text{s/c - SWNTs}]} \\ &= \frac{\alpha_{\text{mét}} \cdot I(\text{mét - SWNTs})}{\alpha_{\text{mét}} \cdot I(\text{mét - SWNTs}) + \alpha_{\text{s/c}} \cdot I(\text{s/c - SWNTs})} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\alpha_{\text{s/c}} \cdot I(\text{s/c - SWNTs})}{\alpha_{\text{mét}} \cdot I(\text{mét - SWNTs})}} \end{aligned}$$

Or, $\frac{[\text{s/c - SWNTs}]^{\text{av}}}{[\text{mét - SWNTs}]^{\text{av}}} = \frac{\alpha_{\text{s/c}} \cdot I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{av}}}{\alpha_{\text{mét}} \cdot I(\text{mét - SWNTs})^{\text{av}}}$ qui, par hypothèse, est égal à 2, ce qui conduit à $\frac{\alpha_{\text{s/c}}}{\alpha_{\text{mét}}} = 2 \frac{I(\text{mét - SWNTs})^{\text{av}}}{I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{av}}}$.

$$\text{Ainsi } \%(\text{mét - SWNTs}) = \frac{1}{1 + 2 \frac{I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{mét - SWNTs})^{\text{av}}}{I(\text{mét - SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{s/c - SWNTs})^{\text{av}}}}$$

Rappel : $I(X)^{\text{av/ap}}$ correspond à l'intensité de X (mét-SWNTs ou s/c-SWNTs) avant ou après séparation.

On obtient de la même manière :

$$\%(s/c - \text{SWNTs}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{I(\text{mét} - \text{SWNTs})^{\text{ap}} \times I(s/c - \text{SWNTs})^{\text{av}}}{I(s/c - \text{SWNTs})^{\text{ap}} \times I(\text{mét} - \text{SWNTs})^{\text{av}}}}$$

ANNEXE 9 Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif pentacénique 7

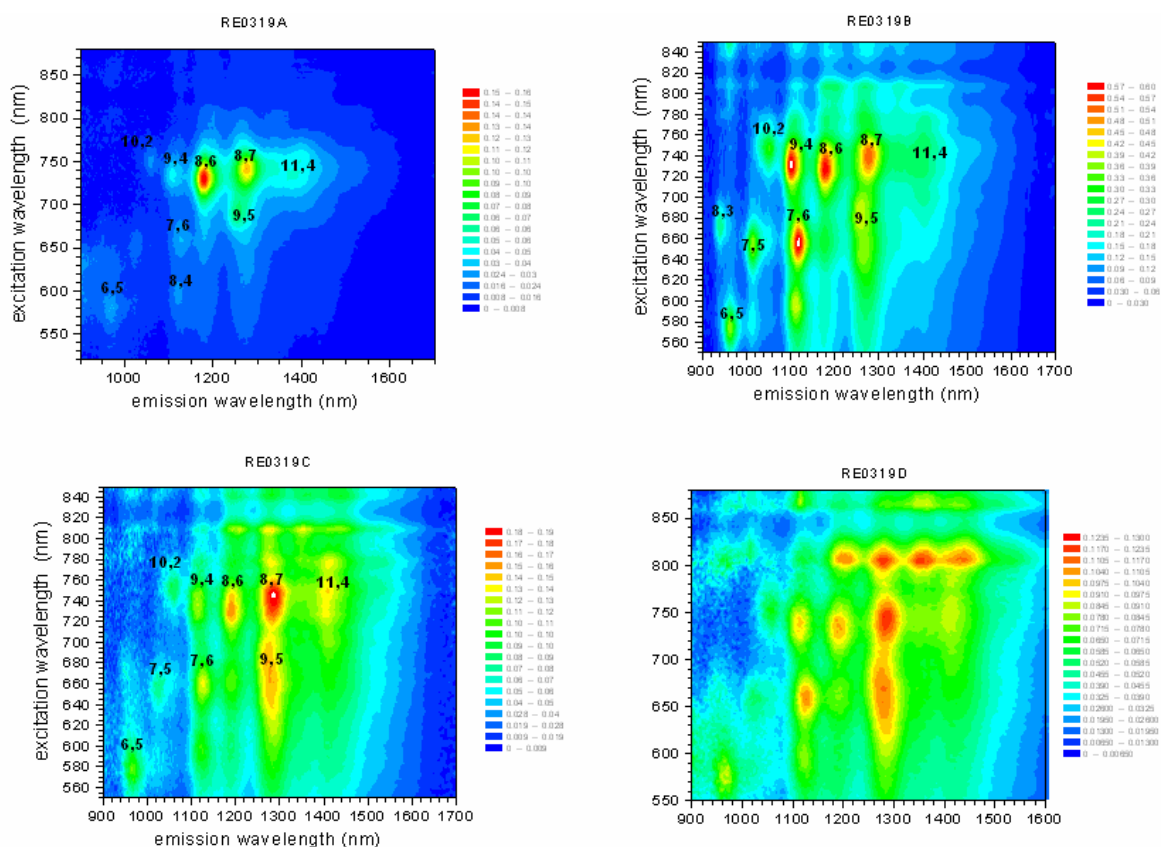
Les concentrations en tensioactif pentacénique des différents échantillons sont les suivantes :

$6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour RE0319A,

$3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour RE0319B,

$1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour RE0319C,

$8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ pour RE0319D.



ANNEXE 10 Tableaux de valeurs extraits des cartes de photoluminescence

SWNTs HiPco enrobés de SDS

Indices	Diamètre (en nm)	Hélicité (θ en °)	Intensité	Proportion relative à la PL	Emission (nm)	Excitation (nm)
6 5	0,757	27	0,0345	1%	979	567
7 5	0,829	24,5	0,0697	2%	1024	647
7 6	0,895	27,46	0,151	5%	1121	648
8 3	0,782	15,3	0,0231	1%	952	666
8 4	0,84	19,11	0,1097	4%	1112	588
8 6	0,966	25,28	0,198	7%	1173	717
8 7	1,032	27,8	0,205	7%	1268	729
9 2	0,806	9,83	0,0442	1%	1112	534
9 4	0,916	17,48	0,152	5%	1101	720
9 5	0,976	20,63	0,212	7%	1244	672
9 7	1,103	25,87	0,181	6%	1325	789
9 8	1,17	28,05	0,065	2%	1418	805
10 2	0,884	8,95	0,088	3%	1054	737
10 3	0,936	12,73	0,158	5%	1248	633
10 5	1,05	19,11	0,209	7%	1250	783
10 6	1,111	21,79	0,174	6%	1379	756
11 1	0,916	4,31	0,14	5%	1266	610
11 3	1,014	11,74	0,165	6%	1198	789
11 4	1,068	14,92	0,141	5%	1372	711
11 6	1,186	20,36	0,0597	2%	1379	854
12 1	0,995	3,96	0,108	4%	1171	793
12 2	1,041	7,59	0,133	4%	1377	686
12 4	1,145	13,9	0,0694	2%	1341	853
13 2	1,12	7,05	0,0829	3%	1307	857

SWNTs HiPco séparés avec le tensioactif pentacénique 7

Indices	Diamètre (en nm)	Hélicité (α en °)	Intensité		Proportion relative à la PL	Emission (nm)	Excitation (nm)
6/5	0,757	27	0,0335		5%	966	577
7/5	0,829	24,5	0,0216		3%	1027	652
7/6	0,895	27,46	0,0336		5%	1129	658
8/3	0,782	15,3	0,0177	ép.	2%	957	682
8/4	0,84	19,11	0,0274		4%	1122	601
8/6	0,966	25,28	0,16		22%	1181	730
8/7	1,032	27,8	0,129		18%	1278	742
9/2	0,806	9,83		ép.			
9/4	0,916	17,48	0,0441		6%	1110	736
9/5	0,976	20,63	0,0683		9%	1256	694
9/7	1,103	25,87		ép.			
9/8	1,17	28,05		ép.			
10/2	0,884	8,95	0,02765		4%	1063	754
10/3	0,936	12,73		ép.			
10/5	1,05	19,11	0,0223	ép.	3%	1266	805
10/6	1,111	21,79		ép.			
11/1	0,916	4,31	0,0267	ép.	4%	1280	619
11/3	1,014	11,74	0,0233		3%	1212	796
11/4	1,068	14,92	0,0498		7%	1374	736
11/6	1,186	20,36		ép.			
12/1	0,995	3,96	0,0239	ép.	3%	1190	805
12/2	1,041	7,59		ép.			
12/4	1,145	13,9	0,0108	ép.	2%	1353	553
13/2	1,12	7,05		ép.			

"ép." signifie épaulement : il n'y avait pas de *maximum* flagrant sur le spectre 3D.

SWNTs HiPco séparés avec le tensioactif quaterrylénique 15

Indices	Diamètre (en nm)	Hélicité (α en °)	Intensité		Proportion relative à la PL	Emission (nm)	Excitation (nm)
6/5	0,757	27	0,03529		4%	961	577
7/5	0,829	24,5	0,04688		6%	1005	648
7/6	0,895	27,46	0,05547		7%	1112	651
8/3	0,782	15,3	0,04661		6%	932	675
8/4	0,84	19,11	0,04871		6%	1103	592
8/6	0,966	25,28	0,05084		6%	1173	725
8/7	1,032	27,8	0,04513		6%	1264	734
9/2	0,806	9,83					
9/4	0,916	17,48	0,06255		8%	1093	728
9/5	0,976	20,63	0,04546		6%	1246	678
9/7	1,103	25,87	0,03258		4%	1348	803
9/8	1,17	28,05	0,0316		4%	1422	815
10/2	0,884	8,95	0,04905		6%	1039	746
10/3	0,936	12,73	0,03609		5%	1258	618
10/5	1,05	19,11	0,0453		6%	1250	800
10/6	1,111	21,79	0,02758		3%	1393	764
11/1	0,916	4,31					
11/3	1,014	11,74	0,046		6%	1190	803
11/4	1,068	14,92	0,02734		3%	1370	728
11/6	1,186	20,36					
12/1	0,995	3,96	0,04341		5%	1177	800
12/2	1,041	7,59	0,02284		3%	1389	693
12/4	1,145	13,9					
13/2	1,12	7,05					

SWNTs HiPco séparés avec le tensioactif chiral (6R,15R)-25

Indices	Diamètre (en nm)	Hélicité (θ en °)	Intensité		Proportion relative à la PL	Emission (nm)	Excitation (nm)
6/5	0,757	27	0,449		5%	971	580
7/5	0,829	24,5	0,703		7%	1027	658
7/6	0,895	27,46	0,992		10%	1127	664
8/3	0,782	15,3	0,261		3%	957	676
8/4	0,84	19,11	0,713		7%	1119	604
8/6	0,966	25,28	0,767		8%	1190	736
8/7	1,032	27,8	0,658		7%	1286	745
9/2	0,806	9,83		en dehors			
9/4	0,916	17,48	0,826		9%	1119	736
9/5	0,976	20,63	0,553		6%	1261	691
9/7	1,103	25,87	0,251		3%	1353	808
9/8	1,17	28,05	0,179	ép.	2%	1445	811
10/2	0,884	8,95	0,389		4%	1063	751
10/3	0,936	12,73	0,463	ép.	5%	1275	661
10/5	1,05	19,11	0,322	ép.	3%	1282	808
10/6	1,111	21,79		ép.			
11/1	0,916	4,31	0,47	ép.	5%	1279	649
11/3	1,014	11,74	0,244	ép.	3%	1215	799
11/4	1,068	14,92	0,275	ép.	3%	1399	757
11/6	1,186	20,36	0,121	ép.	1%	1435	868
12/1	0,995	3,96	0,308	ép.	3%	1194	811
12/2	1,041	7,59	0,283	ép.	3%	1392	736
12/4	1,145	13,9	0,153	ép.	2%	1371	868
13/2	1,12	7,05	0,164	ép.	2%	1350	868

"ép." signifie épaulement : il n'y avait pas de *maximum* flagrant sur le spectre 3D.

SWNTs HiPco séparés avec le tensioactif chiral (6S,15S)-25

Indices	Diamètre (en nm)	Hélicité (θ en °)	Intensité		Proportion relative à la PL	Emission (nm)	Excitation (nm)
6/5	0,757	27	0,321		4%	971	580
7/5	0,829	24,5	0,559		6%	1027	657
7/6	0,895	27,46	0,94		11%	1127	660
8/3	0,782	15,3	0,215		2%	960	681
8/4	0,84	19,11	0,642		7%	1119	604
8/6	0,966	25,28	0,67		8%	1194	731
8/7	1,032	27,8	0,612		7%	1286	743
9/2	0,806	9,83		en dehors			
9/4	0,916	17,48	0,72		8%	1119	737
9/5	0,976	20,63	0,528		6%	1261	690
9/7	1,103	25,87	0,342		4%	1353	806
9/8	1,17	28,05	0,226	ép.	3%	1442	809
10/2	0,884	8,95	0,361		4%	1063	749
10/3	0,936	12,73	0,444	ép.	5%	1268	654
10/5	1,05	19,11	0,413	ép.	5%	1282	806
10/6	1,111	21,79	0,252	ép.	3%	1403	776
11/1	0,916	4,31		ép.			
11/3	1,014	11,74		ép.			
11/4	1,068	14,92	0,249	ép.	3%	1399	758
11/6	1,186	20,36	0,167	ép.	2%	1438	868
12/1	0,995	3,96	0,422	ép.	5%	1201	809
12/2	1,041	7,59	0,259	ép.	3%	1392	737
12/4	1,145	13,9	0,227	ép.	3%	1371	868
13/2	1,12	7,05	0,231	ép.	3%	1350	868

"ép." signifie épaulement : il n'y avait pas de *maximum* flagrant sur le spectre 3D.

ANNEXE 11 Efficacités de séparation des SWNTs (n,m) avec le tensioactif pentacénique 7

	(6,5)																			
(6,5)		0,68																		
(7,5)			0,77																	
(7,6)				0,28																
(8,3)					0,21															
(8,4)						0,60														
(8,3)							0,74													
(8,4)								0,19												
(8,3)									0,11											
(8,3)										0,67										
(8,4)											0,17									
(8,6)												0,62								
(8,7)													0,72							
(8,6)														0,35						
(8,7)															0,51					
(9,4)																0,70				
(9,5)																	0,06			
(9,4)																		0,23		
(9,5)																			0,31	
(10,2)																				
(10,5)																				
(11,1)																				
(11,3)																				
(11,4)																				
(12,1)																				
(12,4)																				

Dans ce tableau sont indiquées des efficacités qui se rapportent aux deux SWNTs (n,m) de la colonne de gauche d'une part (en orange), et de ligne du haut d'autre part (en jaune pâle). Si l'efficacité est indiquée en bas à gauche de la cellule, le SWNT (n,m) de la colonne de gauche a été enrichi par rapport au SWNT (n,m) de la ligne supérieure. Inversement, si l'efficacité est indiquée en haut à droite de la cellule, c'est le SWNT de la ligne supérieure qui a été enrichi par rapport au SWNT de la colonne de gauche. Les couleurs des cellules (jaune pâle ou orange) apportent la même information. En revanche, si les SWNTs concernés ont des diamètres tels que la différence de ces derniers est supérieure à 0,1 nm, les cellules sont colorées en rouge pour indiquer qu'une comparaison est hasardeuse.

ANNEXE 12 Efficacités de séparation des SWNTs (n,m) avec le tensioactif quaternaire 15

(12,2)																													
(12,1)																													
(11,4)																													
(11,3)																													
(10,6)																													
(10,5)																													
(10,3)																													
(9,8)																													
(9,7)																													
(9,5)																													
(8,7)																													
(8,6)																													
(8,4)																													
(8,3)																													
(7,6)																													
(7,5)																													
(6,5)																													

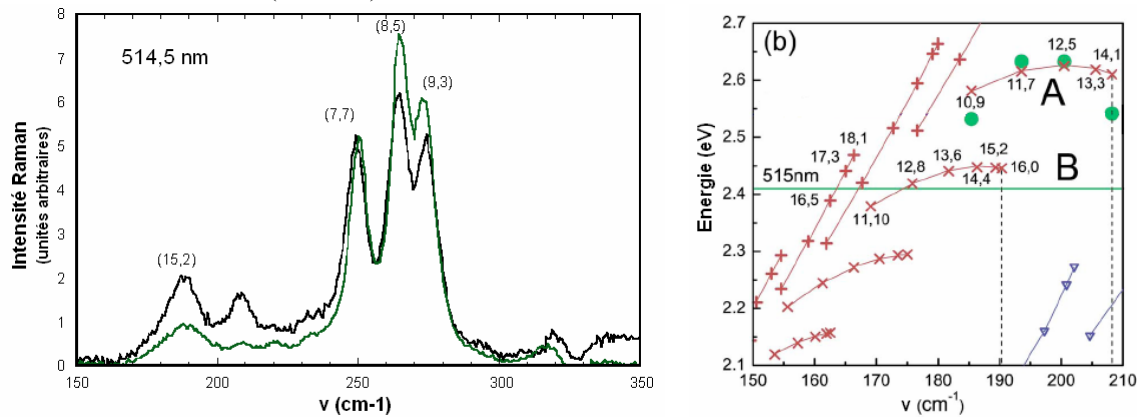
Dans ce tableau sont indiquées des efficacités qui se rapportent aux deux SWNTs (n,m) de la colonne de gauche d'une part (en orange), et de ligne du haut d'autre part (en jaune pâle). Si l'efficacité est indiquée en bas à gauche de la cellule, le SWNT (n,m) de la colonne de gauche a été enrichi par rapport au SWNT (n,m) de la ligne supérieure.

Inversement, si l'efficacité est indiquée en haut à droite de la cellule, c'est le SWNT de la ligne supérieure qui a été enrichi par rapport au SWNT de la colonne de gauche. Les couleurs des cellules (jaune pâle ou orange) apportent la même information. Par contre, si les SWNTs concernés ont des diamètres tels que la différence de ces derniers est supérieure à 0,1 nm, les cellules sont colorées en rouge pour indiquer qu'une comparaison est hasardeuse.

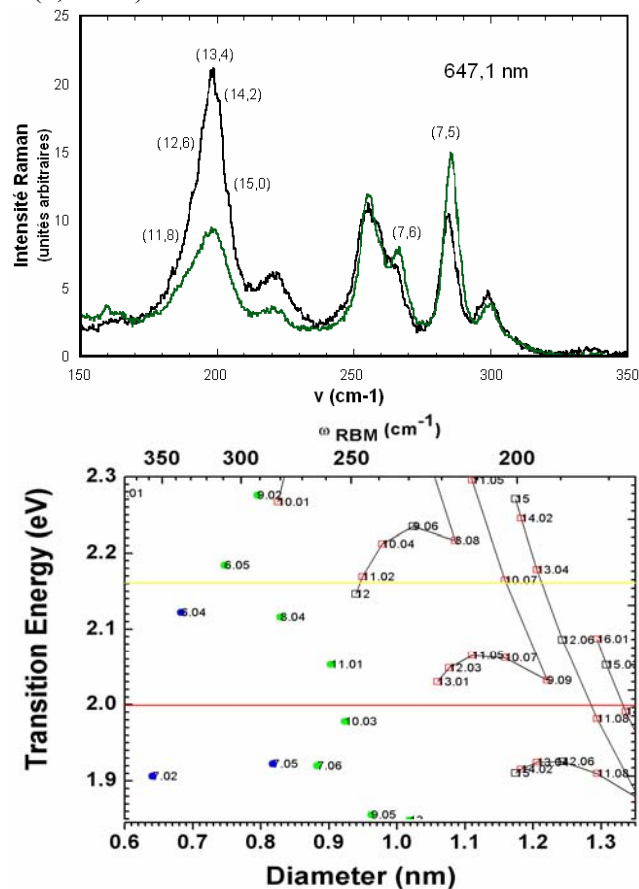
ANNEXE 13 Diagrammes de Kataura correspondant aux spectres Raman des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif quaterrylénique 15

Les courbes noires correspondent à l'échantillon de SWNTs de départ, les vertes aux SWNTs sélectionnés.

Excitation à 514,5 nm (2,41 eV)

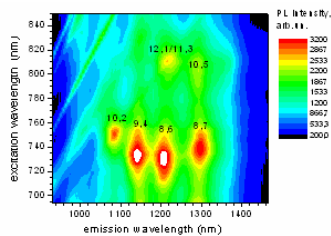


Excitation à 647,1 nm (1,92 eV)

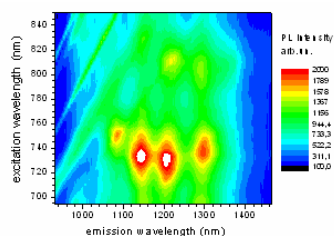


ANNEXE 14 Spectres 3D de photoluminescence des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif quaternaire 15

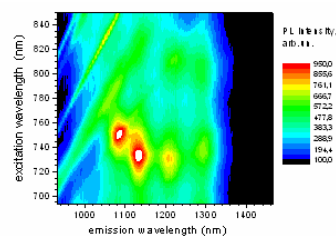
Premiers spectres obtenus à l'aide du spectrofluorimètre utilisant un laser



[15] = $3,2 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹

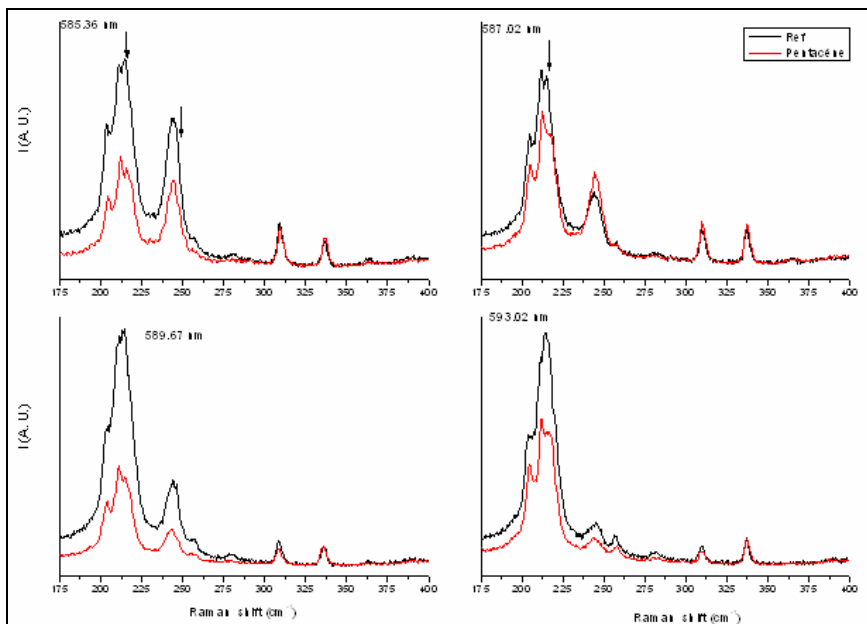
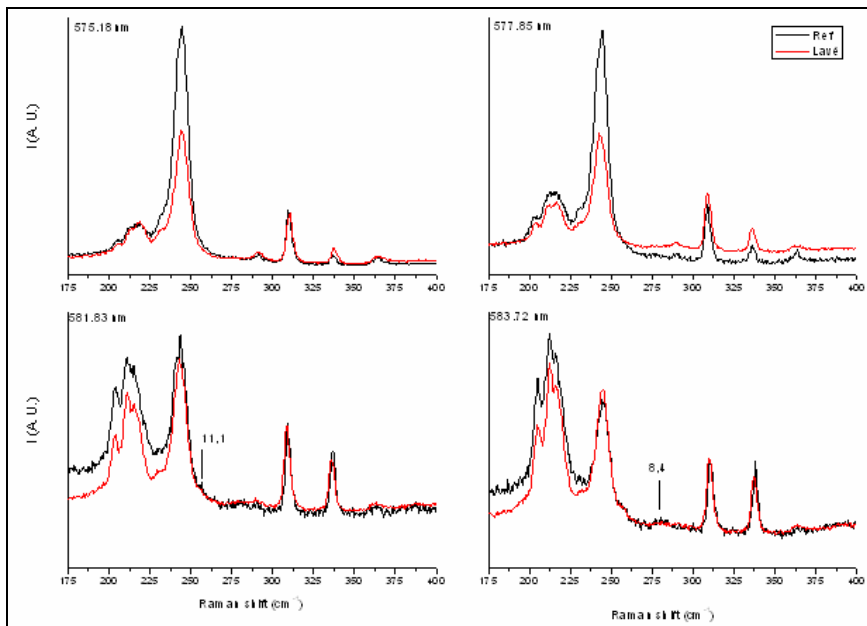
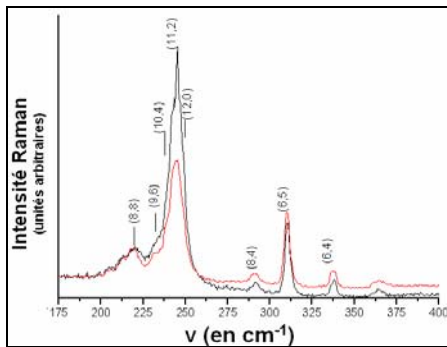


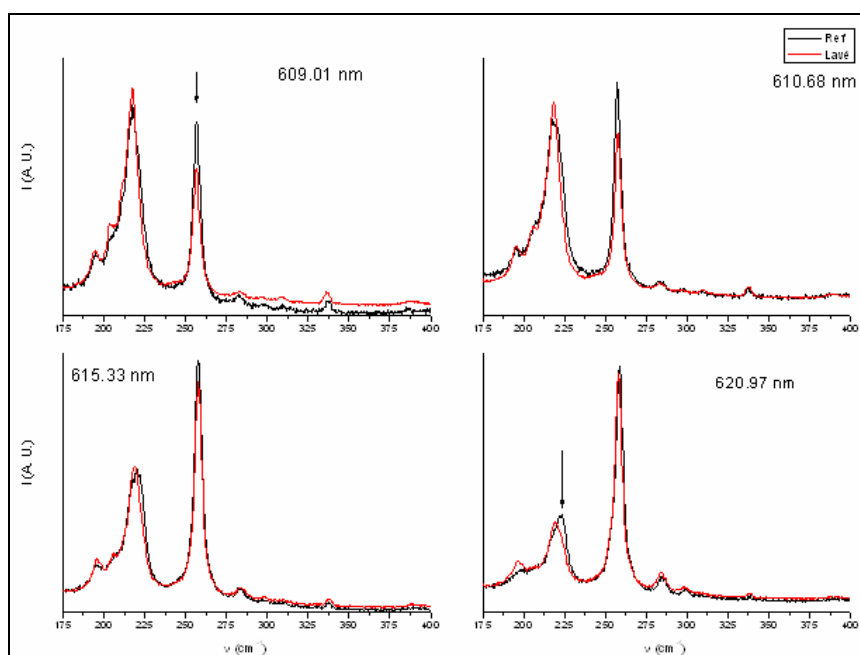
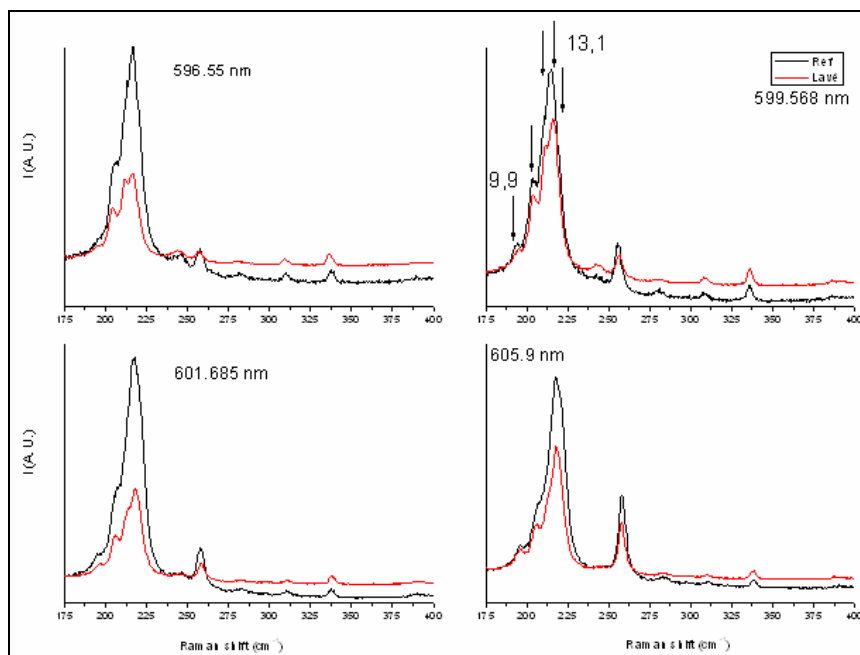
[15] = $7,5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹



[15] = $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹

ANNEXE 15 Spectres Raman des échantillons de SWNTs séparés sélectivement avec le tensioactif pentacénique 7





Références
Bibliographiques

Ordre alphabétique

- Adhikari, A. R. ; Huang, M. B. ; Bakhru, H. ; Talapatra, S. ; Ajayan, P. M. et Ryu, C. Y. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, 245, 431-434."Effects of proton irradiation on thermal stability of single-walled carbon nanotubes mat."
- Afzali, A. ; Dimitrakopoulos, C. D. et Breen, T. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 8812-8813."High-Performance, Solution-Processed Organic Thin Film Transistors from a Novel Pentacene Precursor."
- Agrawal, P. M. ; Sudalayandi, B. S. ; Raff, L. M. et Komanduri, R. *Computational Materials Science* **2006**, 38, 271-281."A comparison of different methods of Young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) using molecular dynamics (MD) simulations."
- Anderson, O. P. ; Barrett, A. G. M. ; Edmunds, J. J. ; Hachiya, S.-I. ; Hendrix, J. A. ; Horita, K. ; Malecha, J. W. ; Parkinson, C. J. et VanSickle, A. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, 79, 1562-1592."Applications of crotyldiisopinocampheylboranes in synthesis: a formal total synthesis of (+)-calyculin A."
- Anthony, J. E. ; Brooks, J. S. ; Eaton, D. L. et Parkin, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 9482-9483."Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order."
- Arnold, M. S. ; Green, A. A. ; Hulvat, J. F. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 60-65."Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation."
- Arnold, M. S. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nano Letters* **2005**, 5, 713-718."Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients."
- Bachilo, S. M. ; Balzano, L. ; Herrera, J. E. ; Pompeo, F. ; Resasco, D. E. et Weisman, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 11186-11187."Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst."
- Bachilo, S. M. ; Strano, M. S. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. et Weisman, R. B. *Science* **2002**, 298, 2361-2366."Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Bahr, J. L. ; Yang, J. ; Kosynkin, D. V. ; Bronikowski, M. J. ; Smalley, R. E. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 6536-6542."Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode."
- Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Naddo, T. ; Huang, J. ; Oitker, R. ; Yen, M. ; Zhao, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 7390-7398."Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control."
- Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Oitker, R. ; Chen, H. ; Zuo, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10496-10497."Nanobelt Self-Assembly from an Organic n-Type Semiconductor: Propoxyethyl-PTCDI."
- Banerjee, S. et Wong, S. S. *Nano Letters* **2004**, 4, 1445-1450."Demonstration of Diameter-Selective Reactivity in the Sidewall Ozonation of SWNTs by Resonance Raman Spectroscopy."
- Basha, A. ; Lipton, M. et Weinreb, S. M. *Tetrahedron Letters* **1977**, 4171-4."A mild, general method for conversion of esters to amides."
- Berg, O. ; Chronister, E. L. ; Yamashita, T. ; Scott, G. W. ; Sweet, R. M. et Calabrese, J. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 2451-2459."s-Dipentacene: Structure, Spectroscopy, and Temperature- and Pressure-Dependent Photochemistry."
- Bethune, D. S. ; Kiang, C. H. ; de Vries, M. S. ; Gorman, G. ; Savoy, R. ; Vazquez, J. et Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605-7."Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls."

- Biermann, D. et Schmidt, W. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 3173-81."Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Phenenes and starphenenes."
- Birks, J. B. ; Appleyard, J. H. et Pope, R. *Photochemistry and Photobiology* **1963**, *2*, 493-5."The photodimers of anthracene, tetracene, and pentacene."
- Boehm, A. ; Arms, H. ; Henning, G. et Blaschka, P. **1997**, DE 19547209."Aromatic derivatives of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acids, dianhydrides, and diimides, their preparation and their use."
- Bonard, J. M. ; Stora, T. ; Salvetat, J. P. ; Maier, F. ; Stockli, T. ; Duschl, C. ; Forro, L. ; De Heer, W. A. et Chatelain, A. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 827-831."Purification and size-selection of carbon nanotubes."
- Bowen, E. J. et Tanner, D. W. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 475-81."Photochemistry of anthracenes. III. Interrelations between fluorescence quenching, dimerization, and photooxidation."
- Bowen, E. J. et West, K. *Journal of the Chemical Society* **1955**, 4394-5."Solvent quenching of the fluorescence of anthracene."
- Bozovic, I. ; Bozovic, N. et Damnjanovic, M. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 6971-6974."Optical dichroism in nanotubes."
- Brandau, S. et Hoppe, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12244-12255."Asymmetric synthesis of (2-carbamoyloxy-1-alkenyl)cyclopropanes by intramolecular cycloalkylation."
- Brellier, M. *Thèse ULP, Strasbourg* **2005**."Développement de nouveaux complexes métalliques en vue du marquage spécifique des protéines étiquetées."
- Brown, R. D. *Journal of the Chemical Society* **1950**, 691-7."A theoretical treatment of the Diels-Alder reaction. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons."
- Cabana, J. et Martel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2244-2245."Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors."
- Charlier, J. C. ; Lambin, P. et Ebbesen, T. W. *Physical Review B: Condensed Matter* **1996**, *54*, R8377-R8380."Electronic properties of carbon nanotubes with polygonized cross sections."
- Chattopadhyay, D. ; Galeska, I. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3370-3375."A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes."
- Chen, S. ; Shen, W. ; Wu, G. ; Chen, D. et Jiang, M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 312-317."A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups."
- Chen, Z. ; Du, X. ; Du, M.-H. ; Rancken, C. D. ; Cheng, H.-P. et Rinzler, A. G. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1245-1249."Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Clar, E. *Chemische Berichte* **1948**, *81*, 169-75."Aromatic hydrocarbons. XLVI. A new synthesis of 2',3',3,4-naphthopentaphene."
- Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, 1972, 128 pp.
- Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1930**, *63B*, 2967-77."Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. VII. A new class of deeply colored radical hydrocarbons and the supposed pentacene of E. Philippi; also a reply to remarks of Roland Scholl and Oskar B. ovrddot.ottger."
- Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1931**, *64B*, 981-8."Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. VIII. [Naphtho-2',3':1,2-anthracenes], [2,3,6,7-dibenzanthracene-9,10-diyls] and their oxidation products."
- Collins, P. G. ; Arnold, M. S. et Avouris, P. *Science* **2001**, *292*, 706-709."Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown."
- Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *64*, 125425/1-125425/7."Electron diffraction study of small bundles of single-wall carbon nanotubes with unique helicity."

- Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2002**, *27*, 111-118."Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods."
- Corey, E. J. et Fuchs, P. L. *Tetrahedron Letters* **1972**, 3769-72."Synthetic method for conversion of formyl groups into ethynyl groups (RCHO .far. RC .idn. CH or RC .idn. CR1)."
- Dai, H. ; Rinzler, A. G. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1996**, *260*, 471-475."Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide."
- De Jonge, N. ; Doytcheva, M. ; Allieux, M. ; Kaiser, M. ; Mentink, S. A. M. ; Teo, K. B. K. ; Lacerda, R. G. et Milne, W. I. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 451-455."Cap closing of thin carbon nanotubes."
- Dimitrakopoulos, C. D. et Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99-117."Organic thin film transistors for large area electronics."
- Doorn, S. K. ; Fields, R. E., III ; Hu, H. ; Hamon, M. A. ; Haddon, R. C. ; Selegue, J. P. et Majidi, V. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3169-3174."High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes."
- Doorn, S. K. ; Strano, M. S. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6063-6069."Capillary Electrophoresis Separations of Bundled and Individual Carbon Nanotubes."
- Dresselhaus, M. S. ; Dresselhaus, G. et Saito, R. *Carbon* **1995**, *33*, 883-91."Physics of carbon nanotubes."
- Dukovic, G. ; Balaz, M. ; Doak, P. ; Berova, N. D. ; Zheng, M. ; McLean, R. S. et Brus, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9004-9005."Racemic Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Circular Dichroism When Wrapped with DNA."
- Dyke, C. A. ; Stewart, M. P. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4497-4509."Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation."
- Ebbesen, T. W. ; Ajayan, P. M. ; Hiura, H. et Tanigaki, K. *Nature* **1994**, *367*, 519-519."Purification of nanotubes."
- Frank, S. ; Poncharal, P. ; Wang, Z. L. et de Heer, W. A. *Science* **1998**, *280*, 1744-1746."Carbon nanotube quantum resistors."
- Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**."Conception et synthèse de détergents aromatiques pour la séparation sélective des nanotubes de carbone chaise et zig-zag."
- Guo, T. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49-54."Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization."
- Hagen, A. ; Moos, G. ; Talalaev, V. et Hertel, T. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, *78*, 1137-1145."Electronic structure and dynamics of optically excited single-wall carbon nanotubes."
- Hamada, N. ; Sawada, S.-i. et Oshiyama, A. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1579."New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules."
- Hamon, M. A. ; Chen, J. ; Hu, H. ; Chen, Y. ; Itkis, M. E. ; Rao, A. M. ; Eklund, P. C. et Haddon, R. C. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 834-840."Dissolution of single-walled carbon nanotubes."
- Harada, N. ; Takuma, Y. et Uda, H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5408-9."The absolute stereochemistries of 6,15-dihydro-6,15-ethanonaphtho[2.3-c]pentaphene and related homologs as determined by both exciton chirality and x-ray Bijvoet methods."
- Heller, D. A. ; Mayrhofer, R. M. ; Baik, S. ; Grinkova, Y. V. ; Usrey, M. L. et Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14567-14573."Concomitant Length and Diameter Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Hellner, C. ; Lindqvist, L. et Roberge, P. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1972**, *68*, 1928-37."Absorption spectrum and decay kinetics of triplet pentacene in solution, studied by flash photolysis."

- Hennrich, F. ; Wellmann, R. ; Malik, S. ; Lebedkin, S. et Kappes, M. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 178-183."Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure."
- Henrard, L. ; Loiseau, A. ; Journet, C. et Bernier, P. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, *13*, 661-669."Study of the symmetry of single-wall nanotubes by electron diffraction."
- Herbst, W. et Hunger, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 2nd Edition*; Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 650 pp.
- Iakoubovskii, K. ; Minami, N. ; Kazaoui, S. ; Ueno, T. ; Miyata, Y. ; Yanagi, K. ; Kataura, H. ; Ohshima, S. et Saito, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17420-17424."IR-Extended Photoluminescence Mapping of Single-Wall and Double-Wall Carbon Nanotubes."
- Iden, R. et Seybold, G. **1985**, DE 3434059."Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides and their use as fluorescence centers in polymeric plates."
- Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56-8."Helical microtubules of graphitic carbon."
- Iijima, S. et Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603-5."Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter."
- Itkis, M. E. ; Perea, D. E. ; Jung, R. ; Niyogi, S. et Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3439-3448."Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Ivchenko, E. L. et Spivak, B. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *66*, 155404/1-155404/9."Chirality effects in carbon nanotubes."
- Jeong, S.-H. ; Ko, J.-H. ; Park, J.-B. et Park, W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15982-15983."A Sonochemical Route to Single-Walled Carbon Nanotubes under Ambient Conditions."
- Journet, C. ; Maser, W. K. ; Bernier, P. ; Loiseau, A. ; Lamy de la Chapells, M. ; Lefrant, S. ; Deniard, P. ; Lee, R. et Fischer, J. E. *Nature* **1997**, *388*, 756-758."Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique."
- Kataura, H. ; Kumazawa, Y. ; Maniwa, Y. ; Umezumi, I. ; Suzuki, S. ; Ohtsuka, Y. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555-2558."Optical properties of single-wall carbon nanotubes."
- Kim, Y. ; Lee, D. ; Oh, Y. ; Choi, J. et Baik, S. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 999-1003."The effects of acid treatment methods on the diameter dependent length separation of single walled carbon nanotubes."
- Klose, J. ; Bienert, M. ; Mollenkopf, C. ; Wehle, D. ; Zhang, C.-w. ; Carpino, L. A. et Henklein, P. *Chemical Communications* **1999**, 1847-1848."2-Propanephosphonic acid anhydride (T3P)-mediated segment coupling and head-to-tail cyclization of sterically hindered peptides."
- Kretschmer, C. B. ; Nowakowska, J. et Wiebe, R. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1946**, *38*, 506-9."Solubility of oxygen and nitrogen in organic solvents from -25 Deg to 50 Deg."
- Krishnan, A. ; Dujardin, E. ; Treacy, M. M. J. ; Hugdahl, J. ; Lynam, S. et Ebbesen, T. W. *Nature* **1997**, *388*, 451-454."Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces."
- Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. et Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-3."C60: buckminsterfullerene."
- Krupke, R. ; Hennrich, F. ; Loehneysen, H. V. et Kappes, M. M. *Science* **2003**, *301*, 344-347."Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes."
- Langhals, H. et Leonhard, F. **1995**, EP 0657436."Perylene-3,4-dicarboxylic acid derivatives, their preparation and use."
- Langhals, H. et Schönmann, G. **1996**, DE 19512773."Fluorescent quaterylenebisimides, their preparation and use."
- Langhals, H. et Süßmeier, F. *Journal fuer Praktische Chemie* **1999**, *341*, 309-311."Bichromophoric perylene-3,4-dicarboxylic imides. Highly intense and light-fast fluorescent dyes."

- Lata, S. ; Reichel, A. ; Brock, R. ; Tampe, R. et Piehler, J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10205-10215."High-Affinity Adaptors for Switchable Recognition of Histidine-Tagged Proteins."
- Lebedkin, S. ; Schweiss, P. ; Renker, B. ; Malik, S. ; Hennrich, F. ; Neumaier, M. ; Stoermer, C. et Kappes, M. M. *Carbon* **2002**, *40*, 417-423."Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization."
- Li, H. ; Zhou, B. ; Lin, Y. ; Gu, L. ; Wang, W. ; Fernando, K. A. S. ; Kumar, S. ; Allard, L. F. et Sun, Y.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1014-1015."Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Li, J. et Zhang, Y. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2005**, *28*, 309-312."A simple purification for single-walled carbon nanotubes."
- Lipton, M. F. ; Basha, A. et Weinreb, S. M. *Organic Syntheses* **1980**, *59*, 49-53."Conversion of esters to amides with dimethylaluminum amides: N,N-dimethylcyclohexanecarboxamide."
- Liu, C. ; Hudson, R. H. E. et Petersen, N. O. *Synthesis* **2002**, 1398-1406."Convergent and sequential synthesis of dendritic, multivalent complexing agents."
- Liu, J. ; Rinzler, A. G. ; Dai, H. ; Hafner, J. H. ; Bradley, R. K. ; Boul, P. J. ; Lu, A. ; Iverson, T. ; Shelimov, K. ; Huffman, C. B. ; Rodriguez-Macias, F. ; Shon, Y.-S. ; Lee, T. R. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253-1256."Fullerene pipes."
- Liu, X. ; Pichler, T. ; Knupfer, M. ; Golden, M. S. ; Fink, J. ; Kataura, H. et Achiba, Y. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *66*, 045411/1-045411/8."Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response."
- Lu, C. et Liu, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20254-20257."Controlling the Diameter of Carbon Nanotubes in Chemical Vapor Deposition Method by Carbon Feeding."
- Lu, J. ; Nagase, S. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Akasaka, T. ; Yu, D. ; Gao, Z. ; Han, R. et Ye, H. *Chemical Physics Letters* **2005**, *405*, 90-92."Adsorption configuration of NH₃ on single-wall carbon nanotubes."
- Lu, J. ; Nagase, S. ; Zhang, X. ; Wang, D. ; Ni, M. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Gao, Z. ; Yu, D. ; Ye, H. ; Mei, W. N. et Zhou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5114-5118."Selective Interaction of Large or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation."
- Luo, Z. ; Pfefferle, L. D. ; Haller, G. L. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15511-15516."(n,m) Abundance Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Fluorescence and Absorption Spectroscopy."
- Maeda, Y. ; Kanda, M. ; Hashimoto, M. ; Hasegawa, T. ; Kimura, S.-I. ; Lian, Y. ; Wakahara, T. ; Akasaka, T. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Okazaki, T. ; Hayamizu, Y. ; Hata, K. ; Lu, J. et Nagase, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12239-12242."Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Maeda, Y. ; Kimura, S. ; Kanda, M. ; Hirashima, Y. ; Hasegawa, T. ; Wakahara, T. ; Lian, Y. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Lu, J. ; Zhang, X. ; Gao, Z. ; Yu, Y. ; Nagase, S. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Shimizu, T. ; Tokumoto, H. et Saito, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10287-10290."Large-Scale Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Martin, S. F. ; Dwyer, M. P. et Lynch, C. L. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 1517-1520."Application of AlMe₃-mediated amidation reactions to solution phase peptide synthesis."
- Maulding, D. R. et Roberts, B. G. *Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 1734-6."Electronic absorption and fluorescence of phenylethynyl-substituted acenes."
- Mayer, A. et Lambin, P. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2685-2695."Calculation of the electrostatic forces that act on carbon nanotubes placed in the vicinity of metallic protrusions."

- Mazzoni, M. S. C. ; Chacham, H. ; Ordejon, P. ; Sanchez-Portal, D. ; Soler, J. M. et Artacho, E. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, *60*, R2208-R2211."Energetics of the oxidation and opening of a carbon nanotube."
- Menard-Moyon, C. ; Izard, N. ; Doris, E. et Mioskowski, C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6552-6553."Separation of Semiconducting from Metallic Carbon Nanotubes by Selective Functionalization with Azomethine Ylides."
- Meyer, J. C. ; Paillet, M. ; Michel, T. ; Moreac, A. ; Neumann, A. ; Duesberg, G. S. ; Roth, S. et Sauvajol, J.-L. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 217401/1-217401/4."Raman Modes of Index-Identified Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Miller, G. P. et Mack, J. *Organic Letters* **2000**, *2*, 3979-3982."Completely Regioselective, Highly Stereoselective Syntheses of cis-Bisfullerene[60] Adducts of 6,13-Disubstituted Pentacenes."
- Minami, N. ; Kazaoui, S. ; Jacquemin, R. ; Yamawaki, H. ; Aoki, K. ; Kataura, H. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **2001**, *116*, 405-409."Optical properties of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes: effects of doping and high pressure."
- Mintmire, J. W. et White, C. T. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2506-2509."Universal Density of States for Carbon Nanotubes."
- Moon, C.-Y. ; Kim, Y.-S. ; Lee, E.-C. ; Jin, Y.-G. et Chang, K. J. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *65*, 155401/1-155401/4."Mechanism for oxidative etching in carbon nanotubes."
- Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. ; Schmidt, J. et Talmon, Y. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1379-1382."Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants."
- Müllen, K. et Quante, H. **1994**, DE 4236885."Quaterrylene-tetracarboxylic acid imides, their preparation and use."
- Murr, L. E. ; Esquivel, E. V. ; Bang, J. J. ; de la Rosa, G. et Gardea-Torresdey, J. L. *Water Research* **2004**, *38*, 4282-4296."Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt water."
- Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 456-457."DNA dissolves single-walled carbon nanotubes in water."
- Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 782."DNA dissolves single-walled carbon nanotubes in water. [Erratum to document cited in CA139:186348]."
- Niyogi, S. ; Hamon, M. A. ; Hu, H. ; Zhao, B. ; Bhowmik, P. ; Sen, R. ; Itkis, M. E. et Haddon, R. C. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1105-1113."Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- O'Connell, M. J. ; Bachilo, S. M. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Boul, P. J. ; Noon, W. H. et Kittrell, C. *Science* **2002**, *297*, 593-6."Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes."
- O'Connell, M. J. ; Eibergen, E. E. et Doorn, S. K. *Nature Materials* **2005**, *4*, 412-418."Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra."
- Odom, T. W. ; Huang, J.-L. ; Kim, P. et Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62-64."Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes."
- Oh, D. H. et Lee, Y. H. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *58*, 7407-7411."Stability and cap formation mechanism of single-walled carbon nanotubes."
- Ormsby, J. L. et King, B. T. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 4287-4291."Clar Valence Bond Representation of p-Bonding in Carbon Nanotubes."
- Oyama, Y. ; Saito, R. ; Sato, K. ; Jiang, J. ; Samsonidze, G. G. ; Grueneis, A. ; Miyauchi, Y. ; Maruyama, S. ; Jorio, A. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Carbon* **2006**, *44*, 873-879."Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes."
- Paillet, M. ; Langlois, S. ; Sauvajol, J. L. ; Marty, L. ; Iaia, A. ; Naud, C. ; Bouchiat, V. et Bonnot, A. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 164-169."Raman Spectroscopy of Free-Standing Individual Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes."

- Paillet, M. ; Michel, T. ; Meyer, J. C. ; Popov, V. N. ; Henrard, L. ; Roth, S. et Sauvajol, J. L. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 257401/1-257401/4."Raman Active Phonons of Identified Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Papadimitrakopoulos, F. **2004**, WO 2004082794."Bulk separation of semiconducting and metallic single wall nanotubes."
- Payne, M. M. ; Delcamp, J. H. ; Parkin, S. R. et Anthony, J. E. *Organic Letters* **2004**, *6*, 1609-1612."Robust, Soluble Pentacene Ethers."
- Penicaud, A. ; Poulin, P. ; Derre, A. ; Anglaret, E. et Petit, P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8-9."Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt."
- Petit, P. ; Mathis, C. ; Journet, C. et Bernier, P. *Chemical Physics Letters* **1999**, *305*, 370-374."Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes."
- Power, T. D. ; Skoulidas, A. I. et Sholl, D. S. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1858-1859."Can Chiral Single Walled Carbon Nanotubes Be Used as Enantiospecific Adsorbents?"
- Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 6027-6028."A Simple and Efficient Procedure for Transesterification Catalyzed by Indium Triiodide."
- Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Perkin 1* **2000**, 2223-2225."Highly selective acylation of alcohols and amines by an indium triiodide-catalyzed transesterification process."
- Rao, A. M. ; Chen, J. ; Richter, E. ; Schlecht, U. ; Eklund, P. C. ; Haddon, R. C. ; Venkateswaran, U. D. ; Kwon, Y. K. et Tomanek, D. *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 3895-3898."Effect of van der Waals Interactions on the Raman Modes in Single Walled Carbon Nanotubes."
- Rao, A. M. ; Richter, E. ; Bandow, S. ; Chase, B. ; Eklund, P. C. ; Williams, K. A. ; Fang, S. ; Subbaswamy, K. R. ; Menon, M. ; Thess, A. ; Smalley, R. E. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Science* **1997**, *275*, 187-191."Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes."
- Reibold, M. ; Paufler, P. ; Levin, A. A. ; Kochmann, W. ; Paetzke, N. et Meyer, D. C. *Nature* **2006**, *444*, 286."Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre."
- Reich, S. ; Thomsen, C. et Robertson, J. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 077402/1-077402/4."Exciton Resonances Quench the Photoluminescence of Zigzag Carbon Nanotubes."
- Richard, C. ; Balavoine, F. ; Schultz, P. ; Ebbesen, T. W. et Mioskowski, C. *Science* **2003**, *300*, 775-778."Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes."
- Richter, F. ; Bauer, M. ; Perez, C. ; Maichle-Moessmer, C. et Maier, M. E. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 2474-2480."Intramolecular Diels-Alder Reactions Using α -Methylene Lactones as Dienophile."
- Rickling, S. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**."Synthèse et utilisation de nano-objets obtenus à partir de lipides photopolymérisables autour de nanotubes de carbone : Interactions entre tubuline et nanotubes de carbone ou fullerènes."
- Rivin, D. et Suzin, Y. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 1821-1834."Calorimetric investigation of the interaction of carbon nanotubes with polystyrene."
- Rols, S. ; Almairac, R. ; Henrard, L. ; Anglaret, E. et Sauvajol, J. L. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **1999**, *10*, 263-270."Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes."
- Rols, S. ; Righi, A. ; Alvarez, L. ; Anglaret, E. ; Almairac, R. ; Journet, C. ; Bernier, P. ; Sauvajol, J. L. ; Benito, A. M. ; Maser, W. K. ; Munoz, E. ; Martinez, M. T. ; De la Fuente, G. F. ; Girard, A. et Ameline, J. C. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, *18*, 201-205."Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles."
- Samsonidze, G. G. ; Chou, S. G. ; Santos, A. P. ; Brar, V. W. ; Dresselhaus, G. ; Dresselhaus, M. S. ; Selbst, A. ; Swan, A. K. ; Unlu, M. S. ; Goldberg, B. B. ; Chattopadhyay, D. ; Kim, S. N. et Papadimitrakopoulos, F. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1006-1008."Quantitative evaluation of the octadecylamine-assisted bulk

separation of semiconducting and metallic single-wall carbon nanotubes by resonance Raman spectroscopy."

- Samsonidze, G. G. ; Gruneis, A. ; Saito, R. ; Jorio, A. ; Souza Filho, A. G. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2004**, *69*, 205402/1-205402/11."Interband optical transitions in left- and right-handed single-wall carbon nanotubes."

- Sanchez-Castillo, A. ; Roman-Velazquez, C. E. et Noguez, C. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *73*, 045401/1-045401/7."Optical circular dichroism of single-wall carbon nanotubes."

- Sano, S. et Mori, K. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1679-1686."Pheromone Synthesis. Part 195. Synthesis of (1R*,3R*,7R*)-3-methyl- α -himachalene, the racemate of the male-produced sex pheromone of the sandfly *Lutzomyia longipalpis* from Jacobina, Brazil."

- Schmitt, L. ; Dietrich, C. et Tampe, R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8485-91."Synthesis and Characterization of Chelator-Lipids for Reversible Immobilization of Engineered Proteins at Self-Assembled Lipid Interfaces."

- Sfeir, M. Y. ; Beetz, T. ; Wang, F. ; Huang, L. ; Huang, X. M. H. ; Huang, M. ; Hone, J. ; O'Brien, S. ; Misewich, J. A. ; Heinz, T. F. ; Wu, L. ; Zhu, Y. et Brus, L. E. *Science* **2006**, *312*, 554-556."Optical Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of Defined Chiral Structure."

- Shigeta, M. ; Komatsu, M. et Nakashima, N. *Chemical Physics Letters* **2006**, *418*, 115-118."Individual solubilization of single-walled carbon nanotubes using totally aromatic polyimide."

- Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16148-16153."Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy."

- Strano, M. S. ; Doorn, S. K. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1091-1096."Assignment of (n, m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes."

- Strano, M. S. ; Dyke, C. A. ; Usrey, M. L. ; Barone, P. W. ; Allen, M. J. ; Shan, H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Tour, J. M. et Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519-1522."Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization."

- Strano, M. S. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Hubbard, J. ; Miller, M. ; Rialon, K. ; Kittrell, C. ; Ramesh, S. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6979-6985."Reversible, Band-Gap-Selective Protonation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution."

- Strano, M. S. ; Moore, V. C. ; Miller, M. K. ; Allen, M. J. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2003**, *3*, 81-86."The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes."

- Strano, M. S. ; Zheng, M. ; Jagota, A. ; Onoa, G. B. ; Heller, D. A. ; Barone, P. W. et Usrey, M. L. *Nano Letters* **2004**, *4*, 543-550."Understanding the nature of the DNA-assisted separation of single-walled carbon nanotubes using fluorescence and Raman spectroscopy."

- Struijk, C. W. ; Sieval, A. B. ; Dakhorst, J. E. J. ; van Dijk, M. ; Kimkes, P. ; Koehorst, R. B. M. ; Donker, H. ; Schaafsma, T. J. ; Picken, S. J. ; van de Craats, A. M. ; Warman, J. M. ; Zuilhof, H. et Sudholter, E. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11057-11066."Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities."

- Suarez, B. ; Simonet, B. M. ; Cardenas, S. et Valcarcel, M. *Journal of Chromatography, A* **2006**, *1128*, 282-289."Separation of carbon nanotubes in aqueous medium by capillary electrophoresis."

- Suslick, K. S. ; Didenko, Y. ; Fang, M. M. ; Hyeon, T. ; Kolbeck, K. J. ; McNamara, W. B., III ; Mdleleni, M. M. et Wong, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, *357*, 335-353."Acoustic cavitation and its chemical consequences."

- Tahir, M. N. ; Theato, P. ; Mueller, W. E. G. ; Schroeder, H. C. ; Janshoff, A. ; Zhang, J. ; Huth, J. et Tremel, W. *Chemical Communications* **2004**, 2848-2849."Monitoring the formation of biosilica catalyzed by histidine-tagged silicatein."
- Tasaki, S. ; Maekawa, K. et Yamabe, T. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *57*, 9301-9318."p-band contribution to the optical properties of carbon nanotubes: Effects of chirality."
- Tasis, D. ; Tagmatarchis, N. ; Bianco, A. et Prato, M. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1105-1136."Chemistry of Carbon Nanotubes."
- Telg, H. ; Maultzsch, J. ; Reich, S. ; Hennrich, F. et Thomsen, C. *Phys Rev Lett FIELD Full Journal Title:Physical review letters* **2004**, *93*, 177401."Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes."
- Tomizaki, K.-y. ; Thamyongkit, P. ; Loewe, R. S. et Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191-1207."Practical synthesis of perylene-monoimide building blocks that possess features appropriate for use in porphyrin-based light-harvesting arrays."
- Tomonari, Y. ; Murakami, H. et Nakashima, N. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4027-4034."Solubilization of single-walled carbon nanotubes by using polycyclic aromatic ammonium amphiphiles in water - strategy for the design of high-performance solubilizers."
- Treacy, M. M. J. ; Ebbesen, T. W. et Gibson, J. M. *Nature* **1996**, *381*, 678-680."Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes."
- Wang, F. ; Sfeir, M. Y. ; Huang, L. ; Huang, X. M. H. ; Wu, Y. ; Kim, J. ; Hone, J. ; O'Brien, S. ; Brus, L. E. et Heinz, T. F. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 167401/1-167401/4."Interactions between Individual Carbon Nanotubes Studied by Rayleigh Scattering Spectroscopy."
- Weisman, R. B. et Bachilo, S. M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1235-1238."Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot."
- Wenseleers, W. ; Vlasov, I. I. ; Goovaerts, E. ; Obratsova, E. D. ; Lobach, A. S. et Bouwen, A. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1105-1112."Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles."
- Wildoer, J. W. G. ; Venema, L. C. ; Rinzler, A. G. ; Smalley, R. E. et Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59-62."Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes."
- Wiltshire, J. G. ; Li, L.-J. ; Herz, L. M. ; Nicholas, R. J. ; Glerup, M. ; Sauvajol, J.-L. et Khlobystov, A. N. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *72*, 205431/1-205431/6."Chirality-dependent boron-mediated growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes."
- Würthner, F. *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 1037-1039."Plastic transistors reach maturity for mass applications in microelectronics."
- Würthner, F. ; Thalacker, C. ; Diele, S. et Tschierske, C. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 2245-2253."Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes."
- Yakobson, B. I. ; Brabec, C. J. et Bernholc, J. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2511-14."Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response."
- Yakobson, B. I. et Smalley, R. E. *La Recherche* **1998**, 50-56."Des matériaux pour le troisième millénaire : Six fois plus légers que l'acier, les nanotubes sont cent fois plus résistants."
- Yamada, H. ; Yamashita, Y. ; Kikuchi, M. ; Watanabe, H. ; Okujima, T. ; Uno, H. ; Ogawa, T. ; Ohara, K. et Ono, N. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 6212-6220."Photochemical synthesis of pentacene and its derivatives."
- Yamamoto, T. ; Morita, A. ; Miyazaki, Y. ; Maruyama, T. ; Wakayama, H. ; Zhou, Z. H. ; Nakamura, Y. ; Kanbara, T. ; Sasaki, S. et Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214-23."Preparation of p-conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the p-conjugated polymers."
- Yang, H. ; Wang, S. C. ; Mercier, P. et Akins, D. L. *Chemical Communications* **2006**, 1425-1427."Diameter-selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using a water-soluble, biocompatible polymer."

- Zhang, M. ; Yudasaka, M. ; Koshio, A. et Iijima, S. *Chemical Physics Letters* **2002**, 364, 420-426."Thermogravimetric analysis of single-wall carbon nanotubes ultrasonicated in monochlorobenzene."
- Zhao, J. ; Chen, Z. ; Zhou, Z. ; Park, H. ; Schleyer, P. v. R. et Lu, J. P. *ChemPhysChem* **2005**, 6, 598-601."Engineering the electronic structure of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization."
- Zheng, M. ; Jagota, A. ; Semke, E. D. ; Diner, B. A. ; McLean, R. S. ; Lustig, S. R. ; Richardson, R. E. et Tassi, N. G. *Nature Materials* **2003**, 2, 338-342."DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes."
- Zheng, M. ; Jagota, A. ; Strano, M. S. ; Santos, A. P. ; Barone, P. ; Chou, S. G. ; Diner, B. A. ; Dresselhaus, M. S. ; McLean, R. S. ; Onoa, G. B. ; Samsonidze, G. G. ; Semke, E. D. ; Usrey, M. et Walls, D. J. *Science* **2003**, 302, 1545-1548."Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly."
- Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*; VCH, Weinheim, 1987, 367 pp.
- Zollinger, H. *Color Chemistry, 3rd edition*; VCH, Weinheim, 2003, 367 pp.

Ordre chronologique

- Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1930**, 63B, 2967-77."Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. VII. A new class of deeply colored radical hydrocarbons and the supposed pentacene of E. Philippi; also a reply to remarks of Roland Scholl and Oskar B. ovrddot.ottger."
- Clar, E. et John, F. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1931**, 64B, 981-8."Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. VIII. [Naphtho-2',3':1,2-anthracenes], [2,3,6,7-dibenzanthracene-9,10-diyls] and their oxidation products."
- Kretschmer, C. B. ; Nowakowska, J. et Wiebe, R. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1946**, 38, 506-9."Solubility of oxygen and nitrogen in organic solvents from -25 Deg to 50 Deg."
- Clar, E. *Chemische Berichte* **1948**, 81, 169-75."Aromatic hydrocarbons. XLVI. A new synthesis of 2',3',3,4-naphthopentaphene."
- Brown, R. D. *Journal of the Chemical Society* **1950**, 691-7."A theoretical treatment of the Diels-Alder reaction. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons."
- Bowen, E. J. et West, K. *Journal of the Chemical Society* **1955**, 4394-5."Solvent quenching of the fluorescence of anthracene."
- Bowen, E. J. et Tanner, D. W. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 475-81."Photochemistry of anthracenes. III. Interrelations between fluorescence quenching, dimerization, and photooxidation."
- Birks, J. B. ; Appleyard, J. H. et Pope, R. *Photochemistry and Photobiology* **1963**, 2, 493-5."The photodimers of anthracene, tetracene, and pentacene."
- Maulding, D. R. et Roberts, B. G. *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, 1734-6."Electronic absorption and fluorescence of phenylethynyl-substituted acenes."
- Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, 1972, 128 pp.
- Corey, E. J. et Fuchs, P. L. *Tetrahedron Letters* **1972**, 3769-72."Synthetic method for conversion of formyl groups into ethynyl groups (RCHO .far. RC .idn. CH or RC .idn. CR1)."
- Hellner, C. ; Lindqvist, L. et Roberge, P. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1972**, 68, 1928-37."Absorption spectrum and decay kinetics of triplet pentacene in solution, studied by flash photolysis."
- Harada, N. ; Takuma, Y. et Uda, H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 5408-9."The absolute stereochemistries of 6,15-dihydro-6,15-ethanonaphtho[2.3-

c]pentaphene and related homologs as determined by both exciton chirality and x-ray Bijvoet methods."

- Basha, A. ; Lipton, M. et Weinreb, S. M. *Tetrahedron Letters* **1977**, 4171-4."A mild, general method for conversion of esters to amides."
- Lipton, M. F. ; Basha, A. et Weinreb, S. M. *Organic Syntheses* **1980**, 59, 49-53."Conversion of esters to amides with dimethylaluminum amides: N,N-dimethylcyclohexanecarboxamide."
- Biermann, D. et Schmidt, W. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 3173-81."Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Phenenes and starphenenes."
- Iden, R. et Seybold, G. **1985**, DE 3434059."Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides and their use as fluorescence centers in polymeric plates."
- Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. et Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162-3."C60: buckminsterfullerene."
- Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*; VCH, Weinheim, 1987, 367 pp.
- Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56-8."Helical microtubules of graphitic carbon."
- Yamamoto, T. ; Morita, A. ; Miyazaki, Y. ; Maruyama, T. ; Wakayama, H. ; Zhou, Z. H. ; Nakamura, Y. ; Kanbara, T. ; Sasaki, S. et Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, 25, 1214-23."Preparation of p-conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the p-conjugated polymers."
- Hamada, N. ; Sawada, S.-i. et Oshiyama, A. *Physical Review Letters* **1992**, 68, 1579."New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules."
- Iijima, S. et Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603-5."Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter."
- Bethune, D. S. ; Kiang, C. H. ; de Vries, M. S. ; Gorman, G. ; Savoy, R. ; Vazquez, J. et Beyers, R. *Nature* **1993**, 363, 605-7."Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls."
- Müllen, K. et Quante, H. **1994**, DE 4236885."Quaterrylene-tetracarboxylic acid imides, their preparation and use."
- Schmitt, L. ; Dietrich, C. et Tampe, R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 8485-91."Synthesis and Characterization of Chelator-Lipids for Reversible Immobilization of Engineered Proteins at Self-Assembled Lipid Interfaces."
- Ebbesen, T. W. ; Ajayan, P. M. ; Hiura, H. et Tanigaki, K. *Nature* **1994**, 367, 519-519."Purification of nanotubes."
- Langhals, H. et Leonhard, F. **1995**, EP 0657436."Perylene-3,4-dicarboxylic acid derivatives, their preparation and use."
- Dresselhaus, M. S. ; Dresselhaus, G. et Saito, R. *Carbon* **1995**, 33, 883-91."Physics of carbon nanotubes."
- Guo, T. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1995**, 243, 49-54."Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization."
- Langhals, H. et Schönmann, G. **1996**, DE 19512773."Fluorescent quaterrylenebisimides, their preparation and use."
- Charlier, J. C. ; Lambin, P. et Ebbesen, T. W. *Physical Review B: Condensed Matter* **1996**, 54, R8377-R8380."Electronic properties of carbon nanotubes with polygonized cross sections."
- Yakobson, B. I. ; Brabec, C. J. et Bernholc, J. *Physical Review Letters* **1996**, 76, 2511-14."Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response."
- Dai, H. ; Rinzler, A. G. ; Nikolaev, P. ; Thess, A. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1996**, 260, 471-475."Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide."
- Treacy, M. M. J. ; Ebbesen, T. W. et Gibson, J. M. *Nature* **1996**, 381, 678-680."Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes."
- Boehm, A. ; Arms, H. ; Henning, G. et Blaschka, P. **1997**, DE 19547209."Aromatic derivatives of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acids, dianhydrides, and diimides, their preparation and their use."

- Herbst, W. et Hunger, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 2nd Edition*; Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 650 pp.
- Bonard, J. M. ; Stora, T. ; Salvétat, J. P. ; Maier, F. ; Stockli, T. ; Duschl, C. ; Forro, L. ; De Heer, W. A. et Chatelain, A. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 827-831."Purification and size-selection of carbon nanotubes."
- Rao, A. M. ; Richter, E. ; Bandow, S. ; Chase, B. ; Eklund, P. C. ; Williams, K. A. ; Fang, S. ; Subbaswamy, K. R. ; Menon, M. ; Thess, A. ; Smalley, R. E. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Science* **1997**, *275*, 187-191."Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes."
- Krishnan, A. ; Dujardin, E. ; Treacy, M. M. J. ; Hugdahl, J. ; Lynam, S. et Ebbesen, T. W. *Nature* **1997**, *388*, 451-454."Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces."
- Journet, C. ; Maser, W. K. ; Bernier, P. ; Loiseau, A. ; Lamy de la Chapelle, M. ; Lefrant, S. ; Deniard, P. ; Lee, R. et Fischer, J. E. *Nature* **1997**, *388*, 756-758."Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique."
- Yakobson, B. I. et Smalley, R. E. *La Recherche* **1998**, 50-56."Des matériaux pour le troisième millénaire : Six fois plus légers que l'acier, les nanotubes sont cent fois plus résistants."
- Martin, S. F. ; Dwyer, M. P. et Lynch, C. L. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 1517-1520."Application of AlMe₃-mediated amidation reactions to solution phase peptide synthesis."
- Tasaki, S. ; Maekawa, K. et Yamabe, T. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *57*, 9301-9318."p-band contribution to the optical properties of carbon nanotubes: Effects of chirality."
- Oh, D. H. et Lee, Y. H. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *58*, 7407-7411."Stability and cap formation mechanism of single-walled carbon nanotubes."
- Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 6027-6028."A Simple and Efficient Procedure for Transesterification Catalyzed by Indium Triiodide."
- Mintmire, J. W. et White, C. T. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2506-2509."Universal Density of States for Carbon Nanotubes."
- Liu, J. ; Rinzler, A. G. ; Dai, H. ; Hafner, J. H. ; Bradley, R. K. ; Boul, P. J. ; Lu, A. ; Iverson, T. ; Shelimov, K. ; Huffman, C. B. ; Rodriguez-Macias, F. ; Shon, Y.-S. ; Lee, T. R. ; Colbert, D. T. et Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253-1256."Fullerene pipes."
- Frank, S. ; Poncharal, P. ; Wang, Z. L. et de Heer, W. A. *Science* **1998**, *280*, 1744-1746."Carbon nanotube quantum resistors."
- Wildoer, J. W. G. ; Venema, L. C. ; Rinzler, A. G. ; Smalley, R. E. et Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59-62."Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes."
- Odom, T. W. ; Huang, J.-L. ; Kim, P. et Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62-64."Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes."
- Sano, S. et Mori, K. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 1679-1686."Pheromone Synthesis. Part 195. Synthesis of (1R*,3R*,7R*)-3-methyl-*a*-himachalene, the racemate of the male-produced sex pheromone of the sandfly *Lutzomyia longipalpis* from Jacobina, Brazil."
- Klose, J. ; Bienert, M. ; Mollenkopf, C. ; Wehle, D. ; Zhang, C.-w. ; Carpino, L. A. et Henklein, P. *Chemical Communications* **1999**, 1847-1848."2-Propanephosphonic acid anhydride (T3P)-mediated segment coupling and head-to-tail cyclization of sterically hindered peptides."
- Rols, S. ; Almairac, R. ; Henrard, L. ; Anglaret, E. et Sauvajol, J. L. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **1999**, *10*, 263-270."Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes."
- Hamon, M. A. ; Chen, J. ; Hu, H. ; Chen, Y. ; Itkis, M. E. ; Rao, A. M. ; Eklund, P. C. et Haddon, R. C. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 834-840."Dissolution of single-walled carbon nanotubes."

- Mazzoni, M. S. C. ; Chacham, H. ; Ordejon, P. ; Sanchez-Portal, D. ; Soler, J. M. et Artacho, E. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, *60*, R2208-R2211."Energetics of the oxidation and opening of a carbon nanotube."
- Berg, O. ; Chronister, E. L. ; Yamashita, T. ; Scott, G. W. ; Sweet, R. M. et Calabrese, J. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 2451-2459."s-Dipentacene: Structure, Spectroscopy, and Temperature- and Pressure-Dependent Photochemistry."
- Kataura, H. ; Kumazawa, Y. ; Maniwa, Y. ; Umezu, I. ; Suzuki, S. ; Ohtsuka, Y. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555-2558."Optical properties of single-wall carbon nanotubes."
- Petit, P. ; Mathis, C. ; Journet, C. et Bernier, P. *Chemical Physics Letters* **1999**, *305*, 370-374."Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes."
- Langhals, H. et Süßmeier, F. *Journal fuer Praktische Chemie* **1999**, *341*, 309-311."Bichromophoric perylene-3,4-dicarboxylic imides. Highly intense and light-fast fluorescent dyes."
- Suslick, K. S. ; Didenko, Y. ; Fang, M. M. ; Hyeon, T. ; Kolbeck, K. J. ; McNamara, W. B., III ; Mdleleni, M. M. et Wong, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, *357*, 335-353."Acoustic cavitation and its chemical consequences."
- Ranu, B. C. ; Dutta, P. et Sarkar, A. *Perkin 1* **2000**, 2223-2225."Highly selective acylation of alcohols and amines by an indium triiodide-catalyzed transesterification process."
- Miller, G. P. et Mack, J. *Organic Letters* **2000**, *2*, 3979-3982."Completely Regioselective, Highly Stereoselective Syntheses of cis-Bisfullerene[60] Adducts of 6,13-Disubstituted Pentacenes."
- Henrard, L. ; Loiseau, A. ; Journet, C. et Bernier, P. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, *13*, 661-669."Study of the symmetry of single-wall nanotubes by electron diffraction."
- Rols, S. ; Righi, A. ; Alvarez, L. ; Anglaret, E. ; Almairac, R. ; Journet, C. ; Bernier, P. ; Sauvajol, J. L. ; Benito, A. M. ; Maser, W. K. ; Munoz, E. ; Martinez, M. T. ; De la Fuente, G. F. ; Girard, A. et Ameline, J. C. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2000**, *18*, 201-205."Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles."
- Bozovic, I. ; Bozovic, N. et Damnjanovic, M. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 6971-6974."Optical dichroism in nanotubes."
- Struijk, C. W. ; Sieval, A. B. ; Dakhorst, J. E. J. ; van Dijk, M. ; Kimkes, P. ; Koehorst, R. B. M. ; Donker, H. ; Schaafsma, T. J. ; Picken, S. J. ; van de Craats, A. M. ; Warman, J. M. ; Zuilhof, H. et Sudholter, E. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11057-11066."Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities."
- Würthner, F. ; Thalacker, C. ; Diele, S. et Tschierske, C. *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 2245-2253."Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes."
- Würthner, F. *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 1037-1039."Plastic transistors reach maturity for mass applications in microelectronics."
- Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *64*, 125425/1-125425/7."Electron diffraction study of small bundles of single-wall carbon nanotubes with unique helicity."
- Anderson, O. P. ; Barrett, A. G. M. ; Edmunds, J. J. ; Hachiya, S.-I. ; Hendrix, J. A. ; Horita, K. ; Malecha, J. W. ; Parkinson, C. J. et VanSickle, A. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, *79*, 1562-1592."Applications of crotyldiisopinocampheylboranes in synthesis: a formal total synthesis of (+)-calyculin A."
- Rao, A. M. ; Chen, J. ; Richter, E. ; Schlecht, U. ; Eklund, P. C. ; Haddon, R. C. ; Venkateswaran, U. D. ; Kwon, Y. K. et Tomanek, D. *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 3895-3898."Effect of van der Waals Interactions on the Raman Modes in Single Walled Carbon Nanotubes."

- Minami, N. ; Kazaoui, S. ; Jacquemin, R. ; Yamawaki, H. ; Aoki, K. ; Kataura, H. et Achiba, Y. *Synthetic Metals* **2001**, *116*, 405-409."Optical properties of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes: effects of doping and high pressure."
- Bahr, J. L. ; Yang, J. ; Kosynkin, D. V. ; Bronikowski, M. J. ; Smalley, R. E. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6536-6542."Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode."
- Anthony, J. E. ; Brooks, J. S. ; Eaton, D. L. et Parkin, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9482-9483."Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order."
- Collins, P. G. ; Arnold, M. S. et Avouris, P. *Science* **2001**, *292*, 706-709."Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown."
- Liu, C. ; Hudson, R. H. E. et Petersen, N. O. *Synthesis* **2002**, 1398-1406."Convergent and sequential synthesis of dendritic, multivalent complexing agents."
- Dimitrakopoulos, C. D. et Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 99-117."Organic thin film transistors for large area electronics."
- Colomer, J. F. ; Henrard, L. ; Lambin, P. et Van Tendeloo, G. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics* **2002**, *27*, 111-118."Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods."
- Niyogi, S. ; Hamon, M. A. ; Hu, H. ; Zhao, B. ; Bhowmik, P. ; Sen, R. ; Itkis, M. E. et Haddon, R. C. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1105-1113."Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Lebedkin, S. ; Schweiss, P. ; Renker, B. ; Malik, S. ; Hennrich, F. ; Neumaier, M. ; Stoermer, C. et Kappes, M. M. *Carbon* **2002**, *40*, 417-423."Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization."
- Moon, C.-Y. ; Kim, Y.-S. ; Lee, E.-C. ; Jin, Y.-G. et Chang, K. J. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *65*, 155401/1-155401/4."Mechanism for oxidative etching in carbon nanotubes."
- Liu, X. ; Pichler, T. ; Knupfer, M. ; Golden, M. S. ; Fink, J. ; Kataura, H. et Achiba, Y. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *66*, 045411/1-045411/8."Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response."
- Ivchenko, E. L. et Spivak, B. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *66*, 155404/1-155404/9."Chirality effects in carbon nanotubes."
- Richter, F. ; Bauer, M. ; Perez, C. ; Maichle-Moessmer, C. et Maier, M. E. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 2474-2480."Intramolecular Diels-Alder Reactions Using α -Methylene Lactones as Dienophile."
- Power, T. D. ; Skoulidas, A. I. et Sholl, D. S. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1858-1859."Can Chiral Single Walled Carbon Nanotubes Be Used as Enantiospecific Adsorbents?"
- Doorn, S. K. ; Fields, R. E., III ; Hu, H. ; Hamon, M. A. ; Haddon, R. C. ; Selegue, J. P. et Majidi, V. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3169-3174."High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes."
- Afzali, A. ; Dimitrakopoulos, C. D. et Breen, T. L. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8812-8813."High-Performance, Solution-Processed Organic Thin Film Transistors from a Novel Pentacene Precursor."
- O'Connell, M. J. ; Bachilo, S. M. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Boul, P. J. ; Noon, W. H. et Kittrell, C. *Science* **2002**, *297*, 593-6."Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes."
- Bachilo, S. M. ; Strano, M. S. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. et Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361-2366."Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Zhang, M. ; Yudasaka, M. ; Koshio, A. et Iijima, S. *Chemical Physics Letters* **2002**, *364*, 420-426."Thermogravimetric analysis of single-wall carbon nanotubes ultrasonicated in monochlorobenzene."
- Zollinger, H. *Color Chemistry, 3rd edition*; VCH, Weinheim, 2003, 367 pp.

- Zheng, M. ; Jagota, A. ; Semke, E. D. ; Diner, B. A. ; McLean, R. S. ; Lustig, S. R. ; Richardson, R. E. et Tassi, N. G. *Nature Materials* **2003**, 2, 338-342."DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes."
- Strano, M. S. ; Moore, V. C. ; Miller, M. K. ; Allen, M. J. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2003**, 3, 81-86."The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes."
- Strano, M. S. ; Doorn, S. K. ; Haroz, E. H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Nano Letters* **2003**, 3, 1091-1096."Assignment of (n, m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Weisman, R. B. et Bachilo, S. M. *Nano Letters* **2003**, 3, 1235-1238."Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot."
- Chen, Z. ; Du, X. ; Du, M.-H. ; Rancken, C. D. ; Cheng, H.-P. et Rinzler, A. G. *Nano Letters* **2003**, 3, 1245-1249."Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Moore, V. C. ; Strano, M. S. ; Haroz, E. H. ; Hauge, R. H. ; Smalley, R. E. ; Schmidt, J. et Talmon, Y. *Nano Letters* **2003**, 3, 1379-1382."Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants."
- Hennrich, F. ; Wellmann, R. ; Malik, S. ; Lebedkin, S. et Kappes, M. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 178-183."Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure."
- Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 456-457."DNA dissolves single-walled carbon nanotubes in water."
- Nakashima, N. ; Okuzono, S. ; Murakami, H. ; Nakai, T. et Yoshikawa, K. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 782."DNA dissolves single-walled carbon nanotubes in water. [Erratum to document cited in CA139:186348]."
- Tomizaki, K.-y. ; Thamyongkit, P. ; Loewe, R. S. et Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1191-1207."Practical synthesis of perylene-monoimide building blocks that possess features appropriate for use in porphyrin-based light-harvesting arrays."
- Doorn, S. K. ; Strano, M. S. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Rialon, K. L. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 6063-6069."Capillary Electrophoresis Separations of Bundled and Individual Carbon Nanotubes."
- Strano, M. S. ; Huffman, C. B. ; Moore, V. C. ; O'Connell, M. J. ; Haroz, E. H. ; Hubbard, J. ; Miller, M. ; Rialon, K. ; Kittrell, C. ; Ramesh, S. ; Hauge, R. H. et Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 6979-6985."Reversible, Band-Gap-Selective Protonation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution."
- Chattopadhyay, D. ; Galeska, I. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 3370-3375."A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes."
- Bachilo, S. M. ; Balzano, L. ; Herrera, J. E. ; Pompeo, F. ; Resasco, D. E. et Weisman, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 11186-11187."Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst."
- Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 16148-16153."Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy."
- Richard, C. ; Balavoine, F. ; Schultz, P. ; Ebbesen, T. W. et Mioskowski, C. *Science* **2003**, 300, 775-778."Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes."
- Krupke, R. ; Hennrich, F. ; Loehneysen, H. V. et Kappes, M. M. *Science* **2003**, 301, 344-347."Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes."
- Strano, M. S. ; Dyke, C. A. ; Usrey, M. L. ; Barone, P. W. ; Allen, M. J. ; Shan, H. ; Kittrell, C. ; Hauge, R. H. ; Tour, J. M. et Smalley, R. E. *Science* **2003**, 301, 1519-1522."Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization."

- Zheng, M. ; Jagota, A. ; Strano, M. S. ; Santos, A. P. ; Barone, P. ; Chou, S. G. ; Diner, B. A. ; Dresselhaus, M. S. ; McLean, R. S. ; Onoa, G. B. ; Samsonidze, G. G. ; Semke, E. D. ; Usrey, M. et Walls, D. J. *Science* **2003**, *302*, 1545-1548."Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly."
- Greco, C. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**."Conception et synthèse de détergents aromatiques pour la séparation sélective des nanotubes de carbone chaise et zig-zag."
- Rickling, S. *Thèse ULP, Strasbourg* **2004**."Synthèse et utilisation de nano-objets obtenus à partir de lipides photopolymérisables autour de nanotubes de carbone : Interactions entre tubuline et nanotubes de carbone ou fullerènes."
- Papadimitrakopoulos, F. **2004**, WO 2004082794."Bulk separation of semiconducting and metallic single wall nanotubes."
- Tahir, M. N. ; Theato, P. ; Mueller, W. E. G. ; Schroeder, H. C. ; Janshoff, A. ; Zhang, J. ; Huth, J. et Tremel, W. *Chemical Communications* **2004**, 2848-2849."Monitoring the formation of biosilica catalyzed by histidine-tagged silicatein."
- Strano, M. S. ; Zheng, M. ; Jagota, A. ; Onoa, G. B. ; Heller, D. A. ; Barone, P. W. et Usrey, M. L. *Nano Letters* **2004**, *4*, 543-550."Understanding the nature of the DNA-assisted separation of single-walled carbon nanotubes using fluorescence and Raman spectroscopy."
- Banerjee, S. et Wong, S. S. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1445-1450."Demonstration of Diameter-Selective Reactivity in the Sidewall Ozonation of SWNTs by Resonance Raman Spectroscopy."
- Payne, M. M. ; Delcamp, J. H. ; Parkin, S. R. et Anthony, J. E. *Organic Letters* **2004**, *6*, 1609-1612."Robust, Soluble Pentacene Ethers."
- Wenseleers, W. ; Vlasov, I. I. ; Goovaerts, E. ; Obratsova, E. D. ; Lobach, A. S. et Bouwen, A. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1105-1112."Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles."
- Murr, L. E. ; Esquivel, E. V. ; Bang, J. J. ; de la Rosa, G. et Gardea-Torresdey, J. L. *Water Research* **2004**, *38*, 4282-4296."Chemistry and nanoparticulate compositions of a 10,000 year-old ice core melt water."
- Ormsby, J. L. et King, B. T. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 4287-4291."Clar Valence Bond Representation of p-Bonding in Carbon Nanotubes."
- Samsonidze, G. G. ; Gruneis, A. ; Saito, R. ; Jorio, A. ; Souza Filho, A. G. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2004**, *69*, 205402/1-205402/11."Interband optical transitions in left- and right-handed single-wall carbon nanotubes."
- Hagen, A. ; Moos, G. ; Talalaev, V. et Hertel, T. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, *78*, 1137-1145."Electronic structure and dynamics of optically excited single-wall carbon nanotubes."
- Samsonidze, G. G. ; Chou, S. G. ; Santos, A. P. ; Brar, V. W. ; Dresselhaus, G. ; Dresselhaus, M. S. ; Selbst, A. ; Swan, A. K. ; Unlu, M. S. ; Goldberg, B. B. ; Chattopadhyay, D. ; Kim, S. N. et Papadimitrakopoulos, F. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1006-1008."Quantitative evaluation of the octadecylamine-assisted bulk separation of semiconducting and metallic single-wall carbon nanotubes by resonance Raman spectroscopy."
- Telg, H. ; Maultzsch, J. ; Reich, S. ; Hennrich, F. et Thomsen, C. *Phys Rev Lett FIELD Full Journal Title:Physical review letters* **2004**, *93*, 177401."Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes."
- Li, H. ; Zhou, B. ; Lin, Y. ; Gu, L. ; Wang, W. ; Fernando, K. A. S. ; Kumar, S. ; Allard, L. F. et Sun, Y.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1014-1015."Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Heller, D. A. ; Mayrhofer, R. M. ; Baik, S. ; Grinkova, Y. V. ; Usrey, M. L. et Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14567-14573."Concomitant Length and Diameter Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Jeong, S.-H. ; Ko, J.-H. ; Park, J.-B. et Park, W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15982-15983."A Sonochemical Route to Single-Walled Carbon Nanotubes under Ambient Conditions."

- Brellier, M. *Thèse ULP, Strasbourg* **2005**. "Développement de nouveaux complexes métalliques en vue du marquage spécifique des protéines étiquetées."
- O'Connell, M. J. ; Eibergen, E. E. et Doorn, S. K. *Nature Materials* **2005**, *4*, 412-418. "Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra."
- Arnold, M. S. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nano Letters* **2005**, *5*, 713-718. "Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients."
- Zhao, J. ; Chen, Z. ; Zhou, Z. ; Park, H. ; Schleyer, P. v. R. et Lu, J. P. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 598-601. "Engineering the electronic structure of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization."
- Yamada, H. ; Yamashita, Y. ; Kikuchi, M. ; Watanabe, H. ; Okujima, T. ; Uno, H. ; Ogawa, T. ; Ohara, K. et Ono, N. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 6212-6220. "Photochemical synthesis of pentacene and its derivatives."
- Mayer, A. et Lambin, P. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2685-2695. "Calculation of the electrostatic forces that act on carbon nanotubes placed in the vicinity of metallic protrusions."
- De Jonge, N. ; Doytcheva, M. ; Allieux, M. ; Kaiser, M. ; Mentink, S. A. M. ; Teo, K. B. K. ; Lacerda, R. G. et Milne, W. I. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 451-455. "Cap closing of thin carbon nanotubes."
- Li, J. et Zhang, Y. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2005**, *28*, 309-312. "A simple purification for single-walled carbon nanotubes."
- Brandau, S. et Hoppe, D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12244-12255. "Asymmetric synthesis of (2-carbamoyloxy-1-alkenyl)cyclopropanes by intramolecular cycloalkylation."
- Wiltshire, J. G. ; Li, L.-J. ; Herz, L. M. ; Nicholas, R. J. ; Glerup, M. ; Sauvajol, J.-L. et Khlobystov, A. N. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *72*, 205431/1-205431/6. "Chirality-dependent boron-mediated growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes."
- Reich, S. ; Thomsen, C. et Robertson, J. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 077402/1-077402/4. "Exciton Resonances Quench the Photoluminescence of Zigzag Carbon Nanotubes."
- Meyer, J. C. ; Paillet, M. ; Michel, T. ; Moreac, A. ; Neumann, A. ; Duesberg, G. S. ; Roth, S. et Sauvajol, J.-L. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 217401/1-217401/4. "Raman Modes of Index-Identified Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Penicaud, A. ; Poulin, P. ; Derre, A. ; Anglaret, E. et Petit, P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8-9. "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt."
- Itkis, M. E. ; Perea, D. E. ; Jung, R. ; Niyogi, S. et Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3439-3448. "Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Dyke, C. A. ; Stewart, M. P. et Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4497-4509. "Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silica Gel. Materials Morphology and Raman Excitation Wavelength Affect Data Interpretation."
- Lata, S. ; Reichel, A. ; Brock, R. ; Tampe, R. et Piehler, J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10205-10215. "High-Affinity Adaptors for Switchable Recognition of Histidine-Tagged Proteins."
- Maeda, Y. ; Kimura, S. ; Kanda, M. ; Hirashima, Y. ; Hasegawa, T. ; Wakahara, T. ; Lian, Y. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Lu, J. ; Zhang, X. ; Gao, Z. ; Yu, Y. ; Nagase, S. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Shimizu, T. ; Tokumoto, H. et Saito, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10287-10290. "Large-Scale Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Oitker, R. ; Chen, H. ; Zuo, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10496-10497. "Nanobelt Self-Assembly from an Organic n-Type Semiconductor: Propoxyethyl-PTCDI."
- Chen, S. ; Shen, W. ; Wu, G. ; Chen, D. et Jiang, M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 312-317. "A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups."

- Lu, J. ; Nagase, S. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Akasaka, T. ; Yu, D. ; Gao, Z. ; Han, R. et Ye, H. *Chemical Physics Letters* **2005**, *405*, 90-92."Adsorption configuration of NH₃ on single-wall carbon nanotubes."
- Yang, H. ; Wang, S. C. ; Mercier, P. et Akins, D. L. *Chemical Communications* **2006**, 1425-1427."Diameter-selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using a water-soluble, biocompatible polymer."
- Arnold, M. S. ; Green, A. A. ; Hulvat, J. F. ; Stupp, S. I. et Hersam, M. C. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 60-65."Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation."
- Tomonari, Y. ; Murakami, H. et Nakashima, N. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4027-4034."Solubilization of single-walled carbon nanotubes by using polycyclic aromatic ammonium amphiphiles in water - strategy for the design of high-performance solubilizers."
- Agrawal, P. M. ; Sudalayandi, B. S. ; Raff, L. M. et Komanduri, R. *Computational Materials Science* **2006**, *38*, 271-281."A comparison of different methods of Young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) using molecular dynamics (MD) simulations."
- Oyama, Y. ; Saito, R. ; Sato, K. ; Jiang, J. ; Samsonidze, G. G. ; Grueneis, A. ; Miyauchi, Y. ; Maruyama, S. ; Jorio, A. ; Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. *Carbon* **2006**, *44*, 873-879."Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes."
- Rivin, D. et Suzin, Y. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 1821-1834."Calorimetric investigation of the interaction of carbon nanotubes with polystyrene."
- Sanchez-Castillo, A. ; Roman-Velazquez, C. E. et Noguez, C. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *73*, 045401/1-045401/7."Optical circular dichroism of single-wall carbon nanotubes."
- Wang, F. ; Sfeir, M. Y. ; Huang, L. ; Huang, X. M. H. ; Wu, Y. ; Kim, J. ; Hone, J. ; O'Brien, S. ; Brus, L. E. et Heinz, T. F. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 167401/1-167401/4."Interactions between Individual Carbon Nanotubes Studied by Rayleigh Scattering Spectroscopy."
- Paillet, M. ; Michel, T. ; Meyer, J. C. ; Popov, V. N. ; Henrard, L. ; Roth, S. et Sauvajol, J. L. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 257401/1-257401/4."Raman Active Phonons of Identified Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Tasis, D. ; Tagmatarchis, N. ; Bianco, A. et Prato, M. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1105-1136."Chemistry of Carbon Nanotubes."
- Paillet, M. ; Langlois, S. ; Sauvajol, J. L. ; Marty, L. ; Iaia, A. ; Naud, C. ; Bouchiat, V. et Bonnot, A. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 164-169."Raman Spectroscopy of Free-Standing Individual Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes."
- Iakoubovskii, K. ; Minami, N. ; Kazaoui, S. ; Ueno, T. ; Miyata, Y. ; Yanagi, K. ; Kataura, H. ; Ohshima, S. et Saito, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17420-17424."IR-Extended Photoluminescence Mapping of Single-Wall and Double-Wall Carbon Nanotubes."
- Lu, C. et Liu, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20254-20257."Controlling the Diameter of Carbon Nanotubes in Chemical Vapor Deposition Method by Carbon Feeding."
- Lu, J. ; Nagase, S. ; Zhang, X. ; Wang, D. ; Ni, M. ; Maeda, Y. ; Wakahara, T. ; Nakahodo, T. ; Tsuchiya, T. ; Akasaka, T. ; Gao, Z. ; Yu, D. ; Ye, H. ; Mei, W. N. et Zhou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5114-5118."Selective Interaction of Large or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation."
- Menard-Moyon, C. ; Izard, N. ; Doris, E. et Mioskowski, C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6552-6553."Separation of Semiconducting from Metallic Carbon Nanotubes by Selective Functionalization with Azomethine Ylides."
- Balakrishnan, K. ; Datar, A. ; Naddo, T. ; Huang, J. ; Oitker, R. ; Yen, M. ; Zhao, J. et Zang, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7390-7398."Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control."

- Dukovic, G. ; Balaz, M. ; Doak, P. ; Berova, N. D. ; Zheng, M. ; McLean, R. S. et Brus, L. E. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9004-9005."Racemic Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Circular Dichroism When Wrapped with DNA."
- Maeda, Y. ; Kanda, M. ; Hashimoto, M. ; Hasegawa, T. ; Kimura, S.-I. ; Lian, Y. ; Wakahara, T. ; Akasaka, T. ; Kazaoui, S. ; Minami, N. ; Okazaki, T. ; Hayamizu, Y. ; Hata, K. ; Lu, J. et Nagase, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12239-12242."Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes."
- Luo, Z. ; Pfefferle, L. D. ; Haller, G. L. et Papadimitrakopoulos, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15511-15516."(n,m) Abundance Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Fluorescence and Absorption Spectroscopy."
- Kim, Y. ; Lee, D. ; Oh, Y. ; Choi, J. et Baik, S. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 999-1003."The effects of acid treatment methods on the diameter dependent length separation of single walled carbon nanotubes."
- Adhikari, A. R. ; Huang, M. B. ; Bakhru, H. ; Talapatra, S. ; Ajayan, P. M. et Ryu, C. Y. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, *245*, 431-434."Effects of proton irradiation on thermal stability of single-walled carbon nanotubes mat."
- Sfeir, M. Y. ; Beetz, T. ; Wang, F. ; Huang, L. ; Huang, X. M. H. ; Huang, M. ; Hone, J. ; O'Brien, S. ; Misewich, J. A. ; Heinz, T. F. ; Wu, L. ; Zhu, Y. et Brus, L. E. *Science* **2006**, *312*, 554-556."Optical Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of Defined Chiral Structure."
- Shigeta, M. ; Komatsu, M. et Nakashima, N. *Chemical Physics Letters* **2006**, *418*, 115-118."Individual solubilization of single-walled carbon nanotubes using totally aromatic polyimide."
- Reibold, M. ; Paufler, P. ; Levin, A. A. ; Kochmann, W. ; Paetzke, N. et Meyer, D. C. *Nature* **2006**, *444*, 286."Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre."
- Suarez, B. ; Simonet, B. M. ; Cardenas, S. et Valcarcel, M. *Journal of Chromatography, A* **2006**, *1128*, 282-289."Separation of carbon nanotubes in aqueous medium by capillary electrophoresis."
- Cabana, J. et Martel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2244-2245."Probing the Reversibility of Sidewall Functionalization Using Carbon Nanotube Transistors."

Nom

Renaud MARQUIS

Titre

Conception et Synthèse de Tensioactifs à Corps Aromatiques pour la Séparation Sélective des Nanotubes de Carbone selon leur Hélicité

Résumé

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) sont particulièrement intéressantes au point que ces objets pourraient être utilisés dans les ordinateurs de demain, à condition que l'homme réussisse à contrôler précisément leurs propriétés. Les nombreuses voies de synthèse connues des SWNTs ne conduisent qu'à des mélanges de nanotubes différents par leurs propriétés électroniques et leur géométrie. L'objet de cette thèse est de proposer un nouveau moyen pour trier les SWNTs en fonction de leur hélicité. Dans ce cadre, des tensioactifs à corps aromatiques ont été synthétisés et ont permis de séparer les SWNTs en fonction de leur structure. En outre, cette thèse avance des preuves que la séparation s'effectue grâce à la reconnaissance supramoléculaire par les tensioactifs aromatiques des SWNTs selon leur hélicité. Cette thèse a donc pour ambition de poser les bases d'une nouvelle approche pour le tri des SWNTs.

Abstract

Single-Walled carbon NanoTubes (SWNTs) have been proved to show such unique electronic properties that they could integrate the next generations of computers, provided that their properties can be easily tuned. So far, all the manufacturing processes have led to mixtures of SWNTs differing by their electronic properties and their geometry. This thesis proposes a new concept for the sorting of SWNTs according to their helicity. In this purpose, surfactants with aromatic cores have been designed and synthesised, they have then enabled to separate SWNTs according to their structure. Moreover, this separation is proved to occur thanks to the supramolecular recognition by the surfactants of the SWNTs according to their helicity. Thus, the purpose of this thesis is to lay the foundations of a new approach for the sorting of SWNTs.

Mots clés

Séparation des nanotubes de carbone selon leur hélicité, dédoublement d'un mélange racémique de nanotubes de carbone, fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone, tensioactifs à corps aromatiques, pentacène, acène, quaterrylène, rylène, naphthopentaphène, Diels-Alder, spectroscopie de photoluminescence, spectroscopie Raman, dichroïsme circulaire.