

CEMES-CNRS:

<https://www.cemes.fr/gns/#thematique>

NOM DE L'EQUIPE DE RECHERCHE : NanoSciences Group (GNS)

NOMS DES ENCADRANTS : Téo Cucuiet, Claire Kammerer and Gwénaél Rapenne

Courriel des encadrants : teodor-aurelian.cucuiet@ceemes.fr ; kammerer@ceemes.fr ; rapenne@ceemes.fr

Synthèse de briques moléculaires pour la préparation d'un train d'engrenages covalent

Au sein de l'équipe de chimie moléculaire du groupe NanoSciences du CEMES, l'un des projets en cours porte sur la synthèse de machines moléculaires technomimétiques.^[1] Nous nous intéressons tout particulièrement aux molécules de type engrenage (Fig. 1) capables d'exploiter un mouvement de rotation sur des surfaces métalliques à l'échelle nanométrique.^[2-3]

Notre groupe a réussi à transmettre une rotation à trois molécules consécutives au sein d'une chaîne d'engrenages supramoléculaire, ce qui constitue le record mondial actuel.^[4] Toutefois, la stratégie consistant à ancrer individuellement les engrenages sur une surface, en respectant une distance intermoléculaire optimale, a atteint ses limites. Pour aller plus loin, nous avons donc élaborer une nouvelle stratégie reposant sur la formation d'une chaîne d'engrenages covalente par synthèse en surface. Dans le cadre du projet proposé, nous visons à synthétiser des sous-unités d'engrenage dotées de groupes fonctionnels (notés FG sur la Fig. 2) susceptibles d'être liés de manière covalente après leur dépôt sur une surface métallique (agissant comme catalyseur), *via* divers types de réactions d'homocouplage, telles que le couplage d'Ullmann.

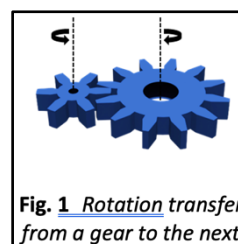


Fig. 1 Rotation transfer from a gear to the next

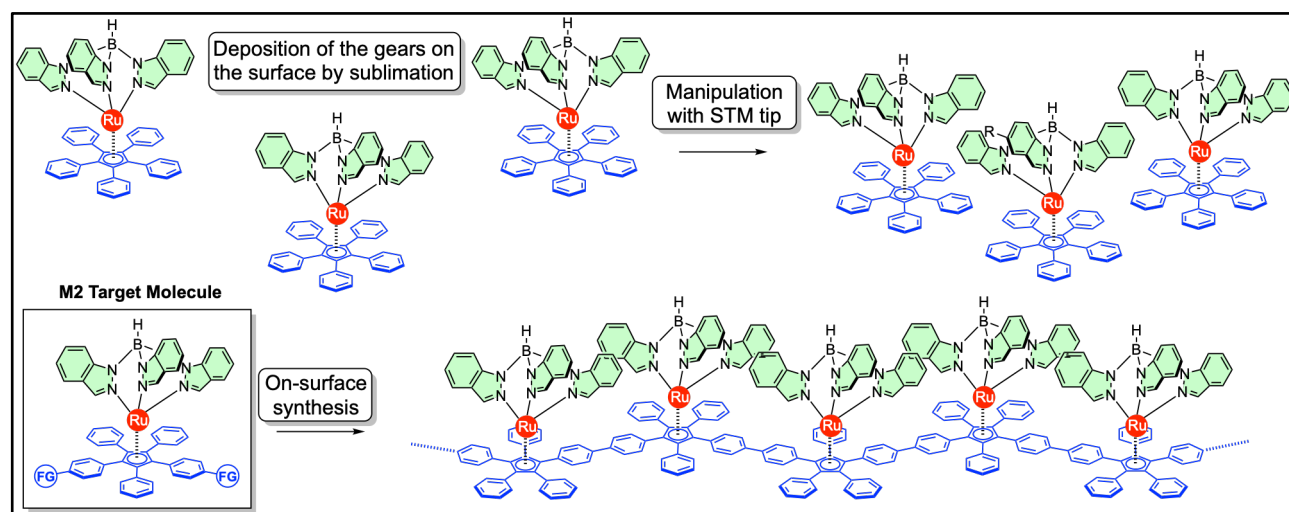


Fig. 2 Stratégie actuelle de construction d'une chaîne d'engrenages (en haut) et nouvelle stratégie pour préparer une chaîne d'engrenages covalente (en bas).

Ce projet de chimie de synthèse fait appel à la chimie organique et à la chimie de coordination. Les études des trains d'engrenages sur une surface d'or seront réalisées en collaboration avec des collègues à l'étranger.

- [1] **Biomimetic and technomimetic single molecular machines** C. Kammerer, G. Erbland, Y. Gisbert, T. Nishino, K. Yasuhara, G. Rapenne, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 299-308.
- [2] **Molecular gears from solution to surfaces** Y. Gisbert, S. Abid, C. Kammerer, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 12019-12031.
- [3] **Gearing up molecules on surfaces** T. A. Hector, G. Rapenne, C. Kammerer, *Trends Chem.* **2025**, 7, 350-353.
- [4] **Transmitting stepwise rotation between three molecular gears on the Au(111) surface.** K.H. Au-Yeung, T. Kühne, F. Eisenhut, Y. Gisbert, R. Robles, N. Lorente, C. Joachim, G. Rapenne, C. Kammerer, F. Moresco, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 6892-6899.



CEMES-CNRS:

<https://www.cemes.fr/gns/#thematique>

NAME OF THE RESEARCH TEAM : NanoSciences Group (GNS)

NAMES OF SUPERVISORS : Téo Cucuiet, Claire Kammerer and Gwénaél Rapenne

Email address of the supervisor : teodor-aurelian.cucuiet@ceмес.fr ; kammerer@ceмес.fr ; rapenne@ceмес.fr

Synthesis of molecular building blocks to prepare a covalent train of gears

Within the molecular chemistry team of the NanoSciences Group at CEMES, one of the current projects deals with the synthesis of technomimetic molecular machines.^[1] We are particularly interested in gear-like molecules (Fig. 1) that can exploit rotational motion on metallic surfaces at the nanoscale.^[2-3]

Our group has achieved a transfer of rotation up to three consecutive molecules in a *supramolecular* train of gears, which is the current world record.^[4] However, the strategy to anchor on a surface individual gears one by one at an optimal intermolecular distance has reached its limits. To go further, we have thus devised a new strategy involving the formation of a *covalent* train of gears by on-surface synthesis. In the proposed project, we aim at synthesizing gear subunits with some functional groups (noted FG in Fig. 2) able to be covalently linked after their deposition on a metallic surface (acting as catalyst), through various kinds of homocoupling reactions such as Ullmann couplings.

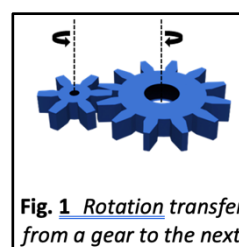


Fig. 1 *Rotation transfer from a gear to the next*

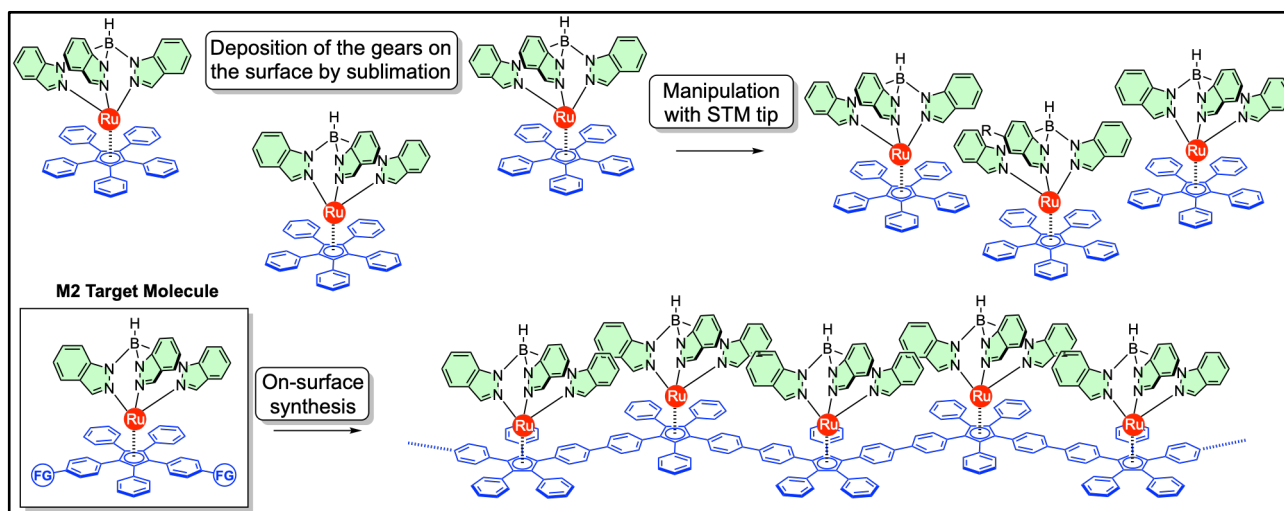


Fig. 2 Actual strategy to build a line of gears (top) and the new strategy to prepare a covalent train of gears. (bottom).

This project is a synthetic chemistry project involving organic and coordination chemistry. The deposition and rotation studies of the gear prototypes on gold surface will be performed in collaboration with colleagues abroad.

[1] *Biomimetic and technomimetic single molecular machines* C. Kammerer, G. Erbland, Y. Gisbert, T. Nishino, K. Yasuhara, G. Rapenne, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 299-308.

[2] *Molecular gears from solution to surfaces* Y. Gisbert, S. Abid, C. Kammerer, G. Rapenne, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 12019-12031.

[3] *Gearing up molecules on surfaces* T. A. Hector, G. Rapenne, C. Kammerer, *Trends Chem.* **2025**, 7, 350-353.

[4] *Transmitting stepwise rotation between three molecular gears on the Au(111) surface*. K.H. Au-Yeung, T. Kühne, F. Eisenhut, Y. Gisbert, R. Robles, N. Lorente, C. Joachim, G. Rapenne, C. Kammerer, F. Moresco, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 6892-6899.