Complexes de coordination, matériaux moléculaires et dispositifs électroniques commutables intégrant le système photochrome diméthyldihydropyrène /cyclophanediène

Diego Antonio Roldan

▶ **To cite this version:**

Diego Antonio Roldan. Complexes de coordination, matériaux moléculaires et dispositifs électroniques commutables intégrant le système photochrome diméthyldihydropyrène /cyclophanediène. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENV026 . tel-00949366

HAL Id: tel-00949366
https://theses.hal.science/tel-00949366

Submitted on 19 Feb 2014

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie Organique et Bioinorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Diego ROLDAN

Préparée au sein du Département de Chimie Moléculaire dans l'École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant

Complexes de coordination, matériaux moléculaires et dispositifs électroniques commutables intégrant le système photochrome diméthyldihydropyrène / cyclophanediène

Thèse soutenue publiquement le **25 Octobre 2013**, devant le jury composé de :

M. Frédéric FAGES
Professeur des Universités, Université Aix-Marseille, Rapporteur
M. Stéphane RIGAUT
Professeur des Universités, Université Rennes I, Rapporteur
M^me^ Isabelle GAUTIER-LUNEAU
Professeur des Universités, Université Grenoble I, Examinatrice
M. Christophe BUCHER
Directeur de Recherche CNRS, ENS Lyon, Examinateur
M^me^ Saioa COBO
Maître de Conférences, Université de Grenoble I, Examinatrice
M. Guy ROYAL
Professeur des Universités, Université de Grenoble I, Directeur de thèse
M^me^ Micheline DRAYE
Professeur des Universités, Université de Savoie, Membre invité

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Je remercie le Département de Chimie Moléculaire et son directeur Serge Cosnier qui m'ont permis d'effectuer cette thèse. Je tiens également à remercier à mes encadrants Guy Royal et Saioa Cobo, d'abord de m'avoir choisi pour effectuer ses travaux et ensuite pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pendant ces trois ans. Je pense avoir beaucoup appris d'eux.

Je veux remercier le directeur de l'équipe CIRE Eric Saint-Aman et aussi à Fréderic Lafolet pour son aide, particulièrement dans la rédaction du manuscrit. Je remercie Neus Vilà qui, avec Guy Royal, a démarré le sujet sur le DHP au laboratoire. En plus, d'être une bonne amie et de m'avoir encouragé dans les moments difficiles, c'est Neus qui m'a appris les premières astuces sur le DHP. Je ne peux pas oublier de remercier le Professeur Thomas Wandlowski et son group de nanoélectrochimie de l'université de Berne (Suisse), tout spécialement Bhadra, qui m'ont accueilli et avec lesquelles j'ai eu les résultats les plus excitantes de ma thèse.

J'exprime ma profonde gratitude aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux et aussi **à** Liliane Guerente, pour avoir fait parti des comités de suivi de thèse.

Je remercie aussi au reste des gens qui m'ont aidé à effectuer ces travaux: Christian Philouze pour sa gentillesse et pour avoir passé tous mes cristaux, même s'ils n'étaient pas très prometteurs, Béatrice Gennaro pour être toujours prête à calibrer la RMN pour mes expériences, même si cela prenait beaucoup de temps, Christophe Bucher qui, en plus d'être membre de mon jury de thèse, m'a beaucoup aidé à interpréter les spectres de RMN qui étaient dans un premier moment inexplicables, Giselle Gellon, pour sa disposition à aider toujours et son sourire. Je voudrai également remercier les stagiaires avec lesquels j'ai travaillé Assil Bakkar, (qui d'ailleurs va continuer ces travaux et à qui je souhaite le meilleur), Noémie Voutier (tu trouvera ta thèse, j'en suis sure), Zeliha et Gilles. En plus d'être des personnes magnifiques, ils m'ont beaucoup aidé à aboutir ces travaux. Au sein du laboratoire, je souhaite remercier les personnes que j'ai oublié de citer et qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail de recherche.

Enfin, je voudrais remercier à tous mes amis grenoblois et collègues doctorants qui ont fait de ce temps à Grenoble une belle période de ma vie. Julie Muzard qui est une excellente amie

avec laquelle j'ai passé des soirées mémorables et avec qui j'ai fait l'escalade toutes les semaines pour me déstresser, j'espère garder notre amitié à vie, malgré la distance. Florian et Tiphaine avec qui j'ai fait des jolis weekends, sorties de ski… vous allez beaucoup me manquer. Marc Bourrez, qui m'a fait connaître le bon whisky et avec qui j'ai passé des inoubliables soirées au Shannon. De toutes manières elles n'auront pas été si bonnes sans la compagnie d'autres comme Marcello, Juan Francisco, Fabien, Ziad, Youssef, Bertrand, Andrew, Céline ou encore Florian, Tiphaine et Julie. Et surement j'oublie quelques uns. Esther pour son appui aux pires moments. Selim, le maître de l'escalade et de la nature. Maria Genua, même si notre histoire n'a pas finalement marché, j'ai passé des très bons moments avec toi et sans doute je peux dire que sans toi je ne serais pas arrivé à la fin de la thèse. Camille pour nos fous plans de future, je t'attends encore pour créer notre vignoble. Lauréline Lecarme (on a partagé des bonnes et des mauvaises moments mais tout va bien, toujours, il ne faut pas l'oublier), Amélie Kochem, Nikita Ann, Nicolas Leconte. Je veux remercier aussi mes copains de table, Jean Danielle et Pierre Henry, avec lesquelles j'ai beaucoup appris sur la section 13 et la section 14. Aux nouveaux arrivants qui vont donner à mon avis beaucoup de vie au labo, à la jeune Elina (toujours sincère, jamais arrogante), Matt, Raja…

Finalmente quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo que me han dado durante estos 4 años tan lejos de casa y todo lo que me han animado, siempre dispuestos a coger el teléfono o a presentarse en Grenoble cuando la morriña se volvía demasiado intensa. No ha sido fácil, pero lo he conseguido, GRACIAS!!!! Y como olvidar a mis viejos y eternos amigos (Frodo, Julen, Patricia, Baso, Santi, Gaizka, Borja, Javi, Maria…) que siempre han estado ahí, para hacerme olvidar los experimentos que no funcionaban.

Abréviations et Sigles

δ : déplacement chimique en ppm par rapport à le standard

Φ : rendement quantique

f : forme fermée ou forme DHP

o : forme ouverte ou forme CPD

COSY : Spectroscopie corrélée homonucléaire

d : doublet

DMSO : diméthylsulfoxide

DMF : diméthylformamide

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DTE : dithienyléthène

E_{pa} : potentiel de pic anodique

E_{pc} : potentiel de pic cathodique

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague (= $(E_{pa} + E_{pc})/2$)

forme DHP : forme diméthyldihydropyrène

forme CPD : forme cyclophanediène

HRMS : spectrométrie de masse de haute résolution

HOMO : orbitale occupée de plus haute énergie

IR : spectroscopie infrarouge

ITO : oxyde d'indium et d'étain

LUMO : orbitale inoccupée de plus basse énergie

MCBJ : jonctions à cassures contrôlées mécaniquement

NOESY : spectroscopie d'effet nucléaire Overhauser

s : singulet

SAM : monocouche auto-assemblée

t : triplet

TBAP : perchlorate de tétrabutylammonium

$TBABF_4$: tétrafluoroborate de tétrabutylammonium

THF : tétrahydrofurane

UV/Visible : spectroscopie d'absorption UltraViolet/Visible

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I : Matériaux intelligents et interrupteurs moléculaires **3**

1. Introduction - Les matériaux intelligents **5**

2. Exemples représentatifs de matériaux intelligents **6**

2.1. Matériaux pyro- et piezoélectriques 6

2.2. Alliages à mémoire de forme 7

2.3. Matériaux d'affinité modulable 7

2.4. Matériaux électrochromes 10

2.5. Matériaux thermochromes et cristaux liquides 13

2.6. Matériaux photochromes 14

3. Interrupteurs moléculaires et matériaux commutables **17**

4. Objectifs du travail de thèse **23**

5. Références bibliographiques du chapitre I **24**

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de dérivés photochromes de type diméthyldihydropyrène porteurs de groupements pyridine **31**

1. Introduction : les dérivés photochromes **33**

2. Le système photochrome diméthyldihydropyrène / cyclophanediène **35**

2.1. Description du système diméthyldihydropyrène / cyclophanediène 35

2.2. Le DHP : une véritable plateforme moléculaire 37

2.3. Synthèse du 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (**1f**) 40

3. Synthèse et caractérisation de dérivés du diméthyldihydropyrène fonctionnalisés par des groupements pyridine **45**

4. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés synthétisés **49**

4.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV/Visible 49

4.2. Etude des propriétés photophysiques 52

4.3. Caractérisation électrochimique 54

5. Photo-isomérisation de la forme DHP vers la forme CPD **58**

5.1 Suivi du processus de photo-isomérisation par spectroscopie d'absorption UV/Visible et d'émission 58

5.2. Suivi du processus de photo-isomérisation par électrochimie 61

5.3. Suivi du processus de photo-isomérisation par spectroscopie RMN ^{1}H..... 63
6. Isomérisation de la forme CPD à la forme DHP..... 66
6.1. Photo-isomérisation de la forme CPD à la forme DHP 66
6.2. Retour thermique de la forme CPD à la forme DHP 69
7. Conclusion 71
8. Références bibliographiques du chapitre II 72

Chapitre III : Elaboration de films minces commutables intégrant le motif diméthyldihydropyrène 79
1. Introduction 81
2. Synthèse des complexes métalliques 85
3. Photoconversion des complexes métalliques 86
3.1. Analyse spectrophotométrique de la conversion forme fermée ↔ forme ouverte 86
3.2. Etude de la réaction retour par relaxation thermique..... 90
3.3 Analyses électrochimiques de la photoconversion 91
3.4 Analyse par spectrométrie RMN du processus de photo-isomérisation 93
3.5. Isomérisation des complexes modèles : conclusion..... 95
4. Elaboration et étude de couches minces de polymères de coordination par la méthode couche-par-couche 96
4.1 Elaboration des films minces de polymères à partir des ligands $\mathbf{3_f}$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$..... 97
4.2. Caractérisation de couches minces de polymères de coordination issus à partir des ligands $\mathbf{3_f}$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$..... 99
4.2.1. Angle de contact ou propriétés de mouillabilité..... 99
4.2.2. Etude par spectroscopie UV/Visible 100
5. Isomérisation de couches minces de polymères de coordination : étude par spectroscopie UV/Visible..... 102
5.1. Photo-isomérisation de la forme DHP à la forme CPD 102
5.2. Isomérisation retour par irradiation..... 103
5.3. Isomérisation retour par voie thermique 105
6. Visualisation des phénomènes d'isomérisation 105
7. Conclusions et perspectives..... 106
8. Références bibliographiques du chapitre III 107

Chapitre IV : Dispositif électronique photo-commutable à base d'un dérivé de diméthyldihydropyrène 111
1. Introduction 113
2. Propriétés électroniques des dérivés du diméthyldihydropyrène 114
2.1. Modèle de Stadler de la conductance 115
2.2. Choix du groupement d'ancrage 119
3. Techniques de mesure de la conductance d'une molécule unique. 120
4. Mesures de conductance du dérivé photochrome par la technique MCBJ 123
4.1. Dispositif expérimental 123
4.2. Conductance de la forme fermée DHP 124
4.3. Conductance de la forme CPD 128
4.4. Vers un interrupteur moléculaire photochrome 130
5. Conclusions et perspectives 135
6. Références bibliographiques du chapitre IV 136

Conclusion générale 141

Chapitre V : Partie Expérimentale 143
1. General experimental conditions and instrumentation 145
1.1. Solvents and reagents 145
1.2. Spectrometry and spectroscopy 145
1.2.1. Nuclear Magnetic Resonance 145
1.2.2. Infrared spectroscopy 145
1.2.3. UV/Visible spectroscopy 145
1.2.4. Emission spectroscopy 146
1.2.5. Mass spectroscopy analysis 146
1.2.6. Photo-Opening Isomerization Quantum Yields Measurement 146
1.2.7. Elemental analysis 147
1.2.8. Cristallography 147
1.2.9. Electrochemistry 148
1.2.10. Contact Angle Measurements 148
1.3. Irradiation procedures 149
1.4. Thermal isomerisation process study 150
1.5. Conductivity studies 151
1.6. Coordinative layer by layer supramolecular assembly of thin films 153

2. Syntheses..... 153

Annexes 169

Introduction générale

Aujourd'hui, l'idée que les assemblages moléculaires pourraient être utilisés comme composants actifs dans des dispositifs électroniques ou pour la préparation de matériaux intelligents stimule l'activité scientifique dans de nombreux laboratoires à travers le monde. Par exemple, l'électronique moléculaire consiste à mettre à profit les propriétés physico-chimiques des molécules pour concevoir des dispositifs plus performants voire présentant de nouvelles fonctionnalités. En effet, les objets moléculaires possèdent des dimensions réduites, leurs propriétés sont modulables et les multiples fonctions qu'ils peuvent remplir ainsi que leur faible coût de production les rendent particulièrement attractifs en vue de les exploiter dans des technologies nouvelles. En particulier, l'utilisation de molécules commutables (interrupteurs moléculaires) apparaît particulièrement attractive : ces molécules peuvent exister sous différents états physico-chimiques distincts et stables pouvant être interconvertis sous l'effet de stimulus externes ; elles présentent donc un intérêt certain pour le stockage de données à haute densité ou encore pour la conception de matériaux adaptables. Aujourd'hui, de nombreuses molécules commutables sont en cours de développement. Toutefois, si un large éventail de molécules multifonctionnelles est déjà disponible, de nombreux obstacles conceptuels et techniques subsistent afin de parvenir à l'application ultime. En effet, au-delà de leur synthèse, le véritable défi consiste maintenant à pouvoir connecter ces molécules au monde macroscopique et à "communiquer" avec elles. Ceci implique donc de les intégrer dans des dispositifs et des matériaux tout en conservant leurs propriétés spécifiques.

C'est dans ce contexte que se situe le travail présenté ici. Plus précisément, notre objectif a été d'évaluer et valoriser les potentialités du motif photochrome diméthyldihydropyrène. Ce composé, peu développé dans la littérature par rapport à d'autres systèmes tels que les dithiényléthènes ou les azobenzènes, peut s'isomériser réversiblement sous l'action de la lumière pour conduire à une forme de type cyclophanediène. Comme nous avons tenté de le démontrer au cours de ce travail, ce motif constitue une véritable plateforme moléculaire

tout à fait adaptée pour la conception de matériaux et dispositifs originaux. Cette étude s'est articulée en trois parties complémentaires : i) synthèse et caractérisation en solution de nouveaux dérivés photochromes ; ii) conception et caractérisation de films minces de type métallopolymères intégrant l'unité diméthyldihydropyrène et iii) étude d'un dispositif optoélectronique à molécule unique.

Dans un premier temps, le chapitre I décrit quelques exemples significatifs de matériaux intelligents et met en évidence l'intérêt grandissant de la chimie moléculaire dans ce domaine. Les interrupteurs moléculaires sont ensuite présentés et nous montrerons au travers de quelques exemples choisis qu'ils constituent des candidats particulièrement attrayants pour la conception de matériaux et dispositifs nouveaux.

Le chapitre II présente tout d'abord le domaine des photochromes et le système diméthyldihydropyrène / cyclophanediène y est plus spécifiquement décrit. La seconde partie de ce chapitre expose nos travaux qui avaient pour but de fonctionnaliser chimiquement le motif diméthyldihydropyrène par des dérivés pyridiniques puis de caractériser ces dérivés nouveaux en solution. Les propriétés optiques et rédox ont notamment été étudiées et des systèmes performants ont été mis en évidence, afin d'évaluer leurs propriétés et surtout de pouvoir les intégrer ultérieurement dans des matériaux et dispositifs.

Le chapitre III avait pour objectif d'associer le motif diméthyldihydropyrène à des complexes métalliques puis de concevoir des matériaux intégrant ces deux unités. Dans un premier temps, nous décrivons la synthèse et la caractérisation en solution de systèmes modèles à base de complexes métalliques de type bis-terpyridine. La seconde partie a concerné le développement de films minces déposés sur des surfaces solides. Ces matériaux sont construits par auto-assemblage de métallopolymères selon une méthode couche par couche. La préparation et la caractérisation physico-chimique de ces matériaux seront présentées.

Enfin, le chapitre IV décrit l'évaluation des potentialités du motif diméthyldihydropyrène pour la conception de dispositifs optoélectroniques. Cette étude, réalisée en partenariat avec le groupe du professeur Wandlowski (Université de Berne, Suisse), a consisté à mesurer la conductance d'une molécule unique d'un dérivé de diméthyldihydropyrène et à évaluer l'effet de la photoisomériation sur les propriétés électroniques du dispositif.

Chapitre I : Matériaux intelligents et interrupteurs moléculaires

1. Introduction - Les matériaux intelligents

Si les premières civilisations ont utilisé des matériaux naturels tels que la pierre, le bois, le cuir, ou encore l'os, l'émergence des matières plastiques et des matériaux composites au cours du XX^{ème} siècle a révolutionné notre quotidien. Aujourd'hui, ces matériaux sont toujours en pleine expansion avec, par exemple, le développement de matériaux biodégradables. Toutefois, les chercheurs s'orientent de plus en plus vers la conception de matériaux multifonctionnels capables de s'adapter à leur environnement. Ces matériaux dits "intelligents" (traduction littérale de "smart materials") possèdent des propriétés spécifiques qui peuvent être modulées de façon réversible et contrôlée via l'action de stimulus externes tels qu'un signal électrique ou lumineux, un champ magnétique, une contrainte mécanique ou encore l'action d'un réactif chimique particulier. Ils peuvent se comporter comme des capteurs ou des détecteurs, mais ils peuvent également effectuer une action, voire même traiter ou stocker des informations. Ces matériaux qui sont à la fois sensibles, adaptatifs et évolutifs sont généralement classés soit en fonction de la nature des stimulus utilisés pour les actionner, soit en fonction de leur nature : inorganique/minérale, organique ou hybride.

Si certains matériaux intelligents et notamment inorganiques, sont utilisés dans des applications parfois depuis très longtemps, les matériaux moléculaires font aujourd'hui l'objet de nombreux travaux et constituent un domaine de recherche fascinant et en forte expansion au sein duquel la chimie (supra)moléculaire joue un rôle majeur. En particulier, l'utilisation d'interrupteurs moléculaires (communément appelées molécules "switches") pour la conception de dispositifs et matériaux commutables est tout à fait séduisante. En effet, outre leur taille réduite et leur grande versatilité, ces composés moléculaires particuliers peuvent exister sous de multiples états stables présentant des propriétés physico-chimiques très variées et sont capables de répondre à plusieurs types de stimulus. Leur mise en œuvre au sein de matériaux et leur intégration en tant que composants actifs de dispositifs électroniques, par exemple pour le stockage de l'information, apparaissent donc attractifs. Toutefois, si de nombreux switches moléculaires très performants ont été étudiés, le véritable défi consiste maintenant à pouvoir les utiliser au sein de matériaux et dispositifs.

C'est dans ce contexte que se situe ce sujet de thèse qui a pour objectif global la conception de molécules et de matériaux moléculaires originaux pouvant répondre à des sollicitations externes et présenter de multiples états. Nous décrivons donc le domaine des interrupteurs moléculaires dans la suite de ce chapitre. Auparavant, sans chercher à être exhaustifs, nous décrivons quelques exemples représentatifs de matériaux intelligents, organiques,

inorganiques ou hybrides qu'ils soient utilisés dans des applications actuelles ou en cours de développement.

2. Exemples représentatifs de matériaux intelligents

2.1. Matériaux pyro- et piezoélectriques

Le premier exemple de matériau intelligent a été décrit en 341 av. J.C. par Théophraste, philosophe grec élève d'Aristote[1]. Il a observé que le Lyngourion (probablement de la tourmaline, un groupe de minéraux de la famille des silicates) présente la capacité d'attirer des petits morceaux de paille ou de sciure lorsqu'il est chauffé. Au cours de son refroidissement, il perd cette propriété, aujourd'hui désignée comme la pyroélectricité. Ce n'est qu'en 1756 que ce phénomène a été rationalisé par Franz Ulrich Theodor Aepinus[2] : la pyroélectricité est la capacité de certains matériaux de créer une différence de potentiel temporaire au sein du cristal suite à une modification de sa température.

Plus récemment, à la fin du XIX^{ème} siècle, les frères Curie ont découvert les matériaux piezoélectriques[3] qui ont la particularité de se polariser électriquement lorsqu'on leur applique une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer sous l'action d'un champ électrique[4] (Schéma 1). Ces matériaux, le plus connu étant le quartz, trouvent des applications très variées, allant du briquet à des instruments plus complexes tel que le sonar : excité par un courant électrique de haute fréquence, le cristal de quartz vibre mécaniquement permettant la production et la réception d'ultrasons qui sont mis à profit pour détecter et localiser les objets sous l'eau. Technique plus récente, la microbalance à quartz[5] repose également sur le principe de la piézoélectricité et est aujourd'hui très utilisée pour la caractérisation de dépôts en couches minces ou encore pour l'étude des interactions entre un substrat et une couche sensible.

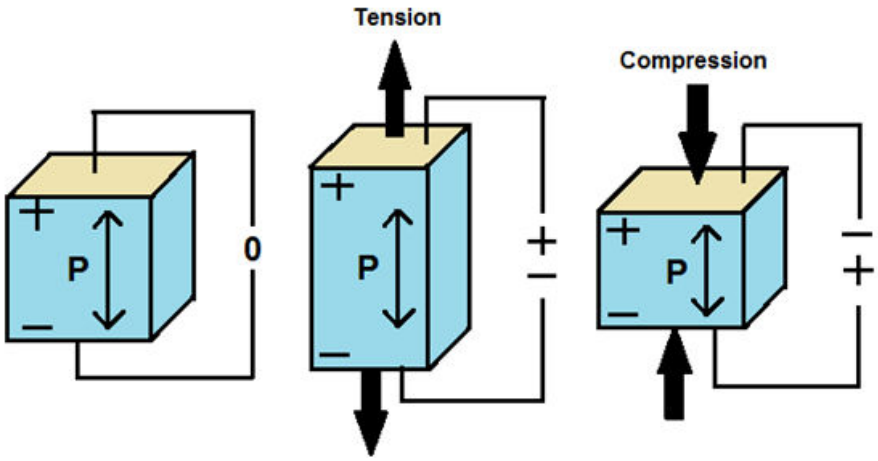


Schéma 1. Principe de l'effet piézoélectrique[6].

2.2. Alliages à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme sont des matériaux exceptionnels qui, après déformation, sont capables de retrouver leur forme initiale au-delà d'une certaine température. Cet effet repose sur une modification réversible de la structure cristalline du matériau en fonction de la température[7]. Ces alliages sont le plus souvent à base de nickel et de titane (Nitinol) et sont utilisés dans des domaines très variés comme l'industrie aéronautique et automobile[8], l'orthodontie[9] ou encore dans le domaine médical[10]. Par exemple, ce matériau est utilisé dans la fabrication de cathéters[11], ce qui permet l'élimination de caillots grâce à un déploiement du matériau induit par la température du sang.

2.3. Matériaux d'affinité modulable

Les matériaux d'affinité modulable présentent plusieurs états possédant des affinités différentes pour un substrat déterminé. Différentes fonctions et propriétés physico-chimiques peuvent être mises en jeu pour conférer à ces matériaux cette modularité d'affinité. Par exemple, il est possible de jouer sur l'hydrophilie d'une surface, reliée en général à sa polarité. Ainsi, le poly(N-isopropylacrylamide) présente deux conformations très différentes dans l'eau selon la température du milieu. En deçà de la température LCST (lower critical solution temperature), le polymère est étiré permettant la multiplication des interactions entre les groupements amide polaires exposés et l'eau. A plus haute température, le polymère prend la forme d'une pelote en laissant les parties les plus hydrophobes en contact avec l'eau[12]. Le

greffage de ces polymères sur une surface permet ainsi de conférer à celle-ci des propriétés d'hydrophilie thermiquement modulables.[13,14] Cette stratégie permet par exemple de contrôler l'adhésion de cellules qui seront retenues par les surfaces hydrophobes tandis les surfaces hydrophiles vont les libérer.[15,16] Ainsi, Lutz et coll.[17] ont utilisé un copolymère de méthacrylate de 2-(2-methoxyéthoxy)éthyl (MEO2MA) et de méthacrylate d'oligo(éthylene glycol) (OEGMA) biocompatible qui présente une LCST d'environ 37°C. Ce matériel biocompatible a été greffé sur une surface d'or et la surface obtenue permet ensuite l'adhésion sélective et efficace de fibroblastes de souris (Schéma 2).

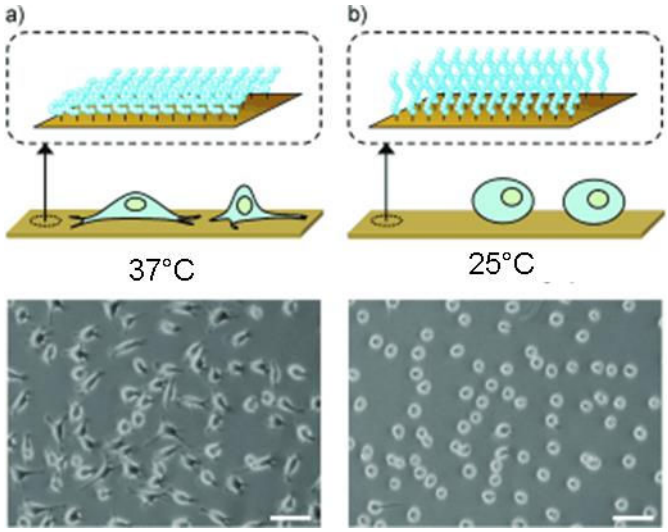


Schéma 2. *Images de contraste de phase de fibroblastes de souris sur une surface d'or* modifiée par un polymère thermostimulable à 37°C (a) et à 25°C (b) [17].

Une autre illustration importante de l'usage qui peut être fait de ces matériaux tire profit de la modulation de l'oléophilicité (affinité particulière pour les dérivés du pétrole) d'une surface. Par exemple, suite à des accidents pétroliers, des matériaux absorbants et notamment des dérivés de cellulose sont utilisés pour la capture du pétrole. Afin de recycler ces matériaux, il apparaît nécessaire de pouvoir relarguer le pétrole capturé de manière aisée. Pour cela, une stratégie consiste à moduler l'oléophilicité du matériau et donc son pouvoir absorbant[18]. Un tel matériau a été décrit par Jiang et coll.[19] Une surface de verre a été recouverte par une couche mince obtenue par simple hydrolyse puis polycondensation d'un organosilane perfluoré, le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane (FTS). Le polymère déposé présente une forte stabilité thermique et chimique[20] et prend la forme de microbilles et de microfibres. Son oléophilie est exceptionnellement élevé dans l'eau, mais, exposé à l'air, son comportement commute et permet la libération du pétrole capturé. Ce comportement particulier est attribué à l'air contenu dans le matériaux rugueux qui, introduit dans l'eau, forme une interphase complexe air-solide-huile-eau rendant le matériel oléophile en milieu aqueux.

La modulation de la mouillabilité peut être réalisée de manière optique. Ainsi, Rosario et al.[21] ont modifié une surface solide par une monocouche hydrophobe d'un dérivé photochrome de type spiropyrane. Ce dérivé peu polaire est ensuite isomérisé optiquement par irradiation UV et la forme "ouverte" obtenue est de type zwitterion, ce qui rend la surface plus hydrophile. Le processus inverse peut être réalisé par irradiation visible de la surface (Figure 1).

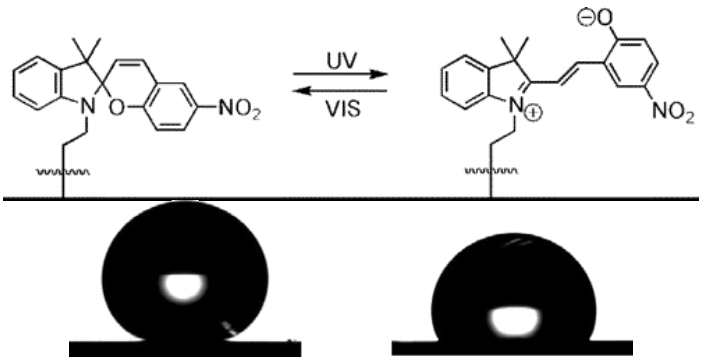


Figure 1. Haut : modularité optique de la mouillabilité d'une couche photochrome de dérivé spiropyrane. Bas : dépôts de gouttes d'eau sur les surfaces irradiées dans le domaine du visible (gauche) ou de l'UV (droite)[21].

Selon un principe similaire, il est possible de contrôler le déplacement d'un fluide sur une surface à l'aide d'un stimulus externe. Ainsi, Ichimura et al.[22] ont décrit le déplacement d'une goutte d'huile, contrôlé par une irradiation lumineuse, sur une surface fonctionnalisée par un calixarène portant des groupements photo-isomérisables de type azobenzène (Schéma 3). En jouant sur la polarité différente des isomères cis et trans, il devient possible de moduler les interactions entre l'huile et la surface. L'irradiation lumineuse d'une zone contrôlée au voisinage de la goutte modifie localement l'affinité de la goutte pour la surface et force ainsi son déplacement vers une zone non irradiée. La conversion de toute la surface en forme trans s'accompagne d'un arrêt du déplacement de la goutte. (Schéma 3). Ce type de comportement peut trouver des applications dans le domaine de la microfluidique.

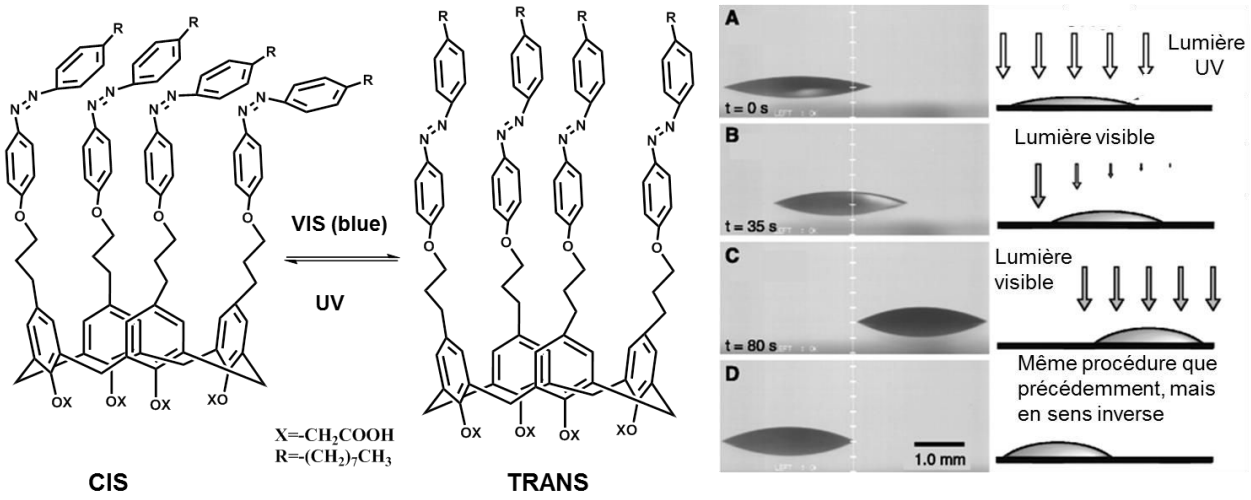


Schéma 3. Gauche : dérivé de calixarène photoisomériable à base de groupements *azobenzène. Droite : Goutte d'huile déposée sur une surface de silice modifiée* par le dérivé calixarène. A à C : mouvement de la goutte vers des zones de plus grande énergie de surface par irradiation visible. D : modification du sens du mouvement par changement de la *direction d'irradiation*[22].

2.4. Matériaux électrochromes

L'électrochromisme est le changement réversible des propriétés optiques d'un matériau par gain ou perte d'électrons.[23] Parmi les composés inorganiques, plusieurs espèces sont dotées d'une telle propriété, par exemple le bleu de Prusse ou l'oxyde de tungstène. Ainsi, en couche mince, le trioxyde de tungstène (WO_3) incolore est transparent. Par réduction électrochimique, le tungstène au degré d'oxydation +V est généré et va colorer la couche (Equation 1). La coloration résultante dépend de la profondeur de la réduction et de la nature du contre-ion, passant du bleu pour les faibles valeurs de dopage au rouge pour des valeurs plus élevées.

$$WO_3 + x(M^+ + e^-) \rightarrow M_xW^{VI}_{(1-x)}W^V_xO_3 \qquad \text{Equation 1}$$
$$M^+ = H^+, Li^+, Na^+ \text{ ou } K^+ ; 0 < x \leq 1$$

La configuration la plus habituelle d'un dispositif électrochrome[24] en phase solide est représentée sur le Schéma 4. Elle associe deux composés électrochromes différents, par exemple de l'oxyde de tungstène et du bleu de Prusse, prenant en sandwich un électrolyte comme un perchlorate de métal alcalin[25]. De manière plus simple, le second électrochrome peut être remplacé par un composé non chromogène mais transparent comme CeO_2[26] et jouant alors le simple rôle de contre-électrode. Cet ensemble est inséré entre deux lames

transparentes et conductrices d'ITO (Indium Tin Oxide) ayant le rôle de collecteur de courant et protégé du milieu externe par deux lames de verre.

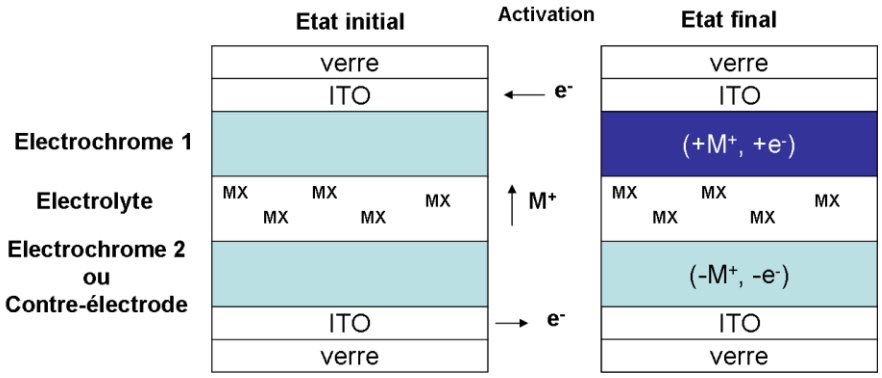


Schéma 4. Représentation schématique d'un dispositif électrochrome.

Ce type de matériau offre une bonne stabilité et une grande facilité de mise en œuvre dans des dispositifs de tailles et de formes variées. Des recherches très actives s'orientent désormais vers de nouveaux systèmes qui, tout en préservant une bonne stabilité dans le temps, permettent d'accéder à une gamme plus large de couleurs qui requièrent un potentiel de commutation plus faible et qui sont flexibles. Pour cela, une des voies explorées consiste à utiliser des composés moléculaires tels que des viologènes ou des phénothiazines, des polymères conducteurs ou encore des assemblages supramoléculaires[27].

A titre d'exemple, les composés viologènes (dérivés de la 4,4'-bipyridine) généralement incolores, deviennent de couleur bleue très intense sous forme réduite tandis que les formes réduites et oxydées des phénothiazines se distinguent par leur couleur jaune pâle et rouge respectivement. Cummins et al.[28] ont tiré profit des propriétés d'électrochromisme de ces composés pour les insérer dans un dispositif très stable et caractérisé par une vitesse de commutation de 250 ms (Schéma 5). Une telle vitesse a pu être atteinte grâce au greffage de ces molécules sur des nanocristaux de TiO_2 pour le viologène et de SnO_2/Sb pour la phénothiazine. L'utilisation de nanocristaux comme support entraîne un grand rapport surface/volume, une forte densité de chromophores, une vitesse de transfert d'électrons et de diffusion des électrolytes très rapides ainsi qu'un rapport de contraste très élevé.

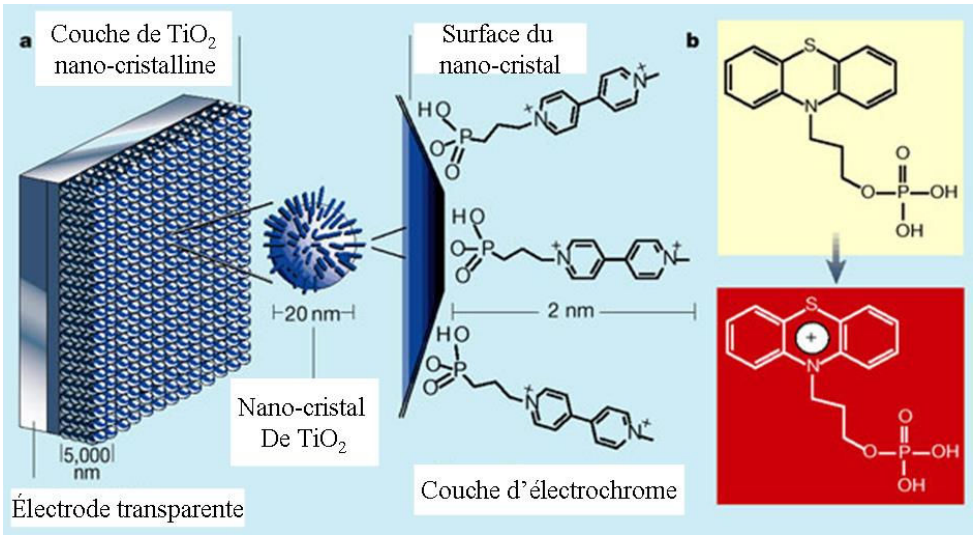


Schéma 5. *Composants mis en œuvre d*ans une fenêtre électrochrome ultra-rapide : une électrode transparente est recouverte par des nanoparticules de TiO_2 modifiées par des dérivés de viologène tandis que la seconde électrode (SnO_2) est modifiée par des dérivés de phénothiazine[29].

Les polymères conducteurs sont aussi très utilisés pour leurs propriétés électrochromes et notamment ceux dérivés de pyrrole, phénylene, acétylène, thiophène ou encore d'aniline[30].

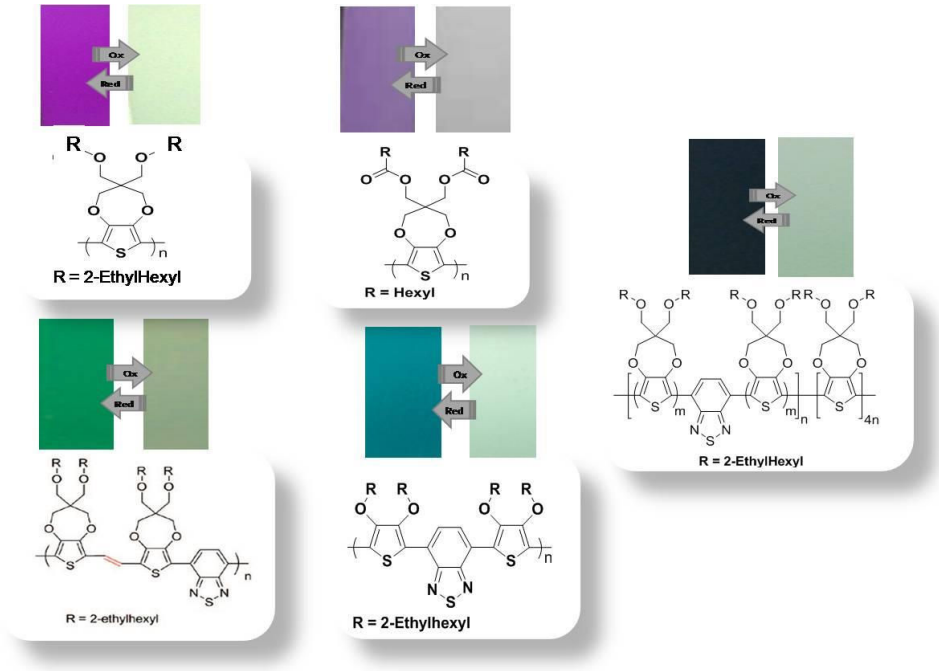


Figure 2. Exemples de systèmes électrochomes à base de couches minces de dérivés de polythiophènes déposés sur ITO : une large palette de couleurs est accessible[31].

Par exemple, le groupe de Reynolds[32] développe des dispositifs électrochromes à partir de dérivés polythiophène (Figure 2). L'avantage des polymères et des matériaux moléculaires en général, réside dans leur modularité : une très grande palette de couleurs est accessible par fonctionnalisation chimique.[33]

Une autre stratégie pour l'élaboration de matériaux électrochromes réside dans l'utilisation de complexes de coordination de métaux de transition. La grande diversité des complexes de métaux de transition avec des propriétés optiques et rédox modulables par une fonctionnalisation chimique adaptée rend tout le spectre visible potentiellement accessible. Il est possible de jouer à la fois sur la nature du métal mais également sur le ligand et sa fonctionnalisation pour ajuster la couleur du composé à la région ciblée. Ainsi, les ligands polypyridyles sont souvent utilisés en raison de leur fort pouvoir complexant et également parce que leurs complexes présentent souvent des propriétés électrochimiques aisément exploitables (potentiels rédox facilement accessibles, réversibilité des processus) et des propriétés optiques intéressantes[34].

2.5. Matériaux thermochromes et cristaux liquides

Les matériaux thermochromes sont des composés qui changent de couleur réversiblement sous l'effet de la température. Sensibles à leur environnement et interagissant avec celui-ci, ils sont activables sans qu'il soit besoin de faire intervenir une commande externe. Cette propriété est souvent liée à une transition de phase (matériaux thermotropes) entre un état isotrope et un état anisotrope, fréquemment rencontrée dans les cristaux liquides qui sont par exemple utilisés pour la conception de thermomètres[35]. Les cristaux liquides sont des composés combinant des propriétés des liquides et des cristaux solides. Ils possèdent un ordre en orientation ou position à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide dans l'une des directions de l'espace. Ils possèdent une partie rigide, en général un cœur aromatique, et des parties flexibles périphériques, généralement des chaînes aliphatiques. L'orientation des molécules selon un axe de l'espace est responsable de la réflexion de la lumière pour une longueur d'onde specifique[36]. Le thermochromisme des cristaux liquides repose sur une transition liée au changement de température, caractérisée par un changement de l'axe d'alignement des molécules provoquant une modification de la longueur d'onde de la lumière susceptible d'être réfléchie. Ce comportement thermochrome est rencontré pour des cristaux liquides formés à partir de petites molécules comme l'acide cholestérique mais également à partir de structures plus importantes à base de fullèrenes[37] ou même des polymères[38].

Une transition de la phase cristalline d'un métal ou d'un oxyde métallique peut également être à l'origine du thermochromisme. Par exemple, à basse température, le dioxyde de vanadium (VO_2), utilisé pour la fabrication de fenêtres intelligentes, présente une structure cristalline

monoclinique transparente aux radiations infrarouges. Au-delà de la température de transition de phase, VO_2 présente une structure cristalline tétragonale de type rutile qui réfléchit en grande partie les radiations infrarouges[39] (Schéma 6). Cette transition s'accompagne d'un changement de couleur du bleu pour la phase monoclinique au rouge pour la phase rutile. Ces matériaux doivent désormais trouver une amélioration de leur stabilité vis-à-vis des radiations UV, de leur coût de production ainsi que de la température à laquelle se produit le changement de phase qui d'un point de vue pratique doit être comprise entre 30°C et 80°C[40].

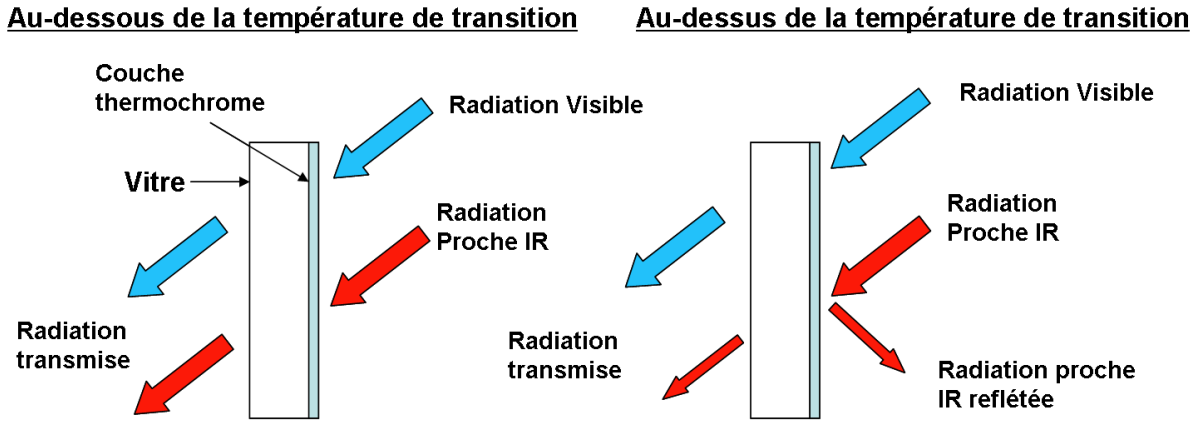
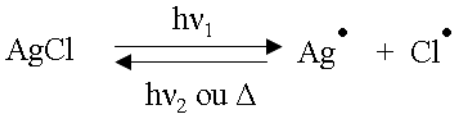


Schéma 6. Principe de fonctionnement *d'une fen*être thermochrome.

2.6. Matériaux photochromes

Le photochromisme est le changement réversible des propriétés optiques d'un matériau ou d'une molécule sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Comme dans le cas précédent, ces matériaux interagissent avec leur environnement. Cette propriété est rencontrée majoritairement avec des matériaux organiques tandis que peu de matériaux inorganiques en sont dotés. Cependant, c'est avec ceux-ci, en raison de leur bonne tenue à la fatigue et de leur stabilité, que des applications quotidiennes ont été mises au point, notamment pour la fabrication de verres photochromes. Ainsi, les matériaux les plus performants reposent sur l'utilisation du chlorure d'argent[41] sur un principe similaire à la technologie photographique. Les cristaux d'AgCl, transparents, subissent sous irradiation dans le domaine UV, une photoréduction en argent métallique, à l'origine de l'opacité réversible pour les verres photochromes. Les radicaux formés, thermodynamiquement instables, se recombinent, soit par irradiation lumineuse à de plus hautes longueurs d'onde, soit par relaxation thermique, pour reformer le chlorure d'argent qui redonne sa transparence au verre (Equation 2).



Equation 2

Ce processus est irréversible pour les pellicules photographiques mais est rendu réversible dans les verres grâce à leur dopage limité à 0,7% en poids en AgCl et à la présence de nanoparticules uniformément distribuées en taille entre 50 Å et 300 Å selon le traitement thermique subi par le verre.

A côté de cet exemple de matériau photochrome inorganique, plusieurs stratégies ont été mises en place pour créer des matériaux photochromes à base de molécules organiques avec des propriétés de fatigabilité équivalentes à celles des matériaux inorganiques. Une stratégie simple consiste à encapsuler les molécules photochromes à l'intérieur d'une matrice solide, la propriété macroscopique du matériau résultant directement de celle de la molécule immobilisée[42].

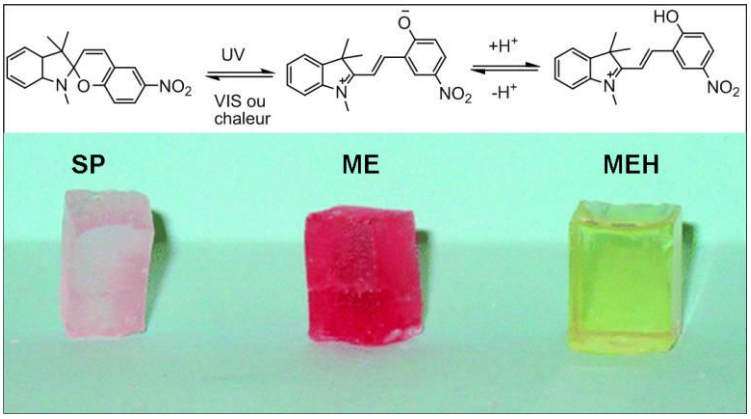


Schéma 7. Structures chimiques et équilibres entre le spiropyrane transparent (SP), la merocyanine rouge (ME), et la merocyanine protonée jaune (MEH).[43]

Par exemple, des dérivés de spiropyrane ont été encapsulés dans une matrice de silice monolithique par procédé sol-gel par Raymo et coll. (Schéma 7)[43]. Le matériau présente une photoactivité remarquable, passant alternativement de l'incolore au rouge sous irradiation UV puis visible. De façon intéressante, il est possible d'accéder réversiblement à un état supplémentaire (jaune), par protonation du groupement nitrophénolate. Une photoactivité comparable a été obtenue après leur incorporation dans un réseau d'élastomère silicone qui confère une flexibilité au matériau final[44].

Un exemple intéressant de matériaux photochromes mettant en œuvre une stratégie originale a été publié par Ichimura et al.[45,46] (Schéma 8). Un dérivé de type silane porteur d'un groupement azo pouvant subir une isomérisation réversible cis/trans sous irradiation est greffé sur une surface de quartz sous la forme d'une monocouche. Celle-ci est ensuite recouverte

d'une couche organique d'un dérivé ester, composé susceptible de former des cristaux liquides de type nématique. L'isomère trans du groupement azo force l'orientation des molécules de la phase nématique qui devient perpendiculaire à la surface. Il en résulte un film de faible transmittance vis-à-vis de la lumière polarisée. Après irradiation dans l'UV, la monocouche portant la fonction azo passe à un état cis qui induit un changement de l'orientation des molécules du cristal liquide qui s'orientent alors parallèlement à la surface. Il en résulte une forte augmentation de la transmittance du film vis-à-vis de la lumière polarisée. Ce processus est réversible : la forme trans et le film initial sont restaurés par irradiation dans le visible.

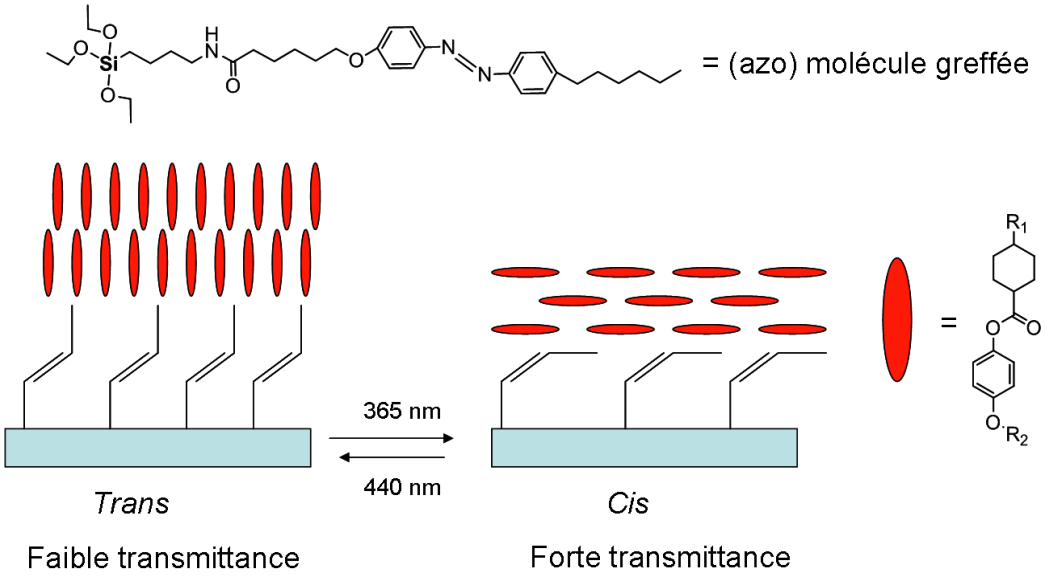


Schéma 8. Illustration du changement réversible d'orientations des cristaux liquides déposés sur un substrat de quartz fonctionnalisé avec des groupements –azo, sous irradiations dans le *visible et dans l'UV*[45].

Ces quelques exemples de matériaux intelligents indiquent que si historiquement les matériaux inorganiques ont été initialement utilisés, les matériaux moléculaires font aujourd'hui l'objet de très nombreuses recherches. Ceci s'explique notamment en raison de la grande versatilité et adaptabilité des molécules, mais aussi en raison des progrès réalisés au cours des dernières décennies pour les synthétiser, les caractériser et aussi les manipuler. Ainsi, il est maintenant possible de manipuler des molécules uniques et aussi de concevoir des matériaux selon une approche "bottom-up" pour laquelle la conception du matériau final repose sur un assemblage contrôlé de briques moléculaires élémentaires qui portent l'information ou la fonction souhaitée[47]. Comme montré précédemment au travers de quelques exemples, cette approche fait souvent appel à des systèmes supramoléculaires. Parmi ceux-ci, les interrupteurs moléculaires constituent une classe de composés particuliers très

attractifs pour la conception de nouveaux matériaux et dispositifs commutables, comme le décrit la partie suivante.

3. Interrupteurs moléculaires et matériaux commutables

Les interrupteurs moléculaires, communément appelés "switches", sont des molécules ou des assemblages moléculaires ayant la particularité de pouvoir exister sous au moins deux formes stables (états "0" et "1") caractérisées par des propriétés physico-chimiques distinctes. Le passage d'une forme à l'autre s'effectue réversiblement sous l'effet d'un stimulus extérieur qui peut être notamment de nature chimique, photochimique ou électrochimique (Schéma 9). L'état du système doit également pouvoir être lu à partir d'une de ses propriétés physico-chimiques.

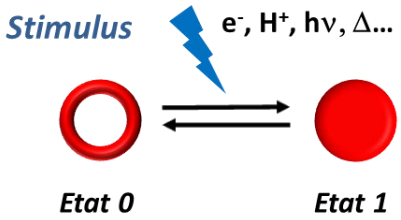


Schéma 9. *Principe général d'un interrupteur moléculaire.*

Dans le cas où la modification de la propriété physico-chimique "lue" du switch moléculaire (signal de sortie) sous l'effet d'une contrainte extérieure est induite par une modification configurationnelle de l'assemblage moléculaire, le dispositif est alors doté d'une dimension mécanique. Dans ce point de vue, le switch moléculaire sera alors caractérisé par la nature de l'entrée, la signature physico-chimique et la réversibilité du processus, mais également par le type de mouvement et sa cinétique. Ces composés particuliers peuvent être employés dans de nombreux domaines tels que l'élaboration de matériaux intelligents[48], la conversion d'énergie[49], en catalyse[50], ou encore pour l'élaboration de capteurs[51] et le stockage de données[52,53]. Pour cette dernière application, outre la faible taille et leur adaptabilité, le grand intérêt des switches est qu'ils peuvent exister sous plus de deux états, ce qui pourrait permettre le stockage d'une très grande quantité d'information.

La multistabilité d'architectures moléculaires peut être obtenue en mettant à profit les propriétés physico-chimiques des composés mis en jeu et notamment les propriétés rédox, optiques, magnétiques, chimiques, qui peuvent être utilisées de manière indépendante ou

combinée. A l'heure actuelle, de nombreuses molécules switches extrêmement fascinantes ont été développées et des systèmes encore inaccessibles récemment sont maintenant répertoriés dans la littérature[54,55]. Toutefois, ces molécules sont majoritairement étudiées en solution et le véritable défi dans ce domaine est maintenant de pouvoir les intégrer et les utiliser au sein de matériaux ou dispositifs et de pouvoir communiquer avec elles depuis le "monde macroscopique". Il apparaît donc nécessaire de transposer les molécules depuis les solutions homogènes, vers des matériaux tout en conservant leurs propriétés de commutation[56] (Schéma 10).

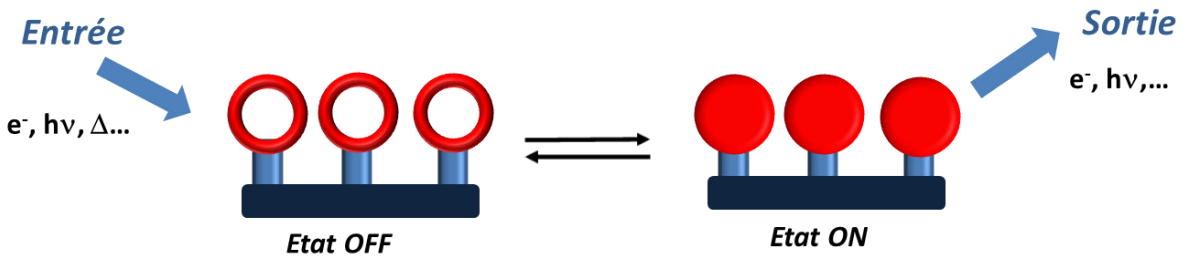


Schéma 10. Schéma de principe d'une monocouche commutable à deux états.

Pour cela, des stratégies prometteuses consistent à incorporer ces molécules au sein de matériaux polymères ou à générer des films minces de molécules sur des substrats solides. Ceci requiert généralement une fonctionnalisation spécifique des molécules par des groupements permettant leur fixation et/ou leur organisation contrôlée sur des matériaux solides. Différents types de dépôts sur surfaces sont maintenant couramment utilisés, parmi lesquels on pourra citer les films de Langmuir-Blodgett[57], l'adsorption de fonctions chimiques telles que des groupements thiol sur un substrat d'or menant à la formation d'une liaison soufre-or[58], ou encore la polymérisation contrôlée d'une molécule menant à la formation d'un polymère physisorbé sur un substrat[59,60].

Concernant le type de substrat solide, les surfaces métalliques conductrices sont souvent utilisées pour la préparation de couches sensibles (monocouches auto-assemblées ou multicouches). Néanmoins, il y a maintenant un intérêt croissant dans l'utilisation des matériaux semi-conducteurs qui peuvent être transparents à la lumière visible et permettent une écriture et/ou une lecture optique(s) facile(s).

Parmi les différentes couches commutables répertoriées dans la littérature, la plupart sont basées sur des molécules pouvant subir des réactions électro- ou photo-induites associées à des changements de leur conformation, de leur électroactivité, de leur mouillabilité, de leur absorption optique ou de leurs propriétés magnétiques. Toutefois, il apparaît que si des dérivés immobilisés font preuve d'un comportement similaire à celui qu'ils ont en solution,

dans certains cas, une perte des propriétés peut être observée et ce pour plusieurs raisons. En effet, la fixation des molécules sur la surface peut entraîner des effets néfastes dus à leur confinement et/ou à leur interaction avec le substrat. Dans le cas de stimulus optiques, le matériau servant de support peut également absorber l'irradiation lumineuse rendant impossible ou partielle la réaction d'isomérisation photoinduite[58,59]. Enfin, le fait de modifier la molécule par une fonction assurant son ancrage sur le substrat peut aussi être à l'origine d'une perte de ses propriétés[61,62]. Il apparaît donc que l'immobilisation des composés sur des supports solides nécessite un choix judicieux du substrat et de la méthode d'immobilisation. Nous décrivons dans les paragraphes suivants quelques exemples représentatifs de couches minces et dispositifs présentant des propriétés de commutation de type rédox, magnétiques, optiques, seules ou en association.

Lindsey et Bocian (compagnie Zettacore) ont montré qu'il était possible de stocker de l'information en utilisant les différents états rédox de complexes métalliques à base de ligands porphyriniques greffés sur des surfaces de silicium (Figure 3)[63]. Ces complexes supportent des températures de l'ordre de 150°C et montrent une stabilité très importante vis-à-vis du nombre de cycles d'écriture (oxydation-réduction). Toutefois, certains états d'oxydation du complexe ne montrent qu'une stabilité faible et retournent à leur état rédox le plus stable par des échanges d'électrons plus ou moins lents avec le substrat, ce qui est un frein à l'élaboration de mémoires non volatiles.

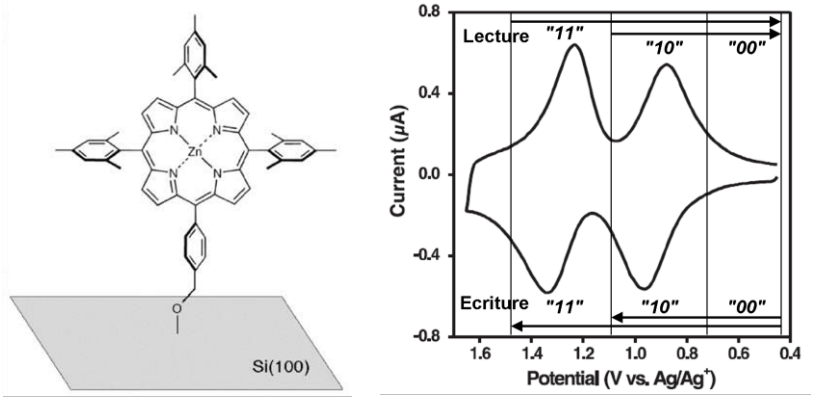


Figure 3. *Structure du complexe de porphyrine utilisé dans le cadre d'un stockage d'informations, et principe du stockage d'informations via les états ré*dox du complexe[63].

Selon un concept similaire, le groupe de Rovira a récemment présenté une surface modifiée par un radical organique de type polychlorotriphénylméthyle. Celui-ci a été fonctionnalisé par un groupement triéthoxysilane permettant son greffage sur une surface d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est une surface transparente et conductrice (Figure 4A)[64]. Ce film est

extrêmement robuste et peut être commuté réversiblement par voie rédox (écriture) entre le radical neutre, incolore, paramagnétique et fluorescent et l'anion correspondant qui est au contraire coloré, diamagnétique et non fluorescent. Trois types de lecture permettent donc de déterminer l'état du système provoqué par le transfert d'électrons. Le même groupe a également rapporté un système remarquable basé sur un dérivé du tétrathiafulvalène[65] (Figure 4B). Trois états rédox sont accessibles et la lecture de l'état peut être assurée par voies optique et magnétique.

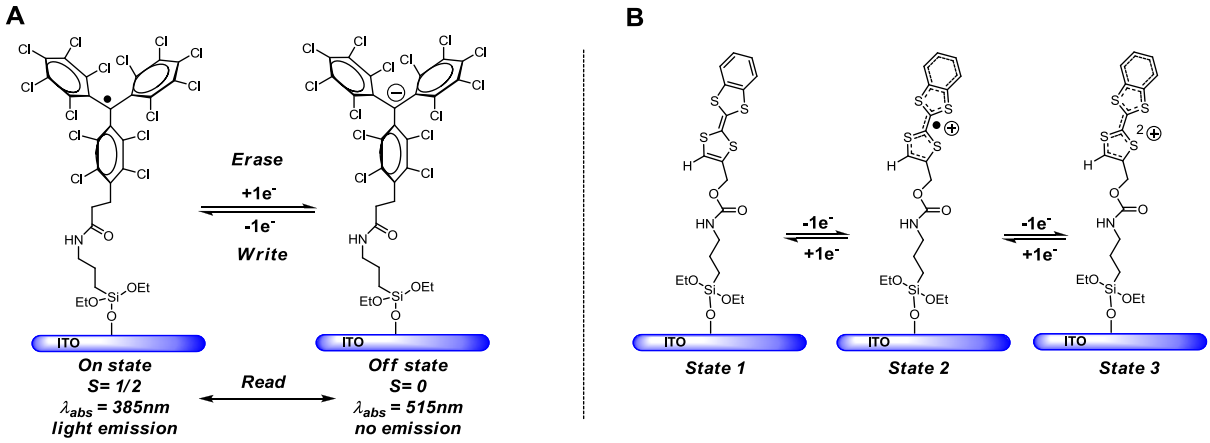


Figure 4. Représentation schématique de (A) un système bistable à partir d'une monocouche de radical polychlorotriphénylméthyle[64] et (B) un système à trois états mettant en jeu un dérivé tétrathiafulvalène[65]. Le processus d'écriture est électrochimique.

Comme nous l'avons vu précédemment au travers de quelques exemples, les systèmes photochromes sont très attrayants pour la conception de matériaux nouveaux ou de dispositifs électroniques[56]. En effet, leur contrôle est réalisé via l'utilisation de la lumière à différentes longueurs d'onde, dont l'intensité et l'énergie sont facilement ajustables et qui ne nécessite pas de connexion directe. Yeruda Hirshberg en 1956[66] a été le premier à suggérer l'emploi de composés photochromes pour l'électronique moléculaire. Par la suite, il a été démontré que des dérivés de spiropyranes, de fulgides, d'azobenzènes ou encore de diaryléthène peuvent être mis en œuvre dans des capteurs[67,68] et des dispositifs électroniques de type mémoire[69] ou transistors[70] ou encore pour la production de travail mécanique[71] basé sur les changements structurels des molécules sous l'action de stimulus.

Un exemple intéressant de dispositif bioélectronique fondé sur l'activation et la désactivation lumineuse de biomatériaux a été rapporté par Willner et coll.[72] Dans cette étude, une électrode modifiée par une monocouche de spiropyranes photoisomérisables permet de stimuler optiquement la communication électrique entre le cytochrome C et le matériau d'électrode. Le même groupe a ensuite décrit l'absorption et la libération optiquement contrôlées d'ions Cu^{2+}

et Ag^+ à partir d'une électrode d'or modifiée par une monocouche photoisomérisable d'un dérivé de dithiényléthène, selon le concept représenté sur la Figure 5[73].

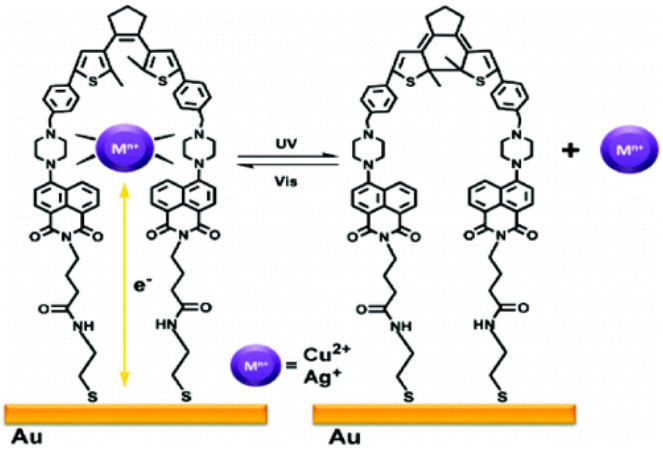


Figure 5. Piégeage et libération optiquement contrôlés d'ions métalliques à partir d'une surface modifiée par un dérivé photochrome dithiényléthène[73].

Récemment, Salle, Gindre et coll. ont conçu une nouvelle classe de polymères pour l'optique non linéaire à base de dérivés de coumarine pouvant être dimérisés de manière réversible par irradiation[74](Figure 6). Les deux états de ce matériau étant électroniquement et structurellement très différents permettent d'utiliser ce processus pour l'écriture, la lecture, l'effacement et la réécriture de données.

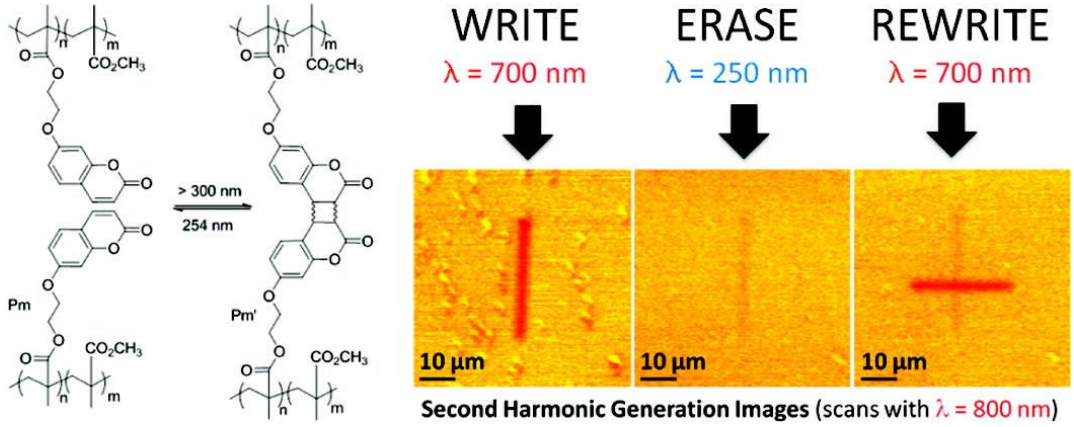


Figure 6. Films polymères commutables mettant en oeuvre une unité coumarine photodimérisable[74].

Un intérêt important des composés photochromes est que, en plus de leurs propriétés optiques, ils peuvent aussi présenter un comportement rédox intéressant qui dépend généralement de l'état du photochrome. Cette propriété permet ainsi de lire l'état du système par voie électrochimique[75], mais il est aussi possible d'utiliser conjointement les propriétés optique et rédox du photochrome pour réaliser des systèmes multistimulables[76]. Ainsi, les propriétés électrochimiques des isomères ouvert et fermé de photochromes dithiényléthènes ont des

caractéristiques fondamentalement différentes. Que ce soit en solution ou bien fixé sur une surface, l'isomère "ouvert" ne présente souvent qu'un seul système rédox irréversible centré entre +1,0 et +1,5 V/ECS, alors que l'isomère "fermé" présente généralement deux systèmes rédox réversibles et centrés sur des potentiels situés entre +0,3 et +0,6 V/ECS (Figure 7)[62,59,58]. Ce phénomène s'explique par la délocalisation électronique plus importante pour l'isomère fermé que pour la forme ouverte. Irie et al.[77,78] ont mis à profit cette différence de comportement : la photo-irradiation UV d'une électrode d'or fonctionnalisée par un dérivé dithienyléthène permet d'observer la réduction d'un accepteur d'électrons sacrificiel [$Fe(CN)_6^{3-}$] par l'isomère fermé, alors que cette réduction n'est pas observable après ouverture du photochrome. Le flux d'électrons provenant de l'électrode modifiée peut donc être modulé par photo-irradiation.

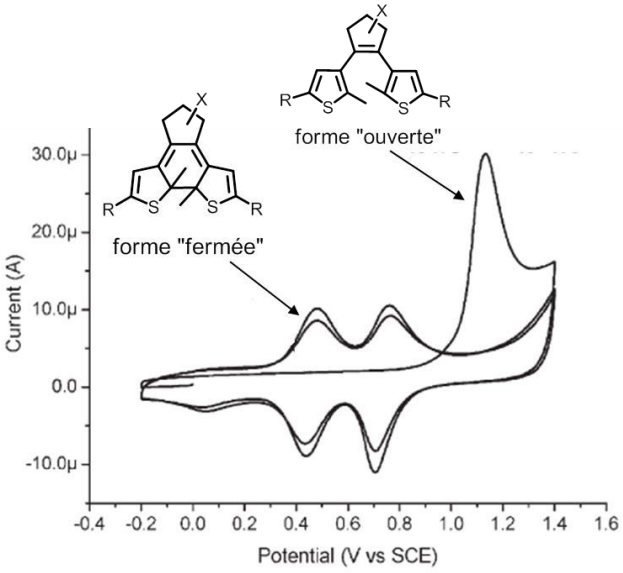


Figure 7. Propriétés électrochimiques des isomères ouverts et fermés de dithienyléthène[76].

Toujours à partir de dérivés dithiényléthènes, Feringa[62,58] et Willner[69] ont étudié le comportement de différentes monocouches photoisomérisables déposées sur un substrat d'or. Ils ont ainsi mis en évidence des phénomènes d'électrocyclisation du photochrome (Figure 8).

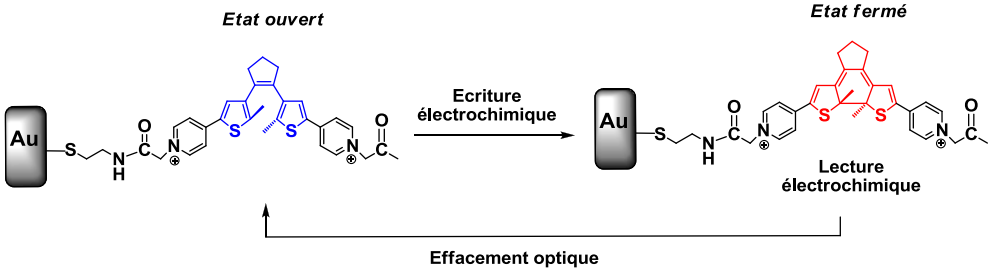


Figure 8. Ecriture, lecture et effacement de données à partir d'une monocouche de dérivé dithienyléthène[69].

L'outil électrochimique peut donc être utilisé pour lire, mais aussi pour écrire l'état du système.

Une stratégie supplémentaire pour l'élaboration de matériaux originaux consiste à combiner des unités photochromes à des complexes métalliques. En effet, ces derniers peuvent présenter des propriétés optiques[79], rédox[80] ou encore magnétiques[81] modulables et leur association à des unités photochromes[82,83,84] peut permettre la conception d'assemblages moléculaires multicommutables[85]. Ainsi, Rigaut et coll. ont récemment étudié le transport électronique au sein de dispositifs constitués de jonctions de type métal-molécule-métal à partir de deux complexes de ruthénium pontés de manière conjuguée par un motif photochrome dithiényléthène (Figure 9)[86]. Les nanogaps ont été préparés par lithographie et l'irradiation du dispositif dans le domaine du visible ou de l'UV, donnant clairement accès à deux états ON (forme fermée du photochrome) et OFF (forme ouverte du photochrome), de manière réversible. Dans cet exemple, la réversibilité du processus d'isomérisation est due à la présence des centres métalliques qui permettent de moduler finement le couplage électronique entre le fragment photochrome et les électrodes métalliques. Ce résultat corrobore clairement l'intérêt d'associer des complexes métalliques à des motifs commutables pour la conception de matériaux et dispositifs performants.

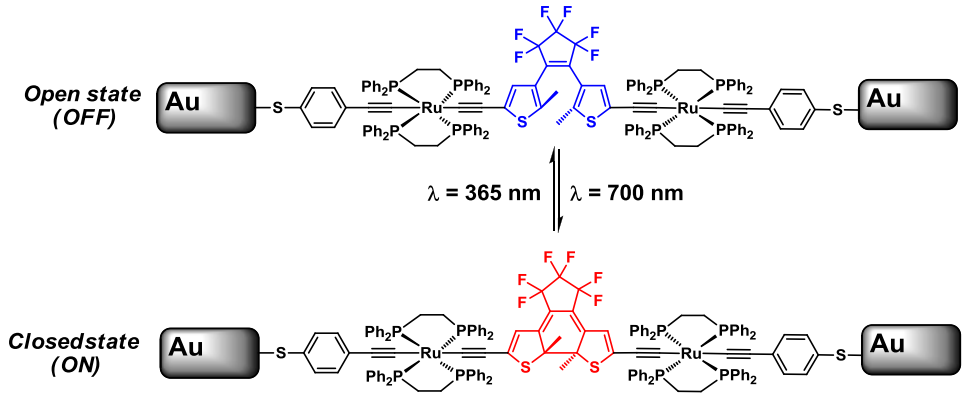


Figure 9. Photo-isomérisation réversible au sein d'une jonction moléculaire intégrant une unité photochrome associée à deux fragments métalliques[86].

4. Objectifs du travail de thèse

Comme exposé dans les exemples précédents, les interrupteurs moléculaires sont en pleine expansion car ils peuvent servir de composants actifs pour de très nombreuses applications. Pour cela, l'élaboration de composés multifonctionnels pouvant réagir à différents types de stimulus et notamment de type optique et rédox, est particulièrement recherchée. Toutefois, pour pouvoir utiliser leurs propriétés spécifiques, ces composés doivent aussi être mis en forme ou incorporés dans des matériaux solides ou des dispositifs, ce qui constitue

actuellement un réel défi. C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui sera basé sur l'utilisation du motif photochrome diméthyldihydropyrène. Ce dérivé, peu développé par rapport à d'autres composés photochromes beaucoup plus connus, présente en effet de nombreux atouts qui sont présentés au début du chapitre suivant. Nous exposons ensuite nos résultats concernant la préparation et l'étude en solution de dérivés originaux de diméthyldihydropyrène. Ce photochrome a été ensuite associé à des complexes métalliques en vue de la conception de films minces organisés sur des surfaces, ces films étant construits selon des méthodes d'auto-assemblages. Enfin nous exposons nos travaux dont le but est de tester les potentialités du motif diméthyldihydropyrène au sein d'un dispositif électronique permettant de réaliser des mesures de conductance sur une molécule unique.

5. Références bibliographiques du chapitre I

1. Caley, E. R. & Richards, J. F. C. Theophrastus on stones. (The Ohio State university Columbus, 1956).

2. Aepenius, A. *Histoire de l'Académie royale des sciences et des belles lettres de Berlin*. 105–121 (1756).

3. Curie, P. & Curie, J. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. Bulletin de la Société minérologique de France **3,** 90–93 (1880).

4. Curie, P. & Curie, J. in *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des* sciences (Bachelier & Gauthier-Villars) 1137–1140 (1881).

5. King, H. W. Piezoelectric Sorption Detector. Analytical Chemistry **4,** 1735–1739 (1964).

6. Vatansever, D., Siores, E. & Shah, T. Alternative Resources for Renewable Energy: Piezoelectric and Photovoltaic Smart Structures. (Intech, 2012).

7. Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y. & Purnawali, H. Shape memory materials. Materials Today **13,** 54–61 (2010).

8. Hartl, D. J. & Lagoudas, D. C. Aerospace applications of shape memory alloys. Journal of Aerospace Engineering **221,** 522–535 (2007).

9. Es-Souni, M. & Brandies, H. F. On the transformation behaviour, mechanical properties and biocompatibility of two niti-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7. Biomaterials **22,** 2153–2161 (2001).

10. Fatiha, B., Feninat, E., Laroche, G., Fiset, M. & Mantovani, D. Shape Memory Materials for Biomedical Applications. Advanced Engineering Materials **4,** 91–104 (2002).

11. Duerig, T., Pelton, A. & Stöckel, D. An overview of nitinol medical applications. Materials Science and Engineering A **273-275,** 149–160 (1999).

12. Heskins, M. & Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry **2,** 1441–1445 (1968).

13. Prime, K. L. & Whitesides, G. M. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. Science **253,** 1164–1167 (1991).

14. Langer, R. & Tirrell, D. A. Designing materials for biology and medicine. Nature **428,** 487–492 (2004).

15. Yamada, N., Okano, T., Sakai, H., Karikusa, F., Sawasaki, Y. & Sakurai, Y. Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells. Macromolecular Rapid Communications **11,** 571–576 (1990).

16. Ford, F. C., Suominen, I. & Glatz, C. E. Fusion tails for the recovery and purification of recombinant proteins. Protein Expression and Purification **2,** 95–107 (1991).

17. Wischerhoff, E., Uhlig, K., Lankenau, A., Börner, H. G., Laschewsky, A., Duschl, C. & Lutz, J. Controlled Cell Adhesion on PEG-Based Switchable Surfaces. Angewandte Chemie **47,** 5666–5668 (2008).

18. Payne, K. C., Jackson, C. D., Aizpurua, C. E., Rojas, O. J. & Hubbe, M. A. Oil Spills Abatement: Factors Affecting Oil Uptake by Cellulosic Fibers. Environmental Science&Technology **46,** 7725–7730 (2012).

19. Jin, M., Wang, J., Yao, X., Liao, M., Zhao, Y. & Jiang, L. Underwater Oil Capture by a Three-Dimensional Network Architectured Organosilane Surface. Advanced Materials **23,** 2861–2864 (2011).

20. Fadeev, A. Y. & Mccarthy, T. J. Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon. Langmuir **16,** 7268–7274 (2000).

21. Rosario, R., Gust, D., Dailey, J. W. & Picraux, S. T. Lotus Effect Amplifies Light-Induced Contact Angle Switching. Journal of Physical Chemistry B **108,** 12640–12642 (2004).

22. Ichimura, K., Oh, S. & Nakagawa, M. Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface. Science **288,** 1624–1626 (2000).

23. Rowley, N. M. & Mortimer, R. J. New electrochromic materials. Science Progress **85,** 243–262 (2002).

24. Rosseinsky, D. R. & Mortimer, R. J. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. Advanced Materials **13,** 783–793 (2001).

25. Granqvist, C. G. Electrochromic tungsten oxide: Review of progress 1993-1998. Solar Energy Materials & Solar Cells **60,** 201–262 (2000).

26. Azens, A. & Kullman, L. Electrochromism in oxide films based on lanthanides. Solar Energy Materials & Solar Cells **56,** 193–203 (1999).

27. Han, F. S., Higuchi, M. & Kurth, D. G. Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties. Journal of the American Chemical Society **130,** 2073–2081 (2008).

28. Cummins, D., Boschloo, G., Ryan, M., Corr, D. & Rao, S. N. Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured. Journal of Physical Chemistry B **104,** 11449–11459 (2000).

29. Grätzel, M. Ultrafast colour displays. Nature **409,** 575–576 (2001).

30. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. & Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. Displays **27,** 2–18 (2006).

31. Shi, P., Amb, C. M., Dyer, A. L. & Reynolds, J. R. Fast switching water processable electrochromic polymers. ACS applied materials & interfaces **4,** 6512–6521 (2012).

32. Jensen, J., Dam, H. F., Reynolds, J. R., Dyer, A. L. & Krebs, F. C. Manufacture and demonstration of organic photovoltaic-powered electrochromic displays using roll coating methods and printable electrolytes. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **50,** 536–545 (2012).

33. Sapp, S. a., Sotzing, G. a. & Reynolds, J. R. High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. Chemistry of Materials **10,** 2101–2108 (1998).

34. Sauvage, J., Collin, J., Chambron, J. & Guillerez, S. Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently- Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. Chemical Reviews **94,** 993–1019 (1994).

35. Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M. & Address, I. P. The response time of a surface thermometer employing encapsulated thermochromic liquid crystals. Journal of Physics E: Scientific Instrumentation **20,** 1195–1199 (1987).

36. Taylor, P. & Sage, I. Thermochromic liquid crystals. Liquid Crystals **38,** 37–41 (2011).

37. Chuard, T. & Deschenaux, R. Design, mesomorphic properties, and supramolecular organization of [60]fullerene-containing thermotropic liquid crystals. Journal of Materials Chemistry **2,** 1944–1951 (2002).

38. Yoon, D. Y. & Brucknert, S. Configurational Characteristics of Thermotropic Polymers Comprising Rigid Groups Connected by Polymethylene Spacers. Macromolecules **18,** 651–657 (1985).

39. Kiri, P., Hyett, G. & Binions, R. Solid state thermochromic materials. Advanced Materials Letters **1,** 86–105 (2010).

40. Seeboth, A., Ruhmann, R. & Mühling, O. Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control. Materials **3,** 5143–5168 (2010).

41. Smith, G. P. Photochromic Glasses: Properties and Applications. Journal of Materials Science **2,** 139–152 (1967).

42. Biteau, J., Lahlil, K., Boilot, J., Tsivgoulis, G. M., Lehn, J., Darracq, B., Marois, C. & Lévy, Y. Large and Stable Refractive Index Change in Photochromic Hybrid Materials. Chemistry of Materials **10,** 1945–1950 (1998).

43. Giordani, S. & Raymo, M. A Switch in a Cage with a Memory. Organic Letters **5,** 4941–4944 (2007).

44. Yang, H.-K., Evren Özçam, A., Efimenko, K. & Genzer, J. Photochromic materials with tunable color and mechanical flexibility. Soft Matter **7,** 3766–3774 (2011).

45. Ichimura, K., Seki, T., Hosokit, A. & Aoki, K. Reversible Change in Alignment Mode of Nematic Liquid Crystals Regulated Photochemically by "Command Surfaces" Modified with an Azobenzene Monolayer. Langmuir **4,** 1214–1216 (1988).

46. Ichimura, K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. Chemical reviews **100,** 1847–1874 (2000).

47. Yoshida, M. & Lahann, J. Smart Nanomaterials. ACS Nano **2,** 1101–1107 (2008).

48. Uchida, K., Izumi, N., Sukata, S., Kojima, Y., Nakamura, S. & Irie, M. Photoinduced reversible formation of microfibrils on a photochromic diarylethene microcrystalline surface. Angewandte Chemie **45,** 6470–6743 (2006).

49. Feringa, B. L. In control of motion: from molecular switches to molecular motors. Accounts of Chemical Research **34,** 504–513 (2001).

50. Niazov, T., Shlyahovsky, B. & Willner, I. Photoswitchable electrocatalysis and catalyzed chemiluminescence using photoisomerizable monolayer-functionalized surfaces and pt nanoparticles. Journal of the American Chemical Society **129,** 6374–6375 (2007).

51. Hennrich, G., Walther, W., Resch-Genger, U. & Sonnenschein, H. Cu(II)- and Hg(II)-induced modulation of the fluorescence behavior of a redox-active sensor molecule. Inorganic Chemistry **40,** 641–644 (2001).

52. Green, J. E., Choi, J. W., Boukai, A., Bunimovich, Y., Johnston-halperin, E., Deionno, E., Luo, Y., Sheriff, B. A., Xu, K., Shin, Y. S., Tseng, H., Stoddart, J. F. & Heath, J. R. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10E11 bits per square centimetre. Nature **445,** 414–417 (2007).

53. Terada, K., Kanaizuka, K., Iyer, V. M., Sannodo, M., Saito, S., Kobayashi, K. & Haga, M. Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode. Angewandte Chemie **123,** 6411–6415 (2011).

54. Feringa, B. L. & Browne, W. R. Molecular Switches. (Wiley-VCH, 2011).

55. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. Molecular Devices and Machines. (Wiley-VCH, 2008).

56. Russew, B. M. & Hecht, S. Photoswitches: From Molecules to Materials. Advanced Materials **22,** 3348–3360 (2010).

57. Lin, H., Xu, W. & Zhu, D. 1,2-Bis (3,5-dimethyl dithioene [3,2-b:2′,3′-d]thiophene -2-yl) perfluorocyclopentene: synthesis and photochromic reaction in solution and LB films. Journal of Materials Chemistry **20,** 884–890 (2010).

58. Browne, W. R., Kudernac, T., Katsonis, N., Areephong, J., Hjelm, J. & Feringa, B. L. Electro- and Photochemical Switching of Dithienylethene Self-Assembled Monolayers on Gold Electrodes. Journal of Physical Chemistry C **112,** 1183–1190 (2008).

59. Wesenhagen, P., Areephong, J., Fernandez Landaluce, T., Heureux, N., Katsonis, N., Hjelm, J., Rudolf, P., Browne, W. R. & Feringa, B. L. Photochromism and electrochemistry of a dithienylcyclopentene electroactive polymer. Langmuir **24,** 6334–6342 (2008).

60. Marsella, M. J., Wang, Z. & Mitchell, R. H. Backbone Photochromic Polymers Containing the Dimethyldihydropyrene Moiety: Toward Optoelectronic Switches. Organic Letters **2,** 2123–2124 (2000).

61. Kudernac, T., van der Molen, S. J., van Wees, B. J. & Feringa, B. L. Uni- and bi-directional light-induced switching of diarylethenes on gold nanoparticles. Chemical Communications 3597–3599 (2006).

62. Areephong, J., Browne, W. R., Katsonis, N. & Feringa, B. L. Photo- and electro-chromism of diarylethene modified ITO electrodes-towards molecular based read-write-erase information storage. Chemical Communications 3930–3932 (2006).

63. Yasseri, A. a, Syomin, D., Loewe, R. S., Laha, J. K., Lindsey, J. S., Zaera, F. & Bocian, D. F. Structural and electron-transfer characteristics of O-, S-, and Se-tethered porphyrin monolayers on Si(100). Journal of the American Chemical Society **126,** 15603–15612 (2004).

64. Mas-torrent, M., Lloveras, V., Arte, J. M., Gorostiza, P. & Veciana, J. A robust molecular platform for non-volatile memory devices with optical and magnetic responses. Nature Chemistry **3,** 359–364 (2011).

65. Simão, C., Mas-Torrent, M., Casado-Montenegro, J., Otón, F., Veciana, J. & Rovira, C. A three-state surface-confined molecular switch with multiple channel outputs. Journal of the American Chemical Society **133,** 13256–13259 (2011).

66. Hirshberg, Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. Journal of the American Chemical Society **78,** 2304–2312 (1956).

67. Xie, X., Mistlberger, G. & Bakker, E. Reversible photodynamic chloride-selective sensor based on photochromic spiropyran. Journal of the American Chemical Society **134,** 16929–16932 (2012).

68. Ren, J. & Tian, H. Thermally Stable Merocyanine Form of Photochromic Spiropyran with Aluminum Ion as a Reversible Photo-driven Sensor in Aqueous Solution. Sensors **7,** 3166–3178 (2007).

69. Baron, R., Onopriyenko, A., Katz, E., Lioubashevski, O. & Willner, I. An electrochemical/photochemical information processing system using a monolayer-functionalized electrode. Chemical Communications **2,** 2147–2149 (2006).

70. Pärs, M., Hofmann, C. C., Willinger, K., Bauer, P., Thelakkat, M. & Kçhler, J. An Organic Optical Transistor Operated under Ambient Conditions. Angewandte Chemie **50,** 11405–11408 (2011).

71. Hugel, T., Holland, N. B., Cattani, A., Moroder, L., Seitz, M. & Gaub, H. E. Single-Molecule Optomechanical Cycle. Science **296,** 1103–1106 (2002).

72. Lion-Dagan, M., Katz, E. & Willner, I. A bifunctional monolayer electrode consisting of 4-pyridyl sulfide and photoisomerizable spiropyran: photoswitchable electrical communication between the electrode and cytochrome C. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 2741–2742 (1994).

73. Zhang, J., Riskin, M., Tel-Vered, R., Tian, H. & Willner, I. Optically activated uptake and release of Cu2+ or Ag+ ions by or from a photoisomerizable monolayer-modified electrode. Langmuir **27,** 1380–1386 (2011).

74. Iliopoulos, K., Krupka, O., Gindre, D. & Sallé, M. Reversible two-photon optical data storage in coumarin-based copolymers. Journal of the American Chemical Society **132,** 14343–14345 (2010).

75. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Chen, Y., Wang, Y., Weerawarna, S. A., Dibble, P. W., Marsella, M. J., Almutairi, A. & Wang, Z. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes. Two and Three Way π-Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **125,** 2974–2988 (2003).

76. Browne, W. R., de Jong, J. J. D., Kudernac, T., Walko, M., Lucas, L. N., Uchida, K., van Esch, J. H. & Feringa, B. L. Oxidative electrochemical switching in dithienylcyclopentenes, Part 2: effect of substitution and asymmetry on the efficiency and direction of molecular switching and redox stability. Chemistry A European Journal **11,** 6430–6441 (2005).

77. Nakashima, N., Deguchi, Y., Nakanishi, T., Uchida, K. & Irie, M. Diarylethene Modified Electrode Device. Photoswitching of the Electron Transfer of a Diarylethene with Long Alkyl Chains Embedded in a Lipid Cast Film on an Electrode. Chemistry Letters 817–818 (1996).

78. Nakashima, N., Nakanishi, T., Nakatani, A., Deguchi, Y., Murakami, H., Sagara, T. & Irie, M. Photoswitching of a Vectorial Electron Transfer Reaction at a Diarylethene Modified Electrode. Chemistry Letters 591–592 (1997).

79. Burnworth, M., Tang, L., Kumpfer, J. R., Duncan, A. J., Beyer, F. L., Fiore, G. L., Rowan, S. J. & Weder, C. Optically healable supramolecular polymers. Nature **472,** 334–337 (2011).

80. Bernhard, S., Goldsmith, J. I., Takada, K. & Abrun, D. Iron (II) and Copper (I) Coordination Polymers: Electrochromic Materials with and without Chiroptical Properties. Inorganic Chemistry **42,** 4389–4393 (2003).

81. Hayami, S., Komatsu, Y., Shimizu, T., Kamihata, H. & Lee, Y. H. Spin-crossover in cobalt (II) compounds containing terpyridine and its derivatives. Coordination Chemistry Reviews **255,** 1981–1990 (2011).

82. Zhong, Y., Vila, N., Henderson, J. C. & Abruna, H. Dithienylcyclopentenes-Containing Transition Metal Bisterpyridine Complexes Directed toward Molecular Electronic Applications. Inorganic Chemistry **48,** 991–999 (2009).

83. Jukes, R. T. F., Adamo, V., Belser, P. & Cola, L. De. Electronic energy transfer in a dinuclear Ru / Os complex containing a photoresponsive dithienylethene derivative as bridging ligand. Coordination Chemistry Reviews **249,** 1327–1335 (2005).

84. Matsuda, K., Shinkai, Y. & Irie, M. Photochromism of Metal Complexes Composed of Diarylethene Ligands and ZnCl 2. Inorganic Chemistry **43,** 3774–3776 (2004).

85. Tang, H.-S., Zhu, N. & Yam, V. W.-W. Tetranuclear Macrocyclic Gold(I) Alkynyl Phosphine Complex Containing Azobenzene Functionalities: A Dual-Input Molecular Logic with Photoswitching Behavior Controllable via Silver(I) Coordination/Decoordination. Organometallics **26,** 22–25 (2007).

86. Meng, F., Hervault, Y.-M., Norel, L., Costuas, K., Van Dyck, C., Geskin, V., Cornil, J., Hng, H. H., Rigaut, S. & Chen, X. Photo-modulable molecular transport junctions based on organometallic molecular wires. Chemical Science **3,** 3113–3318 (2012).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de dérivés photochromes de type diméthyldihydropyrène porteurs de groupements pyridine

1. Introduction : les dérivés photochromes

Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes **A** et **B** induite dans une ou les deux directions par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, **A** et **B** possédant chacune un spectre d'absorbance différent (Schéma 11)[1].

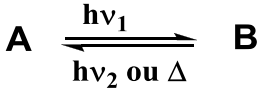


Schéma 11. Principe d'un système photochrome.

Un photochrome présente donc au minimum deux états **A** et **B**. Si l'espèce **A** peut être régénérée thermiquement et à l'obscurité à partir de **B**, le système est de type **T** (thermiquement réversible), dans le cas contraire il est de type **P** (photochimiquement réversible, cas le plus rare). Pour la majorité des photochromes, la forme thermodynamiquement la plus stable **A** est incolore ou très peu colorée (en général jaune pâle) et la forme **B** est colorée (c'est-à-dire λ_{max} de **B** > λ_{max} de **A**) : on parle alors de photochromisme positif. Le cas inverse, plus rare, est qualifié de photochromisme négatif (λ_{max} de **A** > λ_{max} de **B**).

Plusieurs familles de molécules organiques photochromes ont été abondamment étudiées[2,3]. Même si beaucoup de progrès ont été réalisés en vue de leur utilisation comme élément de base de matériaux intelligents, il reste encore de nombreux aspects à améliorer pour leur utilisation pratique : (i) idéalement les deux isomères doivent être thermiquement stables (au moins à l'échelle de temps du dispositif dans lequel ils sont implémentés), (ii) les composés doivent être résistants à la fatigue (capable de subir plusieurs cycles de commutation sans dégradation), (iii) la lecture de l'état de la molécule ne doit pas entraîner sa dégradation ni provoquer de changement d'état (iv) la photoconversion doit être très efficace (conversion proche de 100 % à chaque cycle d'irradiation), (v) la cinétique de conversion doit être élevée.
Les faiblesses les plus fréquentes des photochromes actuellement développés résident dans leur instabilité thermique ainsi que dans l'existence de réactions secondaires sous irradiation qui les rend fragiles à la fatigue. Les photochromes peuvent être classés en fonction du mécanisme d'isomérisation, les plus courants étant des réactions d'isomérisation cis/trans et d'electrocyclisation, mais on peut aussi trouver des transferts d'atomes ou de groupes d'atomes intramoléculaires, des transferts d'électrons ou encore des réactions péricycliques.

Parmi les grandes familles de photochromes, on distingue les spiropyranes[4,5], les fulgides[6,7], les composés azo[8,9], les alcènes[10] et les diaryléthènes[11]. Les photochromes les plus prometteurs semblent être les fulgides et les diaryléthènes. Ces derniers, principalement développés par Irie[12], sont aujourd'hui très largement utilisés puisqu'ils peuvent se révéler thermiquement irréversibles (type **P**) et sont aussi capables de subir plus de 10^4 cycles de coloration/décoloration, sans perte de photoactivité[12]. Ces dérivés peuvent également fonctionner à l'état solide[13], notamment cristallin[14,15,16], et peuvent être utilisés pour fournir un travail mécanique[17]. De ces deux familles qui semblent les plus prometteuses, nous nous sommes intéressés aux diaryléthènes, dont le premier photochrome qui a été étudié est le trans-stilbène.

En effet, le trans-stilbène est connu depuis longtemps pour conduire à la forme correspondante cis. Ce dernier se cyclise ensuite en dihydrophenantrène par photohydrolyse. Toutefois, en présence d'air, le phénanthrène est formé selon une réaction d'élimination (Schéma 12A)[18]. Afin d'éviter cette élimination irréversible, des groupements méthyle ont donc été incorporés à la place des atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction (Schéma 12B)[19]. Cependant, la réaction retour du 9,10-diméthyl-phénanthrène vers le cis-2,3-dimésityl-2-butène est très rapide thermiquement (quelques minutes à température ambiante), limitant l'application pratique de ce photochrome.

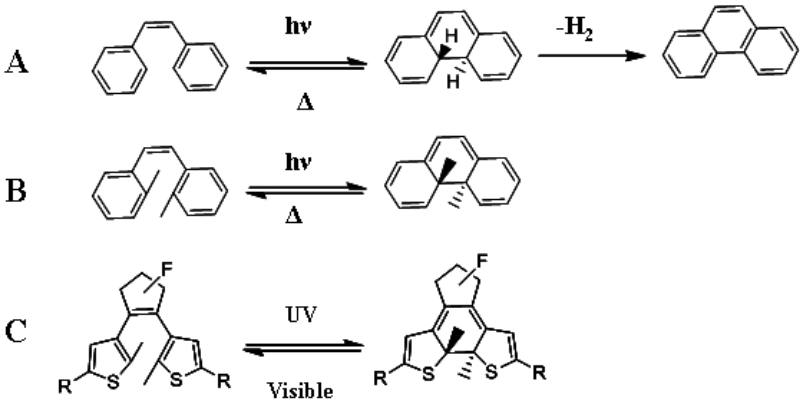


Schéma 12. A : Electrocyclisation du cis stilbène en dihydrophénanthrène suivi de la formation irréversible de phénanthrène. B : Electrocyclisation réversible du cis-2,3-dimésityl-2-butène. C : système photochrome de type dithiényléthène.

De nombreuses études furent ensuite menées afin d'améliorer ce système. En particulier, la substitution des noyaux benzéniques du cis-2,3-dimésityl-2-butène par des groupements porteurs d'hétéroatomes a conduit à des dérivés photochromes très efficaces. Le meilleur système a ainsi été obtenu par Irié[20] qui a introduit des groupements thiophène, permettant

une très nette amélioration des performances (rendement quantique, fatigue…). Depuis ce résultat remarquable, les composés photochromes de type dithiényléthènes (Schéma 12C) sont parmi les plus prometteurs.

2. Le système photochrome diméthyldihydropyrène / cyclophanediène

2.1. Description du système diméthyldihydropyrène / cyclophanediène

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une autre classe de photochromes diaryléthènes moins connue : le système diméthyldihydropyrène / cyclophanediène (couple DHP/CPD, Schéma 13). Le dérivé diméthyldihydropyrène, initialement préparé par Boekelheide au début des années 1960[21] et dont le comportement photochrome a ensuite été mis en évidence en 1965 par Blatmann[22] fut principalement exploité par le groupe de Reginald Mitchell[23].

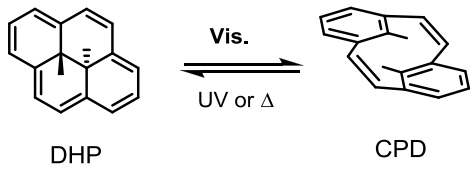


Schéma 13. Le système photochrome DHP/CPD.

Le motif DHP (trans-15,16-diméthyldihydropyrène, forme "fermée") possède une structure conjuguée rigide, plane et aromatique avec un système π à 14 électrons. Ce composé coloré contient deux groupements méthyle dits "internes" situés de part et d'autre du plan aromatique (forme "trans" DHP) et absorbe dans le domaine du visible entre 400 et 600 nm. Le motif DHP s'isomérise sous irradiation par de la lumière visible, pour conduire à la forme cyclophanediène (CPD, forme "ouverte") par l'ouverture d'une liaison C-C. Cette forme CPD contient deux cycles benzyliques liés par des ponts oléfiniques et il est important de noter que ces deux cycles ne sont pas coplanaires. L'isomère CPD est très légèrement jaune : le spectre UV/Visible de ce composé présente une bande d'absorption typique des noyaux benzyliques dans l'UV à 280 nm, $\varepsilon = 28000\ M^{-1}cm^{-1}$ dans le cyclohexane[24]. La réaction d'isomérisation retour de la forme CPD vers la forme DHP peut être réalisée par irradiation UV ou thermiquement et peut être décrite comme une électrocyclisation à 6 électrons π[22].

Même s'il est connu depuis longtemps, le couple DHP/CPD a été très peu étudié par rapport à d'autres photochromes et notamment les dithiényléthènes, et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la synthèse des dérivés du DHP est assez fastidieuse et nécessite de nombreuses étapes parfois avec de faibles rendements. Toutefois, de nouvelles stratégies de synthèse ont été développées, notamment par le groupe de Mitchell[25] et des dérivés de DHP sont aujourd'hui plus facilement accessibles (ce point sera développé dans les paragraphes suivants). D'autre part, les rendements quantiques de la réaction d'ouverture (DHP→CPD) sont malheureusement faibles (Φ = 0,015 à 466 nm avec Φ = nombre de molécules de DHP photoisomérisées par rapport au nombre de photons absorbés[22,26]) et bien inférieurs à ceux des dithiényléthènes[12]. La faible efficacité de ce processus s'explique par le chemin de désactivation préférentiel non-radiatif des états excités singulets. Au contraire, la réaction retour, de la forme CPD à la forme DHP par irradiation UV, est réalisée de façon assez efficace, avec un rendement quantique de l'ordre de 0,4[27].

Comme indiqué précédemment, la forme CPD peut se refermer thermiquement, (photochrome de type **T**), ce qui peut constituer un frein pour des applications. Ceci est dû au fait que la forme DHP est thermodynamiquement favorisée par rapport à la forme CPD qui possède une énergie plus haute de l'ordre de 3 kcal/mol. Les temps de vie moyens ($t_{1/2}$) à 20°C varient pour les dérivés CPD entre une heure et plusieurs jours selon la substitution[28]. Il est toutefois important de souligner que la forme thermodynamiquement stable étant la forme fermée et colorée DHP, ce système représente un rare exemple de photochrome négatif.

Les mécanismes d'isomérisation mis en jeu pour les dérivés DHP sont des processus très complexes qui ont été étudiés par des calculs ab-initio[29] et expérimentalement[30,27,31] par des techniques de photo-physiques comme la photolyse éclair. Selon la règle de Woodward-Hoffmann, dans le cas d'une réaction concertée, le processus thermique s'accompagne d'un mécanisme disrotatoire, tandis que la voie photochimique est réalisée selon un mécanisme conrotatoire. Cependant, dans le cas présent, un mécanisme disrotatoire devrait conduire au cis-15,16-diméthyldihydropyrène. Expérimentalement, le retour thermique conduit au dérivé trans de départ selon un mécanisme conrotatoire, ce qui contredit la règle de Woodward-Hoffman pour un mécanisme concerté (Schéma 14). Le mécanisme le plus probable, proposé par Mitchell et Bohne[27], puis Beapark et Robb[29], fait intervenir un intermédiaire bi-radicalaire, et des résultats expérimentaux ont permis de le confirmer[28].

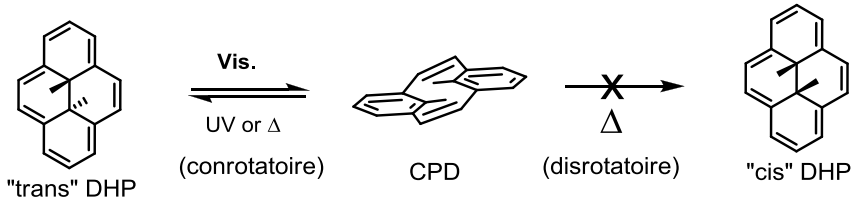


Schéma 14. Processus possibles autorisés par la règle de Woodward-Hoffmann. Fermeture conrotatoire photochimique, du cyclophanediène (CPD) au trans-diméthyldihydropyrène (DHP). Fermeture disrotatoire thermique, du cyclophanediène (CPD) au cis-diméthyldihydropyrène (énergétiquement défavorable).

2.2. Le DHP : une véritable plateforme moléculaire

Nous avons choisi d'étudier et de mettre en œuvre l'unité DHP pour la conception de matériaux et dispositifs photocommutables. Si ce photochrome présente des inconvénients par rapport à d'autres photochromes et notamment une synthèse longue, des rendements quantiques faibles et une instabilité thermique de la forme CPD, il a toutefois été moins étudié et mérite certainement d'être plus amplement exploité. En effet, des rendements d'ouverture et de fermeture quantitatifs peuvent être obtenus avec ce motif photochrome, ce qui reste assez rare. Surtout, le motif DHP peut être considéré comme une véritable plateforme moléculaire. En effet, comme représenté sur le Schéma 15, il est aujourd'hui possible d'obtenir des dérivés de DHP fonctionnalisés très variés de par le nombre et la position des substituants. Il est ainsi possible de substituer les différents groupements C-H du squelette carboné, mais il est également possible de remplacer les groupements méthyle internes.

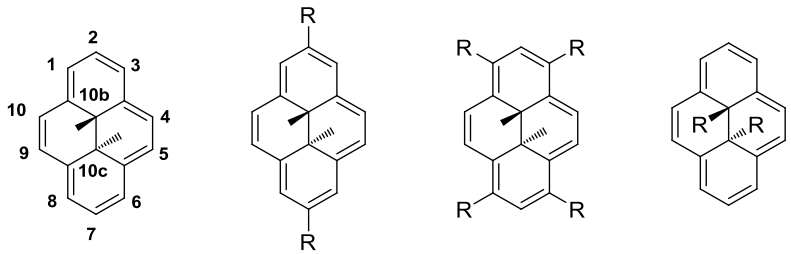


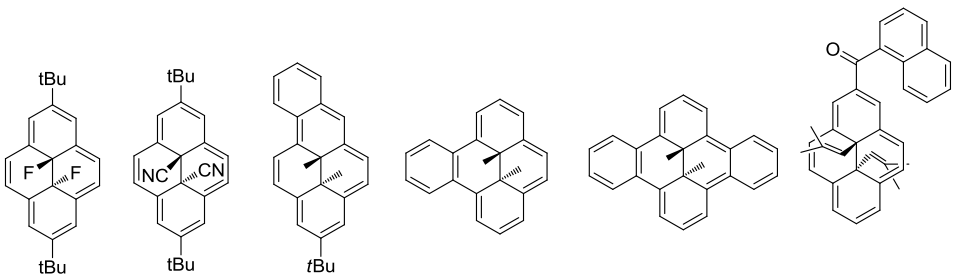
Schéma 15. Nomenclature du motif DHP et représentation des différentes possibilités de fonctionnalisation de cette unité photochrome.

La fonctionnalisation du cœur DHP va bien évidemment modifier les propriétés du cœur photochrome. Toutefois, il apparaît très difficile de prévoir la réactivité d'un dérivé en fonction du type de fonctionnalisation. Celle-ci peut jouer un rôle plus ou moins important sur la stabilité des formes DHP et CPD et sur la vitesse des réactions thermiques, mais aucune véritable corrélation n'a été trouvée[28]. Lors d'une substitution en position 2, il semble que

l'enthalpie des formes DHP soit plus faible que celle des formes CPD correspondantes d'environ 3 kcal/mol quelle que soit la nature des substituants, mais ceux-ci aurait une influence marquée sur la barrière d'activation (en général autour de 20 kcal/mol), donc sur les vitesses des réactions thermiques. Les substituants électroattracteurs auraient pour rôle d'accélérer la réaction de fermeture thermique, cependant, aucune corrélation n'a été trouvée avec le paramètre de Hammet.

Si la fonctionnalisation des positions 4,5,9 et/ou 10 a généralement un effet mineur et peu prévisible sur les propriétés du cœur DHP, il apparaît que le remplacement des groupements méthyle internes joue certainement le rôle le plus important, même si l'amplitude de l'effet reste difficile à anticiper. Il a ainsi été remarqué que l'utilisation de substituants volumineux (éthyle ou phényle par exemple) à la place des groupements méthyle internes favorise le retour thermique. Ceci a été attribué à l'encombrement stérique de ces groupements plus faible dans la forme DHP que la forme CPD. Toutefois, l'utilisation de groupements iso-butènyle induit de très bonnes propriétés photochromes[32]. D'autre part, le composé fluoré $DHPF_2$ (Schéma 16) ne possède plus de propriétés de photochromisme, tandis que le système $DHPCN_2$ a une fermeture thermique très lente ($t_{1/2}$>30 ans à 20°C) mais la forme DHP subit des réactions de dégradation par réarrangements sigmatropiques[28]. L'utilisation de groupements méthyle reste donc un bon choix.

La fusion de cycles benzéniques sur le cœur DHP a également une forte influence (Schéma 16). Ainsi, le dérivé [a]-benzoDHP est très difficile à ouvrir (moins de 4% d'ouverture), tandis que le [e]-benzoDHP2 est l'un des meilleurs systèmes répertoriés (ouverture très rapide et stabilité thermique élevée). Quant au dérivé dibenzoDHP[33], il est plus stable sous sa forme CPD, c'est un photochrome positif. A ce jour, le dérivé DHPNapht (Schéma 16), récemment décrit par Mitchell[32] représente le meilleur système avec un rendement d'ouverture Φ = 0,66 et une durée de demi-vie de l'état ouvert d'environ deux ans à 20°C.



$DHPF_2$ **$DHPCN_2$** **[a]-benzoDHP** **[e]-benzoDHP** **dibenzoDHP** **DHPNapht**

Schéma 16. Exemples de dérivés fonctionnalisés du DHP.

Si certains dérivés du DHP sont plus efficaces que d'autres en termes de photochromisme, il faut également s'intéresser à leur préparation. Celle-ci est logiquement plus ou moins délicate

selon le type de fonctionnalisation visée. Ainsi, des méthodes permettant la substitution des positions 1, 3, 6, 8, celle des positions 2 et 7 et aussi celle des groupements méthyle internes ont été développées. Cependant, les stratégies mises en œuvre consistent généralement à préfonctionnaliser les synthons qui serviront à préparer le cœur DHP et ces voies d'accès sont donc plus ou moins fastidieuses.

La méthode actuellement la plus performante et la plus universelle pour fonctionnaliser le cœur DHP consiste à mettre en œuvre le dérivé **1f** porteur de deux groupements tertio-butyle en positions 2 et 7 (2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène , Schéma 17). Même si le rendement quantique de l'isomérisation de **1f** (DHP) vers **1o** (CPD), de 0,0015[26] est quatre fois inférieur à celui de la réaction correspondante du trans-15,16-diméthyldihydropyrène vers sa forme CPD (0,006),[27] ce dérivé présente de nombreux avantages.

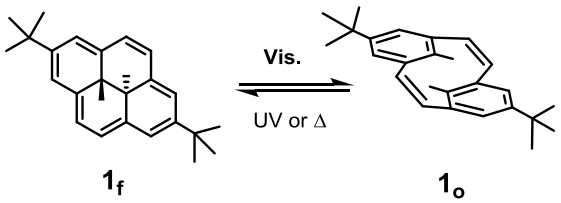


Schéma 17. Système **1f/1o**.

D'une part, l'introduction des groupements tertio-butyle permet d'éviter des problèmes de solubilité lors de plusieurs étapes de synthèse et le photochrome **1f** peut maintenant être préparé en six étapes, avec des rendements globaux de l'ordre de 20 %.[25] Ce composé est synthétisable à l'échelle du gramme au laboratoire, ce qui constitue une réelle avancée si l'on considère que le simple DHP ne pouvait être obtenu que péniblement à l'échelle de quelques dizaines de milligrammes.

Surtout, le composé **1f** permet une post fonctionnalisation sélective des positions 4, 5, 9 et 10, les positions 1, 3, 6 et 8 étant trop encombrées stériquement (Schéma 18).[34,35] Par exemple, comme représenté sur le Schéma 18, il est possible d'obtenir des dérivés mono- ou di-fonctionnalisés présentant un grand intérêt d'un point de vue chimique et aussi géométrique puisqu'ils peuvent être complètement linéaires ou coudés, et de différentes manières en fonction de la position relative des deux substituants. Ils représentent donc des composés de choix pour le développement d'assemblages supramoléculaires complexes.[36,37] C'est la raison pour laquelle, dans le cadre de cette thèse, nous avons retenu cette stratégie pour l'élaboration de nouveaux dérivés photochromes qui seront étudiés dans la suite de ce chapitre.

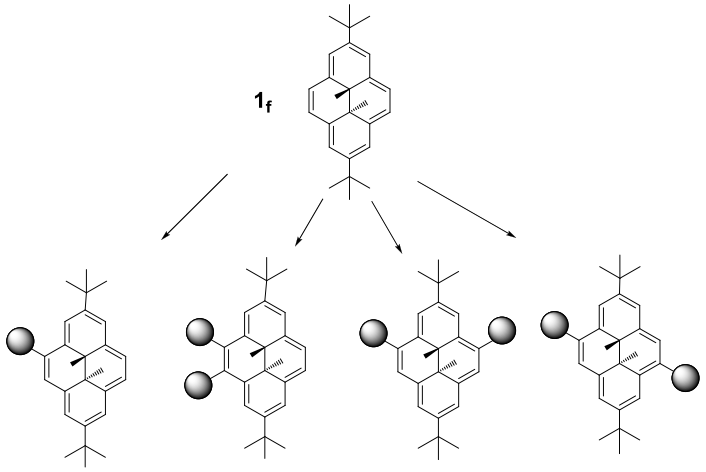


Schéma 18. Différents types de dérivés fonctionnalisés obtenus à partir de **1f**.

2.3. Synthèse du 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (1f)

Les premières tentatives de synthèse du trans-15,16-diméthyldihydropyrène ont été réalisées par alkylation du di-anion du pyrène. Cependant, ce schéma ne s'avère pas satisfaisant, puisque des mélanges complexes sont obtenus, le produit majoritaire étant le 4-méthyl-4,5-dihydropyrène[21]. Selon un schéma synthétique en 20 étapes et un rendement inférieur à 1%, Boekelheide et coll.[21] ont réussi en 1961 la première synthèse du trans-15,16-diméthyldihydropyrène. En dépit d'améliorations dans le chemin de synthèse[38,39,40], les rendements et le nombre d'étapes n'ont pas été significativement améliorés. De plus, la substitution ultérieure de la molécule, par exemple par bromation, par les techniques classiques est très peu sélective[41]. Comme indiqué précédemment, une façon plus simple d'aborder la synthèse des dérivés du DHP et leur fonctionnalisation consiste à considérer le 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (**1f**) dont la préparation s'avère plus simple et la substitution ultérieure aisément sélective[34,35].

Le schéma de synthèse de **1f** que nous avons utilisé est inspiré de celui décrit par Mitchell et coll.[42] (Schéma 19). La bromométhylation du produit commercial 4-tert-butyl-toluène conduit au dérivé di-bromé, 2,6-bis(bromométhyl)-4-tert-butyltoluène dont une partie est transformée en dérivé di-thiol (2,6-bis(mercaptométhyl)-4-tert-butyltoluène). Une étape de cyclisation est alors réalisée entre le 2,6-bis(bromométhyl)-4-tert-butyltoluène et le 2,6-bis(mercaptométhyl)-4-tert-butyltoluène dans des conditions de haute dilution et en milieu basique. Le di-thio-éther cyclique formé (5,15-di-tert-butyl-anti-9,18-diméthyl-2,11-dithia[3.3]métacyclophane) subit alors un réarrangement de Wittig en présence de n-butyl-

lithium et d'iodure de méthyle pour former un mélange d'isomères du 1,1-di-thiométhyl-5,13-di-tert-butyl-anti-8,16-diméthyl-[2.2]métacyclophane. Le mélange est ensuite méthylé par action de tétrafluoroborate de diméthoxycarbonium (réaction de Borch[43]) pour conduire à des sels de tétrafluoroborate de 1,1-di-thio-di-méthyl-5,13-di-t-butyl-anti-8,16-diméthyl-[2.2]métacyclophane. Le mélange subit une élimination de Hofmann pour donner **1o** (isomère "ouvert") qui par chauffage s'isomérise pour former le produit **1f** souhaité avec un rendement global de 20% minimum.

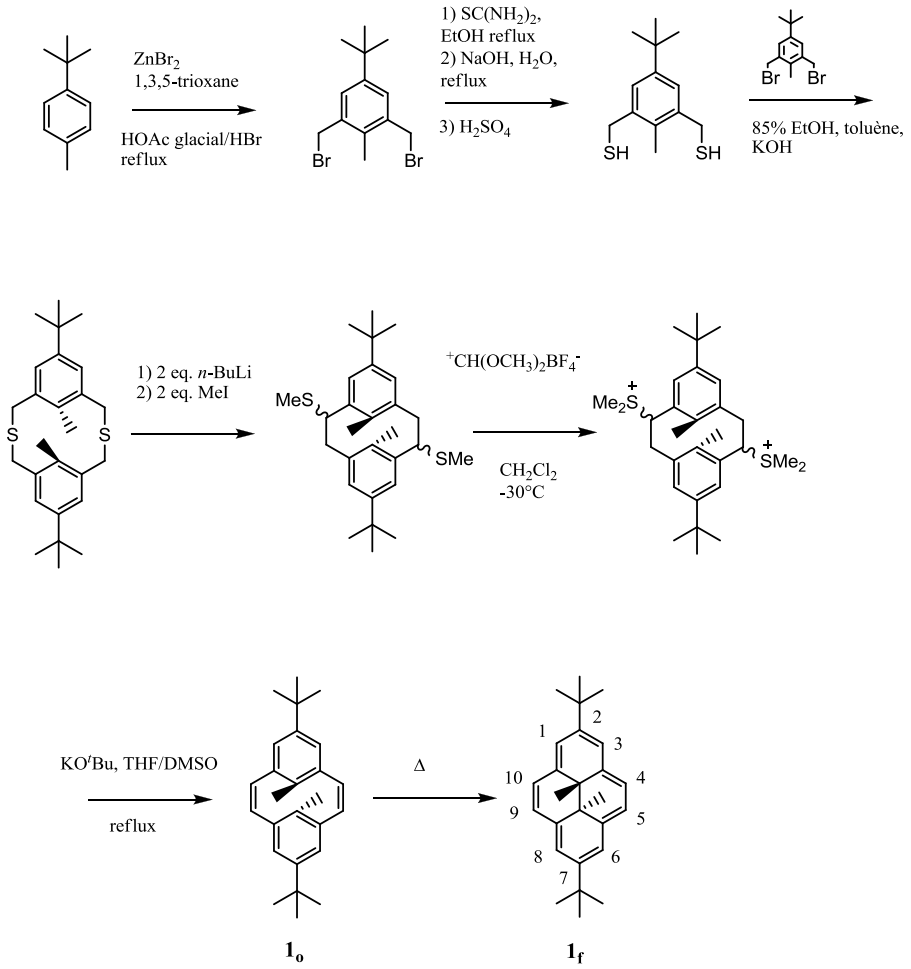


Schéma 19. Schéma de synthèse du 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c dihydropyrène **1f**[42].

2.4. Méthodes de caractérisations physico-chimiques des formes DHP et CPD

L'état du système et son interconversion peuvent être suivis par plusieurs méthodes analytiques. Les couleurs des deux isomères DHP et CPD étant différentes, une technique d'analyse de choix est donc la spectroscopie UV/Visible qui permet de définir l'état du système. A titre d'exemple, la Figure 10 représente les spectres UV/Visible des isomères **1f** et

1o. Cette technique simple permet également de suivre les processus d'isomérisation en temps réel, donnant des informations sur les rendements, la réversibilité, les cinétiques et les énergies mis en jeu.

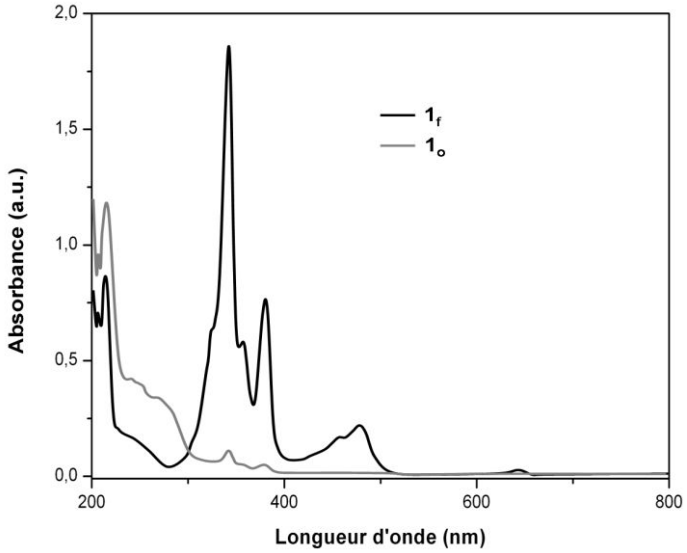


Figure 10. Spectre UV/Visible de **1f** et **1o** en milieu cyclohexane (l = 1 cm)[44].

L'autre technique de choix est la spectroscopie RMN ^{1}H, tous les signaux de résonance du cœur DHP étant significativement affectés par l'isomérisation. Ainsi, dans le cas du couple **1f/1o**, les pics de résonance des protons aromatiques et des groupements tert-butyle sont légèrement plus blindés dans **1o** qui est moins conjugué que **1f**. Toutefois, ce sont les pics de résonance des protons des méthyles internes qui subissent les changements les plus significatifs. En effet, dans la structure fermée ces protons sont situés dans le cône d'anisotropie et subissent l'influence du courant du cycle du système π aromatique à 14 électrons. Ils sont ainsi très fortement blindés et apparaissent sur le spectre de RMN dans une zone de déplacements très négatifs (δ = -4,04 ppm pour **1f** en milieu d8-dioxane[45]). En revanche, pour la forme CPD, ces méthyles sont environnés d'une plus faible densité électronique et les protons correspondant résonnent généralement dans la zone positive des déplacements chimiques (δ = 1,58 ppm pour **1o**[45]). En conséquence, au cours de l'irradiation dans le visible d'une solution de **1f**, le signal à -4,04 ppm disparait progressivement au profit d'un nouveau pic à 1,58 ppm (Figure 11). Cette technique permet donc de suivre les phénomènes de conversion et de pouvoir quantifier chacune des espèces présentes en solution.

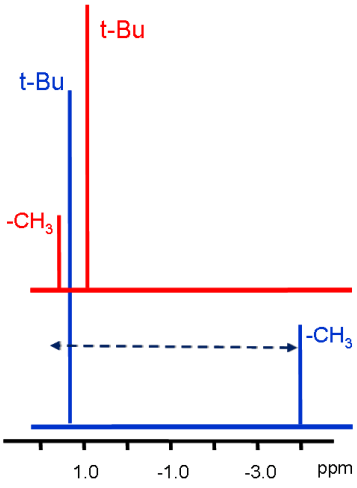


Figure 11. Signaux de RMN ^{1}H des protons méthyles internes et tert-butyles caractéristiques de la forme DHP (**1$_f$**) (bleu) et de la forme CPD (**1$_o$**) (rouge) en milieu d8-dioxane[45].

Les formes DHP et CPD présentent également des comportements rédox très différenciés. Aussi, la voltampérométrie cyclique permet aisément de suivre l'état du système. A titre d'exemple, les courbes de voltampérométrie cyclique des dérivés **1$_f$** et **1$_o$** en milieu électrolytique CH_3CN + 0,1 M de tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium sont données sur la Figure 12[46]. Les formes DHP présentent généralement deux vagues d'oxydation monoélectroniques à potentiels facilement accessibles. La première oxydation, réversible, correspond au couple $DHP^{\bullet+}$/DHP et le second système, irréversible, est attribué à l'oxydation de $DHP^{\bullet+}$ en DHP^{2+}. Cette dernière espèce est toutefois instable et subit des réactions chimiques à l'origine de l'irréversibilité du système. L'espèce CPD au contraire est caractérisée par une seule vague d'oxydation irréversible à potentiel relativement élevé et correspond au couple CPD^{2+}/CPD, l'espèce dicationique, instable, subissant des réactions chimiques couplées au transfert d'électron (ces réactions chimiques n'ont pas été identifiées).

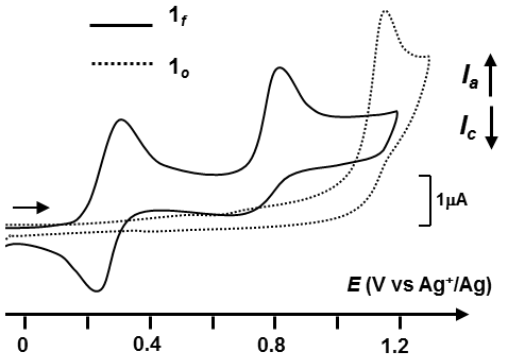
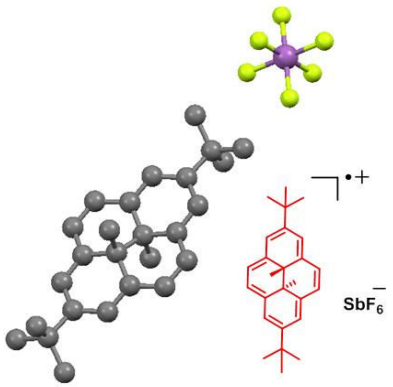


Figure 12. Voltammogrammes caractéristiques de **1$_f$** (trait plain) et **1$_o$** (trait pointillé) en milieu acétonitrile + 0,1 M de tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium ; V vs Ag^+/Ag 10^{-2}M ; électrode de travail en carbone vitreux ; vitesse de balayage = 100 mV s^{-1}.[46]

Il apparaît donc que le centre DHP peut s'isomériser optiquement et aussi s'oxyder réversiblement (oxydation à un électron), au moins à l'échelle de temps de la voltampérométrie cyclique. Afin d'évaluer la stabilité de l'espèce radicalaire $DHP^{\bullet+}$, une électrolyse exhaustive (oxydation à $1e^-$) a été récemment réalisée dans notre laboratoire, à partir d'une solution de **1f** dans l'acétonitrile. Ceci a permis de générer quantitativement le radical visé (**1f**$^{\bullet+}$), rouge et parfaitement stable. Le composé de départ **1f** a ensuite été régénéré quantitativement par réduction électrochimique du radical. Le composé **1f** a également été oxydé chimiquement par action d'un équivalent de $AgSbF_6$, en milieu CH_2Cl_2 et le radical a pu être isolé sous la forme de cristaux rouges parfaitement stables à l'air dont une structure cristallographique a pu être obtenue. Celle-ci est représentée sur la Figure 13. Il apparaît que la charge positive est certainement délocalisée sur l'ensemble de la structure. Ce résultat indique que le simple dérivé **1f** se comporte comme un véritable interrupteur moléculaire à trois états stables en jouant sur les stimulus optique et rédox (Schéma 20).

Figure 13. Structure cristallographique du composé radicalaire **1f**$^{\bullet+}SbF_6^-$. (Résultats non publiés)



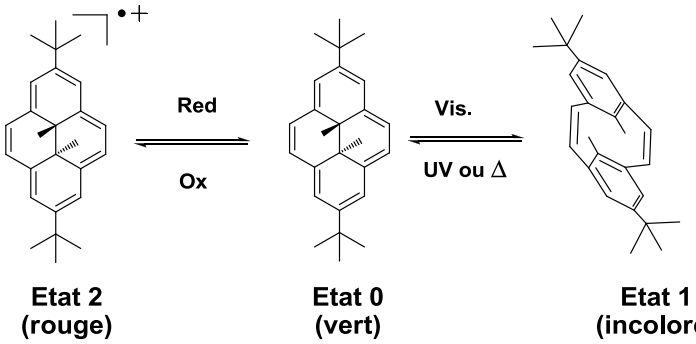


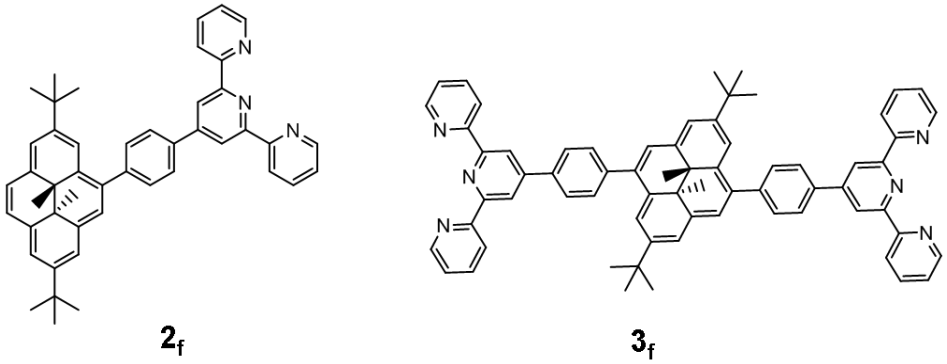
Schéma 20. Trois états facilement accessibles par des stimulus optique et rédox.

Le composé **1f** est donc tout à fait adapté en tant que brique élémentaire fonctionnelle pour la conception de systèmes plus élaborés, ce qui a constitué l'objectif de ce travail. Pour cela,

nous avons dans un premier temps choisi d'étudier des dérivés de diméthyldihydropyrènes contenant une ou plusieurs unités pyridine.

3. Synthèse et caractérisation de dérivés du diméthyldihydropyrène fonctionnalisés par des groupements pyridine

Comme indiqué en introduction de ce manuscrit, l'association de complexes métalliques et d'unités photochromes est une stratégie prometteuse pour la conception de systèmes moléculaires multifonctionnels et commutables. Par exemple, Nishihara a montré que, dans un assemblage constitué de deux groupements ferrocényle pontés par un motif DHP, la communication électronique entre les deux métallocènes pouvait être modulée en fonction de l'état de l'unité photochrome[47]. Par ailleurs, notre laboratoire a récemment étudié des dérivés de diméthyldihydropyrène porteurs d'une ou deux unités terpyridine[46]. Par exemple, les composés **2f** et **3f** représentés de la Figure 14 ont été mis en œuvre respectivement pour la préparation de complexes mono- et bi-métalliques de ruthénium. Le point important de cette étude est que le centre DHP conserve ses propriétés de photochromisme et qu'il n'y a pas d'effet délétère dû à la présence du complexe métallique (quenching par exemple).



2f **3f**

Figure 14. Composés photochromes étudiés précédemment au sein de notre laboratoire[46].

Dans la continuité de ce travail, notre objectif a été la synthèse et l'étude des deux dérivés **4f** et **5f** représentés sur la Figure 15, dans lesquels le centre DHP est porteur de un et deux groupements pyridine respectivement. L'unité pyridine est en effet particulièrement intéressante car ce groupement peut avoir des effets directs sur les propriétés photochromes du système et il possède également des propriétés acido-basiques[48]. La protonation des groupements pyridine devrait logiquement modifier les propriétés photochromes du cœur

DHP, comme cela a été observé pour des dérivés du dithiényléthène[49,50], ce qui peut donner accès à une méthode de stimulation supplémentaire. Le groupement pyridine est aussi une brique élémentaire de choix pour la construction d'assemblages plus complexes. En effet, c'est un bon complexant d'ions métalliques (Pt^{2+} ou Cu^{2+} par exemple[51]) et il peut aussi être quaternisé par une simple attaque électrophile, ce qui permet la préparation aisée de dérivés plus élaborés. Enfin, comme nous le verrons dans le chapitre IV, le dérivé **5f** est parfaitement adapté pour être intégré dans des dispositifs électroniques à molécules uniques.

Nous avons également étudié les composés $\mathbf{6f}^{+}$ à $\mathbf{9f}^{2+}$ (Figure 15) dans lesquels le groupement pyridine a été quaternisé soit par un simple groupement méthyle, soit par un groupement de type benzyle-terpyridine. Les composés $\mathbf{6f}^{+}$ et $\mathbf{7f}^{2+}$ ont été étudiés afin d'évaluer l'effet de la quaternisation sur les propriétés photochromes et les assemblages contenant des groupements terpyridine complexants ($\mathbf{8f}^{+}$, $\mathbf{9f}^{2+}$) ont été mis en œuvre (Chapitre III) pour l'élaboration de complexes métalliques. Notons que, à notre connaissance, un seul dérivé DHP associé un groupement pyridine n'a été décrit que très récemment[52] et les auteurs montrent que la complexation d'ions Cu^{2+} dépend de l'état du photochrome.

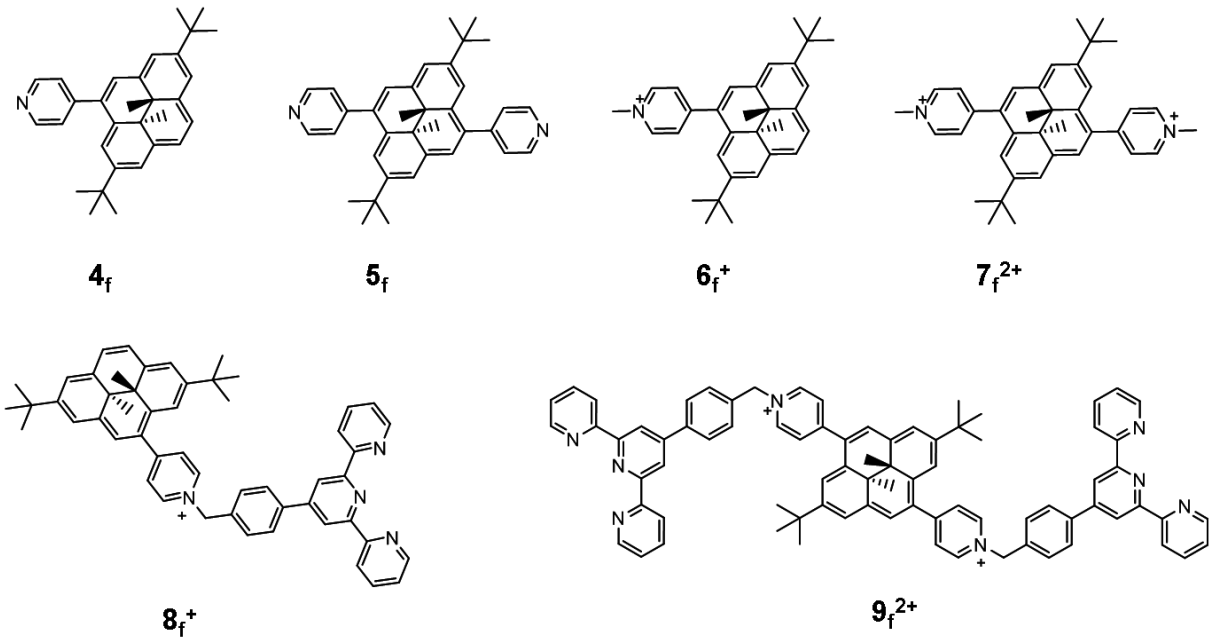


Figure 15. Composés visés dans cette étude.

Tous les composés visés dans cette étude ($\mathbf{4f}$-$\mathbf{9f}^{2+}$) ont été préparés à partir de **1f**. Les composés $\mathbf{4f}$-$\mathbf{7f}^{2+}$ ont été synthétisés, selon le schéma réactionnel représenté sur la Figure 16. **4f** et **5f** ont

été préparés selon une stratégie similaire à celle mise en place précédemment au sein de notre laboratoire pour la préparation des dérivés **2f** et **3f**, porteurs de motifs terpyridine[46]**.**

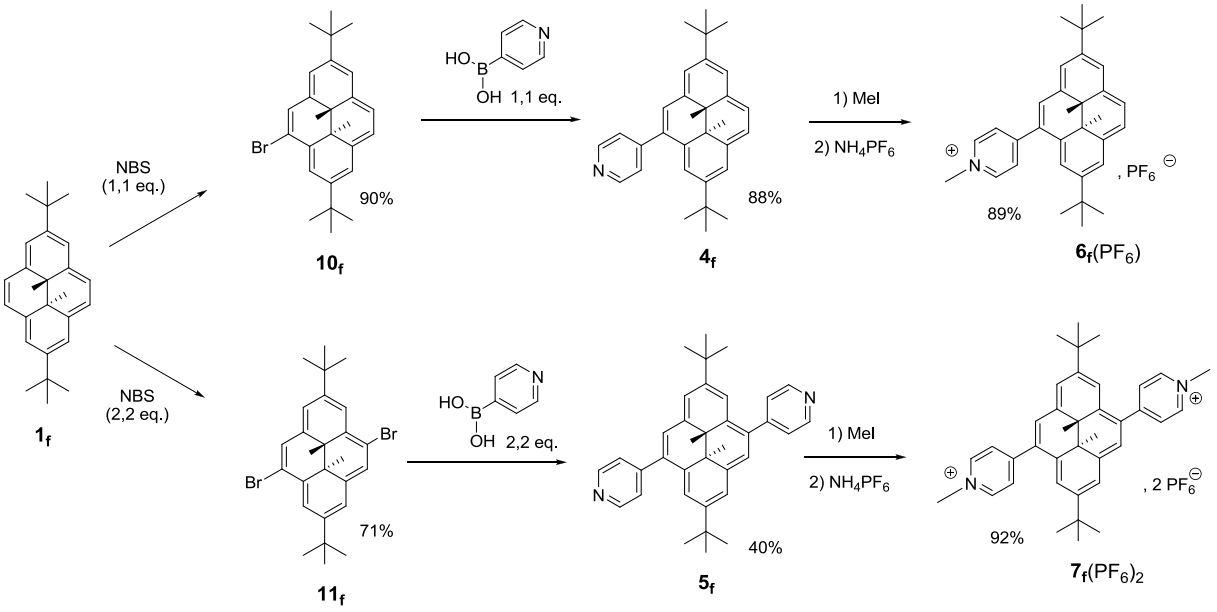


Figure 16. Schéma de synthèse des composés **4f**, **5f**, **6f**(PF_6), et **7f**(PF_6)$_2$.

Le dérivé **4f** est préparé en deux étapes, à partir du 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène **1f** (préalablement synthétisé au laboratoire) qui subit une première étape de bromation par action d'un équivalent de N-bromosuccinimide dans un mélange CH_2Cl_2/DMF ou CCl_4/DMF, selon une méthode développée par Mitchell[53]. Le dérivé bromé **10f** subit ensuite un couplage de Suzuki-Miyaura[54] par réaction avec 1,1 équivalent d'acide 4-(pyridyl)-boronique, dans le toluène à reflux en présence d'une base et du catalyseur tetrakis-triphénylphosphine-palladium, selon des conditions standards. Le composé **4f** est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice et obtenu sous forme de solide vert. L'action d'un excès d'iodure de méthyle sur le composé **4f**, permet l'obtention aisée du composé quaternisé **6f$^+$**, sous sa forme iodure. Ce dernier est finalement soumis à un échange d'anion par action de NH_4PF_6 dans le méthanol, conduisant au composé rouge **6f**(PF_6) qui est isolé par filtration.

Les composés disubstitués **5f** et **7f**$^{2+}$ ont été préparés selon un protocole opératoire analogue à celui utilisé pour les composés **4f** et **6f**$^+$ respectivement, mais à partir du dérivé dibromé **11f**, et en adaptant la stœchiométrie des réactifs mis en jeu. Il faut toutefois préciser que la première étape qui consiste en une dibromation du motif DHP conduit à l'obtention des isomères « cis », 4,10-dibromo, et « trans », 4,9-dibromo (**11f**). La proportion relative de ces deux isomères dans le brut de réaction dépend des conditions de réaction[25] (solvant, addition, température). La formation du composé « trans » désiré (**11f**) est favorisée par l'addition lente

(1h) de 2,2 équivalents de NBS à basse température (-60°C puis -40°C). Le composé **11f** est obtenu par recristallisation dans l'hexane, solvant dans lequel l'isomère « cis » est plus soluble que l'isomère « trans ».

Les dérivés $\mathbf{8_f}^+$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$ comportant des groupements terpyridine, ont été obtenus respectivement à partir de $\mathbf{4_f}$ et $\mathbf{5_f}$ par action d'un excès de 4'-(4-bromo-méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine, suivie d'un échange d'ions (Figure 17). La (4'-(4-bromo-méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine est préalablement issue de la bromation radicalaire de la 4'-(4-méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine par NBS en présence du catalyseur azobisisobutyronitrile (AIBN)[55].

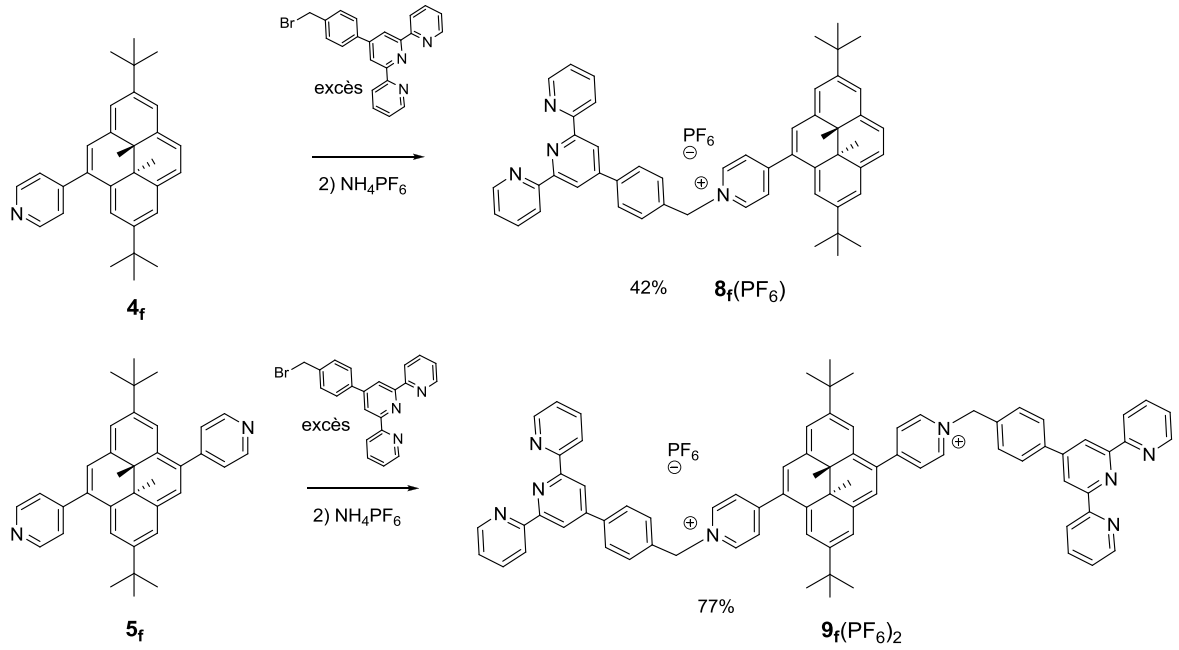


Figure 17. Synthèse des photochromes $\mathbf{8_f}^+$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$.

Tous les composés ont été caractérisés par spectroscopie de masse, analyse centésimale et RMN. La RMN ^{1}H est particulièrement utile pour distinguer les dérivés de DHP mono- et di-fonctionnalisés et aussi la position relative des substituants l'un par rapport à l'autre. En particulier, les composés disubstitués $\mathbf{5_f}$, $\mathbf{7_f}^{2+}$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$ ont un centre d'inversion : les deux groupements méthyle internes sont chimiquement équivalents et leurs protons apparaissent donc sous l'effet d'un seul pic très blindé intégrant pour six protons. En revanche, dans les dérivés $\mathbf{4_f}$, $\mathbf{6_f}^+$ et $\mathbf{8_f}^+$, les protons des groupements $-CH_3$ internes ne sont plus équivalents et apparaissent sous forme de deux singulets intégrant chacun pour trois protons.

Nous avons pu obtenir une structure cristallographique du dérivé $\mathbf{5_f}$. Celle-ci est représentée sur la Figure 18.

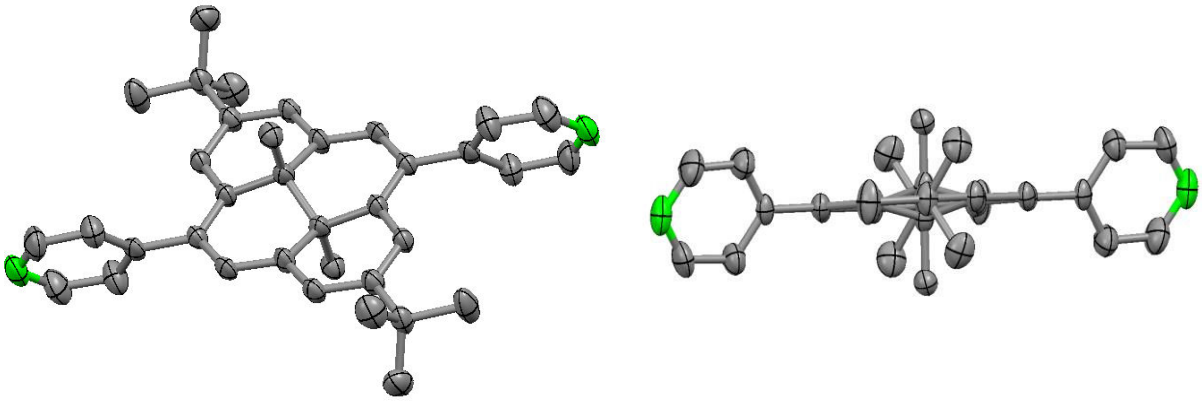


Figure 18. Structure cristallographique de **5f**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité *de 50% (atomes d'hydrogène non représentés pour des raisons de clarté)*.

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1. Comme attendu, les deux groupements méthyle sont parfaitement opposés et la partie aromatique du motif DHP est entièrement plane. Les deux groupements pyridine sont complètement coplanaires mais ne sont pas dans le même plan que celui du cœur photochrome, probablement pour des raisons d'encombrement stériques entre les groupements C-H de la pyridine en position méta de l'azote et le groupement C-H adjacent du cœur DHP. Les plans de l'unité DHP et des deux groupements pyridine sont au contraire très décalés avec un angle de 72,2°. Les deux atomes d'azote sont séparés de 1,36 nm.

4. Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des composés synthétisés

Les propriétés spectroscopique et électrochimique des composés synthétisés ont été étudiées en solution par spectroscopie d'absorption UV/Visible et d'émission ainsi que par voltampérométrie cyclique.

4.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV/Visible

Les spectres d'absorption UV/Visible des composés étudiés ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile. A titre d'exemple les composés monosubstitués sont représentés sur la Figure 19. Pour apprécier les différences entre les composés mono- et di-substitués, les spectres du **6f**(PF_6) et **7f**(PF_6)$_2$ sont représentés sur la Figure 20. Les longueurs d'onde des

maximum d'absorption et les coefficients d'extinction molaire associés sont reportés dans le Tableau 1, ainsi que ceux du 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (**1f**) et des motifs de substitution utilisés.

Le spectre d'absorption UV/Visible de **1f** présente quatre bandes principales d'absorption entre 350 nm et 700 nm, couvrant ainsi une grande partie du domaine du visible. Ces bandes caractéristiques des transitions π-π* sont dues à la présence de quatre états électroniques singulets propres à la famille des polyènes (ou chromophores aromatiques)[56]. Selon la méthode d'assignation de Platt et coll.[57], ces bandes d'absorption reflètent les transitions entre l'état fondamental et les deux niveaux de plus basse énergie des orbitales anti-liantes notées ^1L_b (λ = 641 nm) et ^1L_a (λ = 477 nm) et les deux autres niveaux de plus haute énergie dus aux orbitales liantes notées ^1B_b (λ = 379 nm) et ^1B_a (λ = 341 nm). Plus communément, ces niveaux d'énergie sont également notés S_1, S_2, S_3, S_4.

Par comparaison avec le spectre d'absorption UV/Visible de **1f**, ceux des dérivés synthétisés présentent des bandes d'absorption additionnelles caractéristiques des substituants choisis. On peut ainsi noter une bande d'absorption à 250 nm caractéristique de la transition π-π* du motif pyridine pour les dérivés **4f** et **5f** et deux bandes d'absorption à 276 nm et 256 nm propres au motif terpyridine pour **2f**, **3f**, **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$.
De plus, la substitution en position 4 du motif DHP par un groupement de type pyridine ou phényle-terpyridine induit un déplacement bathochrome des bandes d'absorption plus ou moins significatif, relatif à l'extension de la conjugaison apportée au sein de la molécule. Ce déplacement bathochrome, de 5 à 18 nm selon les bandes considérées, est encore plus prononcé pour les composés disubstitués en position 4 et 9.
La quaternisation de l'entité pyridine des composés **4f** et **5f** par un groupement méthyle ou phényle-terpyridine induit également un déplacement vers le rouge des maximums d'absorption attribué à l'effet des groupements, qui conduit à un abaissement d'énergie des états singulets mis en jeu.

Tableau 1. *Longueur d'onde des maxima d'absorption et coefficients d'extinction moléculaire* des composés **1f**, pyridine (**py**), 4'-(p-Tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**ttpy**), **2f**, **3f**, **4f**, **5f**, **6f**(PF_6), **7f**(PF_6)$_2$, **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$. (solvant = CH_3CN) Les mesures ont été enregistrées dans *l'acétonitrile.*

Composé	λ_{max}/nm ($\varepsilon_{max}/10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$)
Py [a]	256 (0,02)
ttpy [58]	306 (1,3), 278 (5,2), 252 (4,3)
1f [b]	641 (0,09), 477 (1,1), 379, (3,9), 341 (10,3)
2f	649 (0,08), 464 (0,65), 388 (3,3), 347 (4,48), 278 (5,9), 254 (2,7)
3f	658 (0,07), 476 (0,4), 396 (2,6), 347 (2,0), 280 (3,1), 253 (2,6)
4f	650 (0,1), 482 (0,8), 386 (3,9), 346 (6,5), 247 (1,0)
5f	656 (0,1), 489 (0,7), 395 (4,1), 353 (4,8), 246 (1,7)
6f(PF_6)	666 (0,2), 510 (0,7), 416 (2,4), 337 (5,2), 251 (1,3)
7f(PF_6)$_2$	680 (0,2), 528 (0,8), 421 (3,1), 332 (2,1), 259 (1,4)
8f(PF_6)	672 (0,1), 524 (0,5), 423 (1,6), 337 (3,3), 275 (2,9), 253 (3,3)
9f(PF_6)$_2$	686 (0,2), 537 (0,7), 427 (2,4), 322 (3,3), 276 (7,9), 252 (7,9)

[a] *Mesuré dans l'eau*[59]. [b] Mesuré dans le cyclohexane[44]

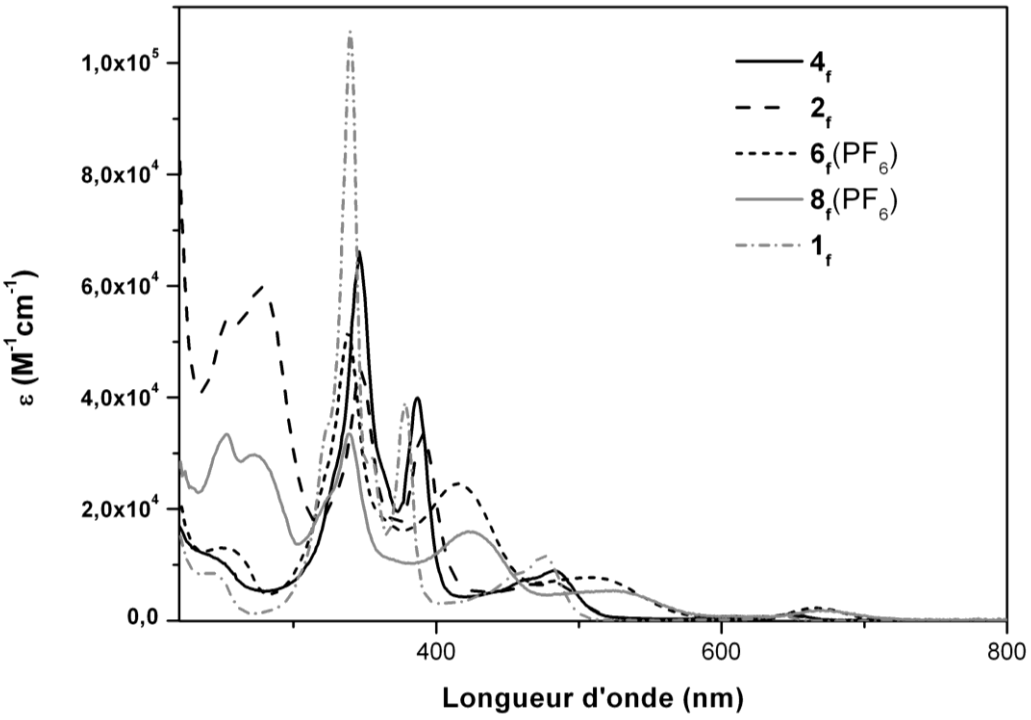


Figure 19. *Spectres d'absorbance UV/*Visible de solutions de **1f**, **2f**, **4f**, **6f**(PF_6) et **8f**(PF_6) dans *l'ac*étonit*rile (l = 1 cm, C ≈ 2.10*$^{-5}$M).

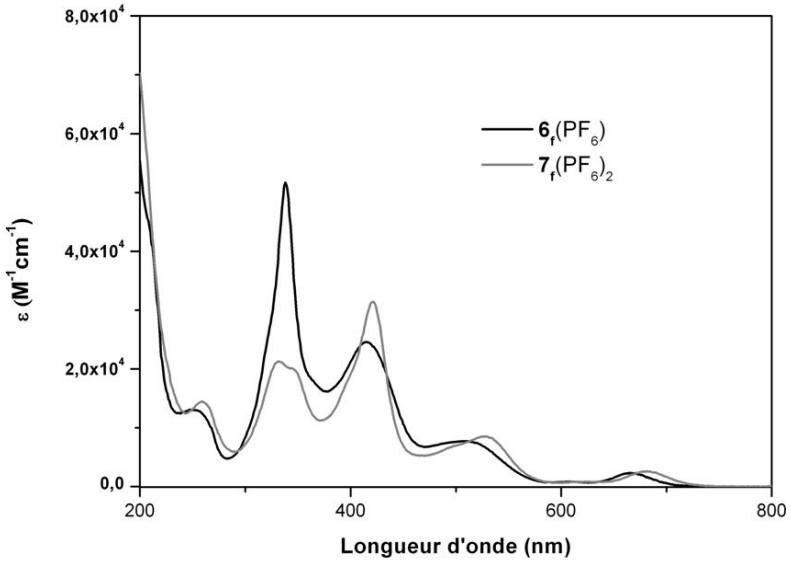


Figure 20. *Spectres d'absorbance* de $\mathbf{6_f}(PF_6)$ et $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ *dans l'acétonitrile (l = 1 cm, C* ≈ 2.10^{-5}).

4.2. Etude des propriétés photophysiques

Dans cette section nous nous sommes intéressés aux propriétés de fluorescence en solution des composés synthétisés. Les longueurs d'onde maximales d'émission et les rendements quantiques de fluorescence de tous les composés étudiés sont rassemblés dans le Tableau 2. La Figure 21 et la Figure 22 présentent les spectres d'émission en solution dans l'acétonitrile des dérivés $\mathbf{4_f}$ et $\mathbf{6_f}(PF_6)$ respectivement.

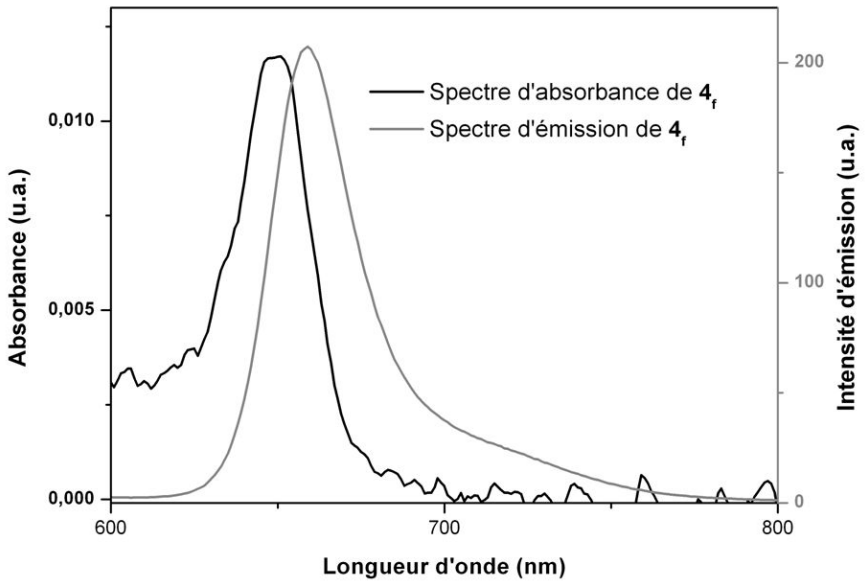


Figure 21. Trait noir *; Spectre d'absorption de* $\mathbf{4_f}$ *(l = 1 cm, C* ≈ 2.10^{-5}*) dans l'acétonitrile. Trait gris, spectre d'émission d'une solution de* $\mathbf{4_f}$ *dans l'acétonitrile, sous excitation à 436* nm à température ambiante.

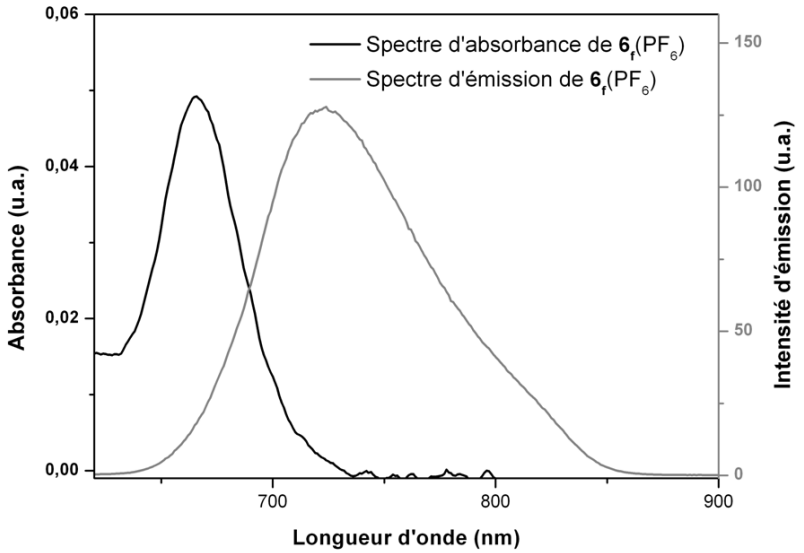


Figure 22. Trait noir *; Spectre d'absorption de* **6f**(PF_6) *(l = 1 cm, C ≈ 2.10*$^{-5}$) dans *l'acétonitrile. En gris, spectre d'émission d'une solution de* **6f**(PF_6) *dans l'acétonitrile (*λ_{ex} = 436 nm).

Tableau 2. *Longueur d'onde des maximums d'émission et rendements quantiques d'émission* des composés **1f**, **2f**, **3f** , **4f**, **5f**, **6f**(PF_6), **7f**(PF_6)$_2$, **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$ *dans l' acétonitrile.*

Composé	$\lambda_{ém}$ (nm) [a]	Φ_{fluo} [a]
1f	648	3.10^{-3}
2f [b]	649	3.10^{-3}
3f [b]	652	$3,0.10^{-3}$
4f	658	3.10^{-3}
5f	668	4.10^{-3}
6f(PF_6)	723	1.10^{-3}
7f(PF_6)$_2$	731	4.10^{-3}
8f(PF_6)	732	6.10^{-4}
9f(PF_6)$_2$	738	2.10^{-3}

[a] Mesuré dans l'acétonitrile non-dégazé sous excitation à 436 nm. Composé de référence $[Ru(bpy)_3]Cl_2$[60] (bpy = *2,2'*-bipyridine) (excité à 480 nm, solution aqueuse non-dégaz*é, Φ = 0,028)*. [b] Mesuré dans l'acétonitrile[46].

L'excitation dans le visible des dérivés du trans-diméthyldihydropyrène conduit à la formation d'un état excité singulet. Mitchell et coll.[27] ont montré par des études photophysiques de photolyse laser que cet état excité pouvait se désactiver selon trois voies possibles en dehors du chemin de désactivation préférentiel qui est la conversion interne (transition non-radiative, >95%[27]). Ces trois voies de désactivation sont : (a) l'isomérisation pour générer la forme CPD, (b) le croisement inter-système pour générer un état excité triplet

propre au CPD et (c) le processus d'émission d'un photon (fluorescence). En conséquence, les rendements quantiques de fluorescence de ce type de photochrome sont relativement faibles.
Le spectre d'émission du DHP se caractérise par une bande d'émission fine avec un déplacement de Stokes très faible, confirmant la nature singulet de l'état excité. Le faible déplacement entre la longueur d'onde d'émission et la longueur d'onde d'absorption de plus basse énergie s'explique par la similitude entre la géométrie du DHP dans son état excité et du DHP dans son état fondamental. Ceci indique également que très peu d'énergie est perdue par relaxation vibrationnelle (conversion interne) de l'état excité, avant l'émission d'un photon. La durée de vie de l'état excité est de l'ordre de 10 ns.

Les spectres d'émission obtenus pour les dérivés mono- ou di-substitués par un groupement pyridine ou phényle-terpyridine présentent qualitativement les mêmes caractéristiques que le spectre d'émission du DHP, avec une bande fine d'émission entre 649 et 668 nm et un déplacement de Stockes inférieur à 10 nm. L'extension de la conjugaison introduite par la substitution se traduit par un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde de la bande d'émission. Les rendements quantiques de fluorescence sont du même ordre de grandeur que pour $\mathbf{1_f}$, c'est-à-dire proche de 3.10^{-3}.

Concernant les dérivés quaternisés, leurs spectres d'émission présentent une bande large d'émission entre 723 et 738 nm et un déplacement de Stockes supérieur à 50 nm (Figure 22). Ce déplacement important indique que la quaternisation du groupement pyridine induit des mécanismes de retour à l'état fondamental différents et plus complexes de ceux observés dans le cas des composés non-quaternisés. Dans le cas des composés quaternisés monosubstitués ($\mathbf{6_f}(PF_6)$ et $\mathbf{8_f}(PF_6)$), ceci s'accompagné d'une diminution significative du rendement quantique d'émission. Une étude complémentaire des propriétés d'émission de ces composés à basse température devrait permettre de caractériser ce phénomène.

4.3. Caractérisation électrochimique

Si les propriétés photochromes des dérivés du trans-diméthyldihydropyrène ont été abondamment étudiées[27,61,62,29], la caractérisation électrochimique de ces composés a été moins souvent abordée[46,63,47]. La réponse électrochimique des composés synthétisés a été étudiée par voltammétrie cyclique en utilisant une électrode de travail en carbone et une

électrode de référence de type AgCl/Ag (solution aqueuse saturée en KCl). Les potentiels sont donnés par rapport au couple Ferrocènium/Ferrocène (Fc^+/Fc). Les données électrochimiques des composés **2f**, **3f** , **4f**, **5f**, **6f**(PF_6), **7f**(PF_6)$_2$, **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$ ainsi que celles des composés de référence, **1f**, hexafluorophosphate de 1,4-bis(pyridine-N-méthyl)-benzène (**Ph(py-Me)2**(PF_6)$_2$) et hexafluorophosphate de 1-N-méthyl-pyridinium (**Py-Me**(PF_6)), sont regroupées dans le Tableau 3. Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues voltammétriques a été déterminé par coulométrie ou par voltammétrie à l'électrode à disque tournant (RDE) en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible du même composé. L'irréversibilité des différents systèmes étudiés est liée à l'existence de réactions chimiques couplées au transfert d'électron conduisant à des composés que nous n'avons pas cherché à identifier.

Le comportement électrochimique de ces composés est caractérisé globalement par la superposition de la réponse électrochimique du cœur DHP, présentée dans la première partie de ce chapitre[46], et celle correspondant aux transferts d'électron centrés sur les substituants. Les courbes de voltammétrie des composés **4f** (Figure 23), **5f** substitués par un et deux groupements pyridine, présentent une vague cathodique réversible vers -2,2 V relative à des transferts d'un électron par unité pyridine et pour **4f** une vague anodique additionnelle irréversible à 0,7 V (ce système n'est pas observé pour **5f** dans la zone de potentiels explorés). La quaternisation des groupements pyridine conduisant aux composés **6f**(PF_6) et **7f**(PF_6)$_2$ s'accompagne d'un déplacement vers les potentiels positifs de l'ensemble des signaux du cœur du DHP en accord avec l'effet électroaccepteur du substituant (Figure 24). Les signaux centrés sur le groupement pyridinium sont très proches de ce qui est observé avec les composés de référence **Ph(py-Me)2**(PF_6)$_2$ et **Py-Me**(PF_6). Cependant, la première vague de réduction des composés monosubstitués est réversible, alors qu'elle est irréversible dans **Py-Me**(PF_6) en raison d'une réaction de dimérisation couplée au transfert d'électron[64,65]. Une stabilisation du radical électrogénéré par conjugaison, au moins partielle, dans le système π étendu est sans doute à l'origine de la réversibilité observée. Une évolution comparable est obtenue lorsque l'on passe des composés **2f** et **3f** aux composés **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$: dans la zone des potentiels accessibles, la première réduction de l'unité terpyridine est observée à -2,3 V dans **2f**, **3f** et -1,9 V dans **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$.

Si l'on considère les composés di-substitués, l'écart pic-à-pic des vagues voltammétriques relatives aux substituants est un indice de la communication électrochimique pouvant s'établir entre eux. Pour un composé à deux centres rédox chimiquement équivalents et en l'absence

de communication, cet écart pic-à-pic est de 57 mV, une augmentation de la communication s'accompagnant d'une augmentation de cet écart pouvant aller jusqu'à l'apparition de deux vagues distinctes. Parmi tous les composés étudiés, seule la vague bi-électronique centrée sur les groupements pyridinium de $\mathbf{9_f}(PF_6)_2$ présente une valeur inhabituelle de 54 mV alors qu'il est voisin de 150 mV pour $\mathbf{Ph(py\text{-}Me)_2}(PF_6)_2$ ou pour des dithiényléthène substitués par deux groupements pyridinium[66]. Dans $\mathbf{Ph(py\text{-}Me)_2}(PF_6)_2$, le premier transfert d'électron rend le second plus difficile tandis que la valeur de 54 mV signe l'existence d'une réaction couplée au transfert qui facilite le second transfert sur le deuxième pyridinium. Cette réaction chimique couplée est à ce jour indeterminé.

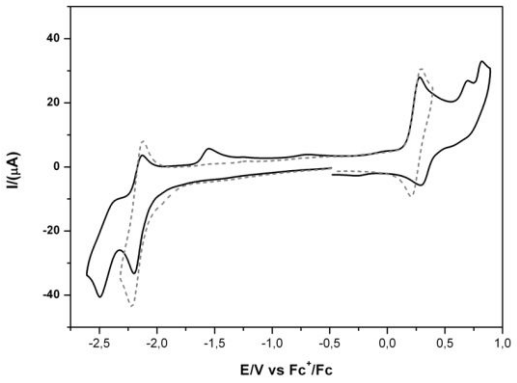


Figure 23. Courbes de voltammétrie de $\mathbf{4_f}$, 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M. Electrode de travail : carbone vitreux (Ø = 3 mm) ; V vs Fc^+/Fc ; v = 0,1 Vs^{-1}.

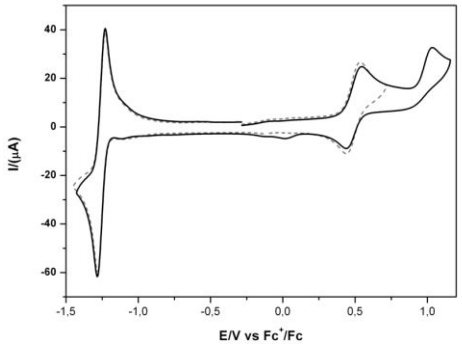


Figure 24. Courbes de voltammétrie de $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$, 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M. Electrode de travail : carbone vitreux (Ø = 3 mm) ; V vs Fc^+/Fc ; v = 0,1 Vs^{-1}.

Par ailleurs, si on compare la différence de potentiel entre la première oxydation et la première réduction des composés étudiés, celle-ci est plus faible dans les composés quaternisés, environ 1,6 V contre 2,5 V dans les composés non-quaternisés, en lien avec une différence d'énergie plus faible entre les orbitales HOMO et LUMO. Ce résultat confirme l'observation par spectroscopie UV/Visible pour laquelle les composés quaternisés présentent des bandes d'absorption moins énergétiques.

Tableau 3. Données électrochimiques[a] des composés synthétisés : **4_f**, **5_f**, **6_f**[46], **7_f**[46], **8_f**(PF_6), **9_f**(PF_6)$_2$, **11_f**(PF_6) et **12_f**(PF_6)$_2$ et des composés de référence **1_f,** hexafluorophosphate de 1,4-bis(pyridine-N-méthyl)-benzène (**Ph(py-Me)$_2$**(PF_6)$_2$) et hexafluorophosphate de 1-N-méthyl-pyridinium (**Py-Me**(PF_6))

Composé	Red2	Red1	Ox1	Ox2	Ox3
1_f[b]	[f]	-2,35 (70)	0,19 (70)	0,77 (ir)	[f]
2_f[b]	[f]	-2,35 (120)	0,25 (70)	0,75 (ir)	[f]
3_f[b]	[f]	-2,4 (ir)	0,24 (70)	0,76 (ir)	[f]
4_f[c]	-2,5 (ir)	-2,12 (80)	0,25 (80)	0,70 (ir)	0,82 (ir)
5_f[d]	-2,45 (ir)	-2,25 (110)	0,21 (100)	0,61 (ir)	[f]
6_f(PF_6)[d]	-1,98 (ir)	-1,36 (70)	0,33 (76)	0,82 (ir)	[f]
7_f(PF_6)$_2$[d]	-2,61 (ir)	-1,07 (54)	0,48 (100)	1,1 (ir)	[f]
8_f(PF_6)[d]	-1,82 (80)	-1,30 (63)	0,34 (69)	0,85 (ir)	1,17 (ir)
9_f(PF_6)$_2$[d]	[f]	-1,14 (90)	0,48 (70)	0,96 (ir)	[f]
Ph(py-Me)$_2$ 2(PF_6)[d]	[f]	-1,1 (150)	[f]	[f]	[f]
Py-Me(PF_6)[e]	[f]	-1,73 (ir)	[f]	[f]	[f]

[a] V vs Fc^+/Fc ; $E_{1/2}$ = [E_{pa}+E_{pc}]/2 en volts. Entre parenthèses *: ΔE = E_{pa}-E_{pc}* mV ; ir = irréversible. [b] 1 mM, CH_3CN + $TBABF_4$ 0,1 M ; Electrode de travail : carbone vitreux ; v = 0,1 Vs^{-1}. [46]. [c] 1 mM, CH_2Cl_2 + TBAP 0,1 M ; WE : carbone vitreux ; v = 0,1 Vs^{-1}. [d] Conditions de la Figure 23. [e] CH_3CN + $TBAPF_6$ 0,1 M ; Electrode de travail : platine ; v = 0,5 Vs^{-1}. [64]. [f] Non observé

5. Photo-isomérisation de la forme DHP vers la forme CPD

5.1 Suivi du processus de photo-isomérisation par spectroscopie d'absorption UV/Visible et d'émission

La spectroscopie d'absorption UV/Visible et d'émission ont été utilisées pour suivre le processus de photo-isomérisation permettant de passer de la forme fermée DHP à la forme ouverte correspondante CPD. Au cours de l'irradiation dans le visible d'une solution de **1f** dans le cyclohexane, les bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée DHP à 641 nm, 477 nm, 379 nm et à 341 nm disparaissent progressivement au profit de l'apparition d'une bande large à 250 nm ($\varepsilon = 0{,}25\ 10^5 M^{-1}cm^{-1}$)[44] caractéristique de la forme ouverte CPD. Parallèlement, la perte progressive de la fluorescence à 648 nm est observée.

Un comportement similaire a été observé pour tous les dérivés synthétisés. La Figure 25 et la Figure 26 présentent l'évolution du spectre d'absorption UV/Visible d'une solution de **4f** et **6f**(PF_6) respectivement au cours de l'irradiation dans le visible ($\lambda > 490$ nm).

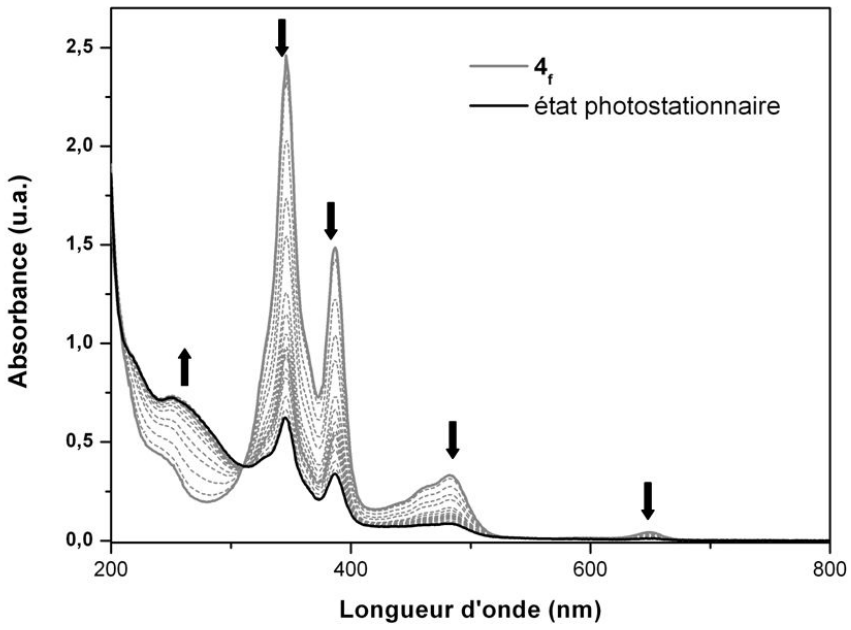


Figure 25. *Evolution du spectre d'absorption* UV/Visible *d'une solution* de **4f** (gris) de concentration $3{,}72.10^{-5}$ M *dans l'acétonitrile sous irradiation dans le visible* ($\lambda > 490$ nm, 500W, 0°C). Spectres enregistrés toutes les 20 minutes (temps *total d'irradiation 4 heures*) (l = 1 cm).

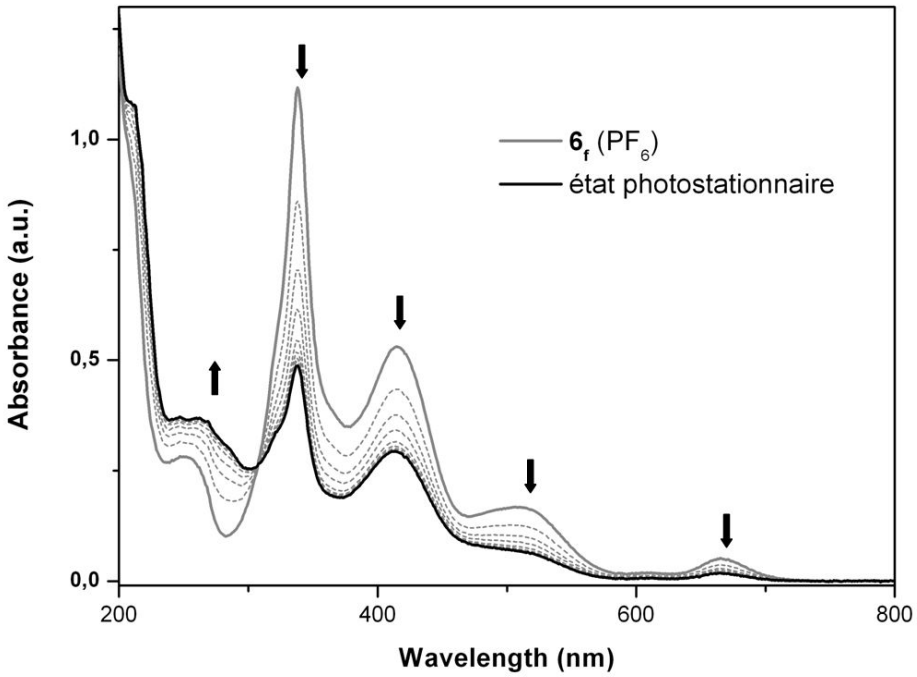


Figure 26. *Evolution du spectre d'absorption* UV/Visible *d'une solution* de **6f**(PF_6) (gris) de concentration 2,15.10^{-5} M *dans l'acétonitrile* sous *irradiation dans le visible (λ > 490 nm,* 300W, 0°C). Spectres enregistrés toutes les 10 secondes *(temps total d'irradiation 90* secondes) (l = 1 cm).

Dans les deux cas, la présence d'un point isosbestique vers 310 nm suggère la transformation simple d'un isomère à l'autre. On remarque toutefois que le processus d'isomérisation n'est pas total et que la composition de l'état photostationnaire atteint dépend de la substitution choisie. Le pourcentage de forme fermée restant peut être estimé à 20% et 35% pour les composés étudiés, **4f** et **6f**(PF_6) respectivement. Cette estimation a pu être réalisée en mesurant l'absorbance résiduelle de la transition de plus basse énergie vers 660 nm et en considérant que la forme ouverte n'absorbe pas à cette longueur d'onde[31].

Le résultat le plus important est que le temps d'irradiation nécessaire pour arriver au taux maximum d'isomérisation (état photostationnaire), est de l'ordre de quelques minutes voire quelques secondes pour les composés quaternisés alors qu'il est de plusieurs heures pour les composés non quaternisés. Ce résultat indique de manière qualitative que le rendement quantique d'isomérisation des dérivés quaternisés est nettement plus élevé que celui des dérivés non quaternisés.

Les longueurs d'onde d'absorption maximale, ainsi que leurs rendements quantiques d'isomérisation sont reportées dans le Tableau 4. Les dérivés sous leur forme ouverte

présentent une signature spectrale proche constituée dans la région de l'UV par les bandes caractéristiques de transitions π-π* du CPD à 250 nm et des motifs de substitution. Ces transitions aux alentours de 250 nm sont typiques des systèmes benzéniques substitués qui conduisent à la formation d'états excités partiellement interdits[67].

Tableau 4. *Longueur d'onde des maximums d'absorption*[a] des formes ouvertes CPD et r*endements quantiques d'isoméri*sation des composés synthétisés.

Composé	λ_{max}/nm	$\Phi_{DHP\text{-}CPD}$
1o [b]	250	$1{,}3.10^{-3}$
2o [c]	255	non mesuré
3o [c]	252	non mesuré
4o	251	$1{,}1.10^{-3}$
5o	293, 251	$3{,}8.10^{-3}$
6o(PF_6)	266	4.10^{-2}
7o$(PF_6)_2$	267	$4{,}2.10^{-2}$
8o(PF_6)	276, 253	$4{,}5.10^{-2}$
9o$(PF_6)_2$	363, 278, 253	$3{,}3.10^{-2}$

[a] Après irradiation dans l*e visible (λ > 490 nm, 500 W, 0*°C) dans une cuve *(l = 1cm, C ≈ 2.10*$^{-5}$ M en milieu CH_3CN). [b] solvant : cyclohexane[44]. [c] solvant : acétonitrile[46].

Afin d'estimer plus précisément l'efficacité de la réaction photochimique d'isomérisation, les rendements quantiques d'isomérisation des composés synthétisés ont été déterminés par actinométrie en utilisant un composé de référence dont le rendement quantique de la réaction photochimique est connu. Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé le ferrioxalate de potassium ou le composé **1f** ($\Phi_{DHP\text{-}CPD} = 1{,}3.10^{-3}$)[46]. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4. En accord avec les données d'absorption spectrophotométriques précédemment exposées, il apparaît que les rendements quantiques d'isomérisation des dérivés du DHP sont du même ordre de grandeur excepté pour les composés quaternisés qui ont des valeurs supérieures d'un ordre de grandeur. Les exemples rapportés dans la littérature ne permettent pas d'expliquer ce résultat particulier. L'introduction de groupements électroattracteurs affaiblit la liaison C-C qui s'ouvre lors du phénomène d'isomérisation conduisant à la forme CPD et rend donc cette ouverture plus aisée. Il sera toutefois nécessaire de réaliser une étude théorique pour confirmer cette hypothèse.

Cette étude montre donc que l'introduction de groupements pyridinium sur le motif DHP améliore de manière très importante les propriétés de photochromisme du système, avec une augmentation sensible des rendements quantiques d'ouverture et donc avec des temps d'irradiation beaucoup plus courts. Comme nous le verrons dans le chapitre III, ce résultat remarquable sera mis à profit dans le cadre de l'élaboration de films minces photochromes.

5.2. Suivi du processus de photo-isomérisation par électrochimie

Comme déjà évoqué, les réponses électrochimiques des formes fermées (Tableau 3) et ouvertes sont différentes, ce qui permet d'utiliser cette technique pour suivre le processus de photoconversion. Les courbes obtenues pour les dérivés **4** et $\mathbf{7^{2+}}$ sont présentées sur la Figure 27 et la Figure 28 et les données électrochimiques des formes ouvertes sont regroupées dans le Tableau 5.

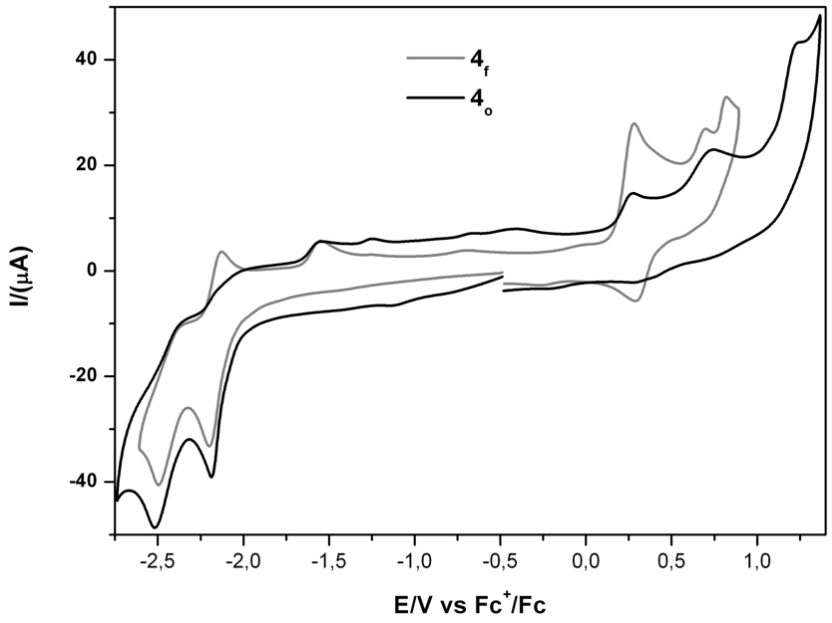


Figure 27. Courbes de voltammétrie de $\mathbf{4_f}$ (en gris) et $\mathbf{4_o}$ (en noir, obtenue après irradiation dans le visible, λ > 490 nm, 500W, 0°C, 6h). 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M. Electrode de travail : carbone vitreux (Ø = 3 mm) ; V vs Fc^+/Fc ; v = 0,1 Vs^{-1}.

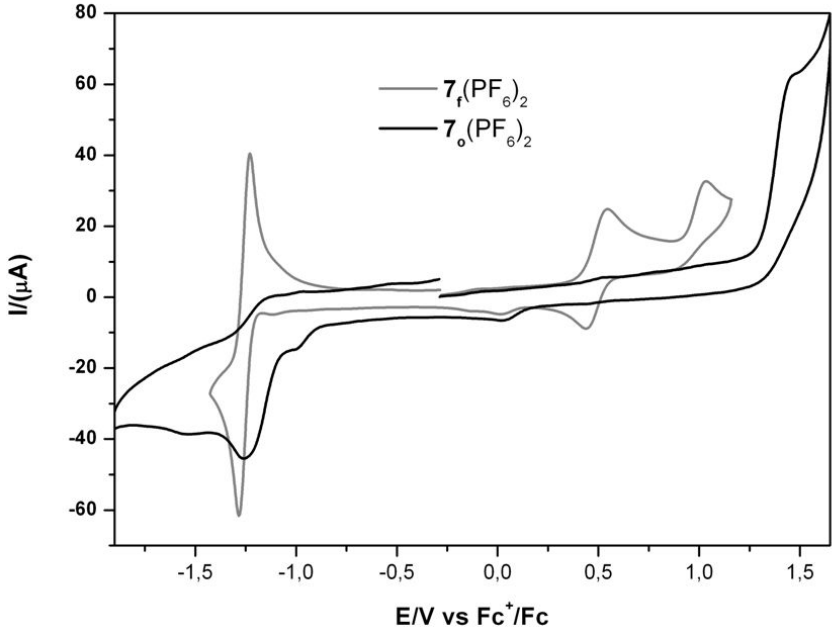


Figure 28. Courbes de voltammétrie de $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ (gris) et $\mathbf{7_o}(PF_6)_2$ (noir, obtenue après irradiation dans le visible, λ > 490 nm, 500W, 0°C, 30 min), 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M. Electrode de travail : carbone vitreux (Ø = 3 mm) ; V vs Fc^+/Fc ; v = 0,1 Vs^{-1}.

Tableau 5. Données électrochimiques[a] des composés : $\mathbf{1_o}$, $\mathbf{2_o}$[46], $\mathbf{3_o}$[46], $\mathbf{4_o}$, $\mathbf{5_o}$ $\mathbf{6_o}(PF_6)$, $\mathbf{7_o}(PF_6)_2$, $\mathbf{8_o}(PF_6)$ et $\mathbf{9_o}(PF_6)_2$. (Formes ouvertes)

Composé	Red2	Red1	Ox1	Ox2
$\mathbf{1_o}$[b]	[e]	-2,37 (ir)	1,08 (ir)	[e]
$\mathbf{2_o}$[b]	[e]	-2,41 (ir)	1,05 (ir)	[e]
$\mathbf{3_o}$[b]	[e]	-2,39 (ir)	1,06 (ir)	[e]
$\mathbf{4_o}$[c]	-2,51 (ir)	-2,18 (ir)	0,73 (ir)	1,18 (ir)
$\mathbf{5_o}$[d]	[e]	-2,31 (ir)	-1,04 (ir)	[e]
$\mathbf{6_o}(PF_6)$[d]	[e]	-1,30 (ir)	1,2 (ir)	[e]
$\mathbf{7_o}(PF_6)_2$[d]	[e]	-1,25 (ir)	1,46 (ir)	[e]
$\mathbf{8_o}(PF_6)$[d]	-2,24 (ir)	-1,23 (ir)	1,29 (ir)	[e]
$\mathbf{9_o}(PF_6)_2$[d]	[e]	-1,24 (ir)	1,61 (ir)	[e]

[a] V vs Fc^+/Fc ; $E_{1/2} = [E_{pa}+E_{pc}]/2$). Entre parenthèses : $\Delta E = E_{pa}-E_{pc}$ (mV) ; ir = irréversible. ; Electrode de travail : carbone vitreux; v = 0,1 Vs^{-1}. [b] 1 mM, CH_3CN + $TBABF_4$ 0,1 M [46]. [c] 1 mM, CH_2Cl_2 + TBAP 0,1 M . [d] 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M. [e] Non observé.

Comme pour les formes fermées correspondantes, les potentiels caractéristiques sont déplacés vers les valeurs positives dans les composés substitués par le groupement électroaccepteur pyridinium.

Sous irradiation dans le visible, les vagues de voltammétrie cyclique sont toutes modifiées. Un exemple de cette évolution est présenté Figure 27 pour le composé **4**. Pour les transferts d'électrons impliquant le cœur DHP, les deux vagues monoélectroniques successives d'oxydation réversible vers 0,3 V puis irréversible vers 0,8 V ainsi que la vague cathodique monoélectronique réversible vers -2,3 V disparaissent au profit d'une vague anodique irréversible à plus haut potentiel vers 1,15 V tandis que la vague cathodique devient irréversible. L'ouverture de la structure s'accompagne donc d'une diminution de la stabilité des espèces électrogénérées explicable par la perte de la conjugaison dans la forme CPD.
La réponse électrochimique centrée sur les substituants est également modifiée mais dans une moindre mesure. D'une façon générale, seule la réversibilité de la vague correspondante est affectée (Figure 28 par exemple pour le composé **9**$(PF_6)_2$) à nouveau en raison d'une diminution de la stabilité du radical électrogénéré.
Il convient de souligner que, même après irradiation prolongée de la solution électrolytique, l'empreinte électrochimique de la forme fermée reste observable. Jugé à partir de la diminution de l'intensité de la première vague réversible d'oxydation de la forme fermée, le taux maximal de conversion est atteint pour des temps d'irradiation variant de 30 min pour les composés à motif pyridinium **6f**(PF_6), **7f**$(PF_6)_2$ et **8f**(PF_6) et **9f**$(PF_6)_2$ jusque 6 heures pour **1f**, **2f**, **3f**, **4f** et **5f**. Le taux maximal de photoconversion de la forme fermée vers la forme ouverte peut alors être estimé en comparant l'intensité de cette vague anodique avant et après irradiation. Dans nos conditions expérimentales, par irradiation directe de la cellule électrochimique, de taux autour de 80-90% ont été obtenus pour tous les composés.

5.3. Suivi du processus de photo-isomérisation par spectroscopie RMN ^{1}H

La photo-isomérisation sous irradiation dans le visible de la forme DHP, pour passer à la forme CPD, s'accompagne d'une rupture de conjugaison du système, principale cause des modifications du spectre de RMN ^{1}H. En particulier, les signaux des méthyles internes subissent un fort déblindage au cours de l'irradiation (Tableau 6) et apparaissent de façon très distincte sur les spectres des formes ouvertes et fermées pour l'ensemble des composés étudiés. A l'inverse, la densité électronique à l'extérieur de l'anneau est augmentée provoquant un blindage des signaux des protons externes (voir Figure 29, spectres de **7f**$(PF_6)_2$ avant et après irradiation). Ces modifications permettent d'évaluer le taux de conversion du processus de photo-isomérisation entre la forme DHP et la forme CPD à partir de l'intégration

des signaux relatifs à chacune de ces deux formes qui fournit directement le pourcentage de ces deux formes dans la solution irradiée.

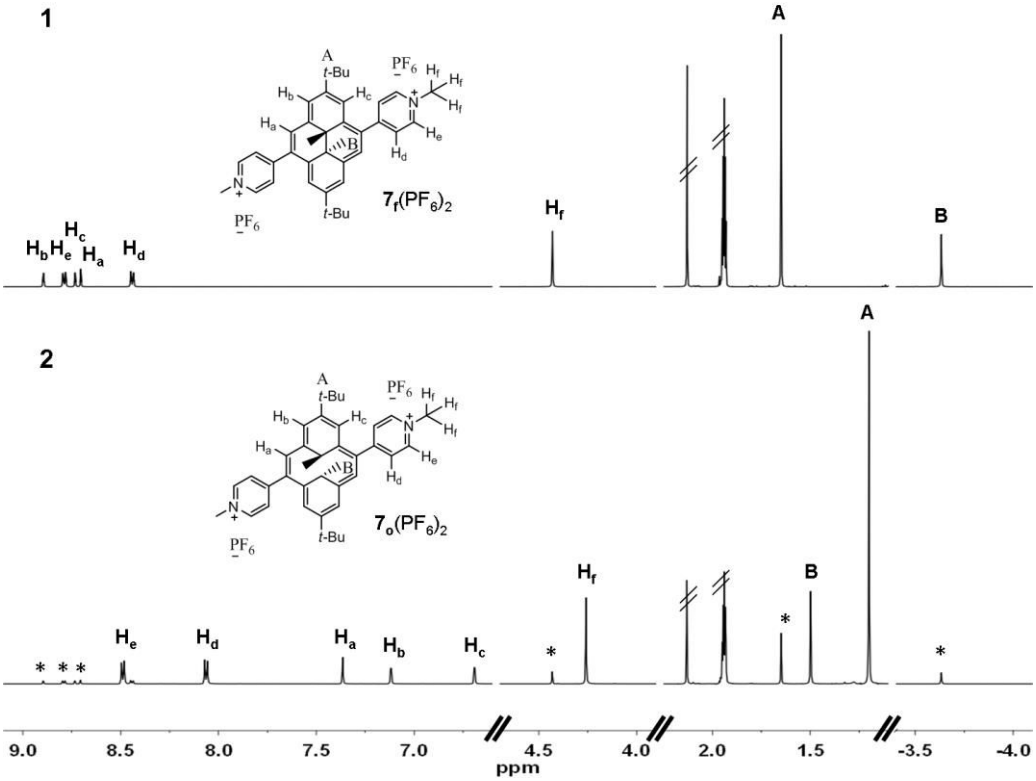


Figure 29. Spectres de RMN ^{1}H de $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ (5 mg/mL, CD_3CN, 500 MHz, 298 K) avant (**1**) et après (**2**) irradiation visible (λ > 490 nm, 500W, 0°C, 8 heures). * : pics résiduels de $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ *dans l'état photostationnaire.*

Les taux maximaux de conversion des différentes molécules synthétisées sont regroupés dans le Tableau 6. Ils ont été déterminés après irradiation directe dans le visible du tube de RMN (5mg/mL) à 0°C, pendant un temps au bout duquel plus aucune évolution n'est observée. Les composés porteurs de groupements pyridinium sont ouverts de manière beaucoup plus rapide que les dérivés non porteurs de charges positives : les temps d'irradiation pour atteindre les états photostationnaires sont de l'ordre de 15 heures pour $\mathbf{4_f}$ à 8 heures pour $\mathbf{9_f}(PF_6)_2$. Comme observé précédemment, une conversion totale est atteinte pour les composés $\mathbf{1_f}$, $\mathbf{2_f}$ et $\mathbf{3_f}$, tandis que les dérivés substitués par une unité pyridine ou pyridinium ($\mathbf{4_f}$, $\mathbf{5_f}$, $\mathbf{6_f}(PF_6)$, $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$, $\mathbf{8_f}(PF_6)$ et $\mathbf{9_f}(PF_6)_2$.) ne permettent pas d'observer une photo-isomérisation complète. Cette isomérisation incomplète est attribuée au fait que l'irradiation est non sélective et agit à la fois sur les isomères ouverts et fermés pour conduire à un état d'équilibre (état photostationnaire). Il sera intéressant d'optimiser les longueurs d'onde d'irradiation pour améliorer ces résultats.

Tableau 6. Valeurs des déplacements chimiques[a] de RMN ^{1}H des signaux des méthyles internes des formes DHP et CPD et taux maximaux de conversion par photo-isomérisation.

Composé	Méthyles internes de la forme DHP	Méthyles internes de la forme CPD [b]	Taux de conversion de la forme DHP à la forme CPD
1[c]	-4,04	1,25	>95
2[d]	-3,75	1,26	>95
	-3,73	1,36	
3[d]	-3,68	1,34	>95
4[e]	-3,85	1,46	61
	-3,87	1,49	
5[e]	-3,68	1,54	68
6(PF_6)	-3,84	1,48	73
	-3,88	1,41	
7(PF_6)$_2$	-3,63	1,50	84
9(PF_6)$_2$	-3,62	1,49	77

[a] *δ/ppm, 5 mg/mL, CD_3CN*, 500 MHz, 298 K. [b] *Après irradiation visible (λ > 490 nm, 500W, 0°C, temps* d'irradiation variables en fonction du composé) du tube de RMN contenant initialement la forme fermée. [c] d8-Dioxane.ref [45]. [d] Ref. [46]. [e] $CDCl_3$.

Il apparaît donc que les molécules décrites dans cette partie, quel que soit leur motif de quaternisation, ont un comportement photochrome nettement amélioré par rapport aux structures équivalentes non quaternisées. En effet, les rendements quantiques de photo-isomérisation sont notablement plus élevés que ceux déterminés pour le composé **1f** et pour la majorité des dérivés du trans-diméthyldihydropyrène[22].

Il est important de noter que les temps d'irradiation nécessaires pour parvenir au taux maximal de conversion, ainsi que ces taux de conversion mesurés varient en fonction de l'expérience réalisée. En particulier, on constate des différences importantes dans les taux de conversion selon que la mesure est réalisée par spectroscopie, RMN ou électrochimie. Ceci a déjà été observé et souligné notamment par Mitchell et plusieurs raisons peuvent être invoquées. D'une part, nous avons fait précédemment l'hypothèse que la réaction de photo-isomérisation pour passer de la forme DHP à la forme CPD est une réaction du 1er ordre. Or, formellement, celle-ci correspond à une cinétique de deuxième ordre[68] et dépend du nombre de molécules de DHP mais également du nombre des photons qui parviennent à l'échantillon.

Nous avions considéré que ce nombre de photons est important et constant, ce qui n'est toutefois pas le cas d'une expérience à l'autre et d'une technique à l'autre. Ainsi, rigoureusement, les résultats vont dépendre de tous les paramètres expérimentaux utilisés : les concentrations mises en œuvre pour réaliser les différentes analyses, du temps et de la puissance d'irradiation, du type de cellule utilisée et de son positionnement, de la température du milieu, du temps d'acquisition de la mesure, et également des solubilités des formes fermées et ouvertes.

6. Isomérisation de la forme CPD à la forme DHP

La forme CPD peut isomériser vers la forme DHP (réaction retour) photochimiquement, en irradiant dans l'UV ou thermiquement, en raison de la stabilité thermodynamique moindre de la forme CPD comparée à la forme DHP et à la faible barrière énergétique de cette réaction retour. Nous avons étudié par spectroscopie UV/Visible ces deux voies de retour pour toutes les molécules décrites dans le paragraphe précédent. Les solutions initiales de forme fermée sont préalablement irradiées dans le visible pendant un temps permettant d'atteindre la production maximale en forme ouverte, état qui constitue le point de départ de l'étude présentée dans les paragraphes suivants.

6.1. Photo-isomérisation de la forme CPD à la forme DHP

La photo-isomérisation de la forme CPD vers la forme DHP est opérée en irradiant à 254 nm. A cette longueur d'onde, les formes DHP présentent un minimum d'absorption tandis que les spectres UV/Visible des formes CPD présentent une bande d'absorption intense. Les composés ont été étudiés dans l'acétonitrile. Le processus d'isomérisation de la forme CPD à la forme DHP par voie photochimique est un processus très efficace et très rapide avec des rendements quantiques de l'ordre de 0,4[27]. Pour la plupart des molécules, la conversion retour est quantitative et le spectre initial de la forme DHP est retrouvé intégralement au bout d'environ une minute. Les taux de conversion sont regroupés dans le Tableau 7 et des exemples typiques d'évolution des spectres UV/Visible en cours d'irradiation UV sont présentés dans la Figure 30 et la Figure 31 pour les composés $\mathbf{6_o}(PF_6)$ et $\mathbf{7_o}(PF_6)_2$ respectivement.

Tableau 7. Taux de conversion des formes CPD aux formes DHP par voie photochimique. calculés à partir des données UV/Visible [a].

Composés	Taux de conversion de la forme CPD à la forme DHP (%)
1o[b]	>95
2o[c]	>95
3o[c]	>95
4o	47
5o	42
6o(PF_6)	>95
7o(PF_6)$_2$	>95
8o(PF_6)	>95
9o(PF_6)$_2$	>95

[a] *Calculé à partir de l'intensité relative de la bande d'absorption la plus intense pour les formes ouvertes et* fermées, concentration totale en photochrome 2.10^{-5} M en milieu CH_3CN. *Temps d'irradiation voisin d'une* minute. [b] Cyclohexane. référence[44]. [c] Référence [46]

Parmi l'ensemble des composés étudiés, on relève deux cas particuliers. Il apparaît en effet que les dérivés **4o** et **5o** ne sont pas refermés totalement. On pourrait envisager que l'absorption des photons par le motif pyridine provoque une excitation sélective de celui-ci impliquant un équilibre dans l'état photostationnaire. De plus, l'irradiation UV prolongée du groupement pyridine peut conduire à la photo-dégradation de celui-ci[69]. D'autres expériences devront toutefois être réalisées afin de confirmer ces hypothèses.

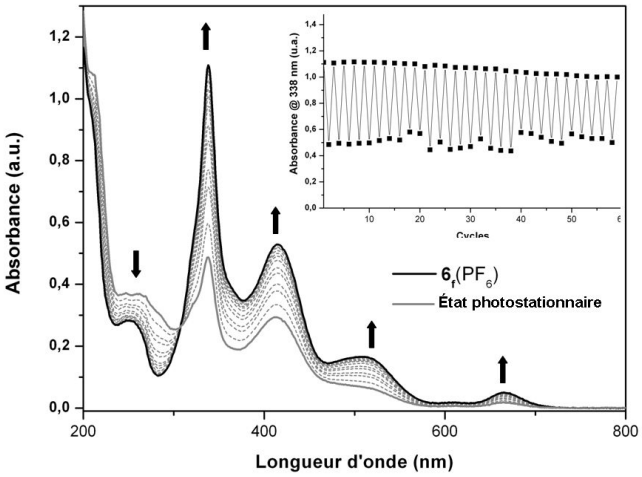


Figure 30. Suivi UV/Visible du passage de l'état photostationnaire (**6o**(PF_6) + **6f**(PF_6)) (gris) à **6f**(PF_6) (noi*r) sous irradiation UV (λ = 254 nm, 7W,* température ambiante, enregistrement *toutes les 2 sec, temps total d'irradiation* : 24 secondes, C = 2,15.10^{-5} M en milieu CH_3CN, l = 1 cm). En insert, s*uivi de l'intensité de l'absorbance à 338 nm pendant 60 cycles* c*onsécutifs d'ouverture*-fermeture.

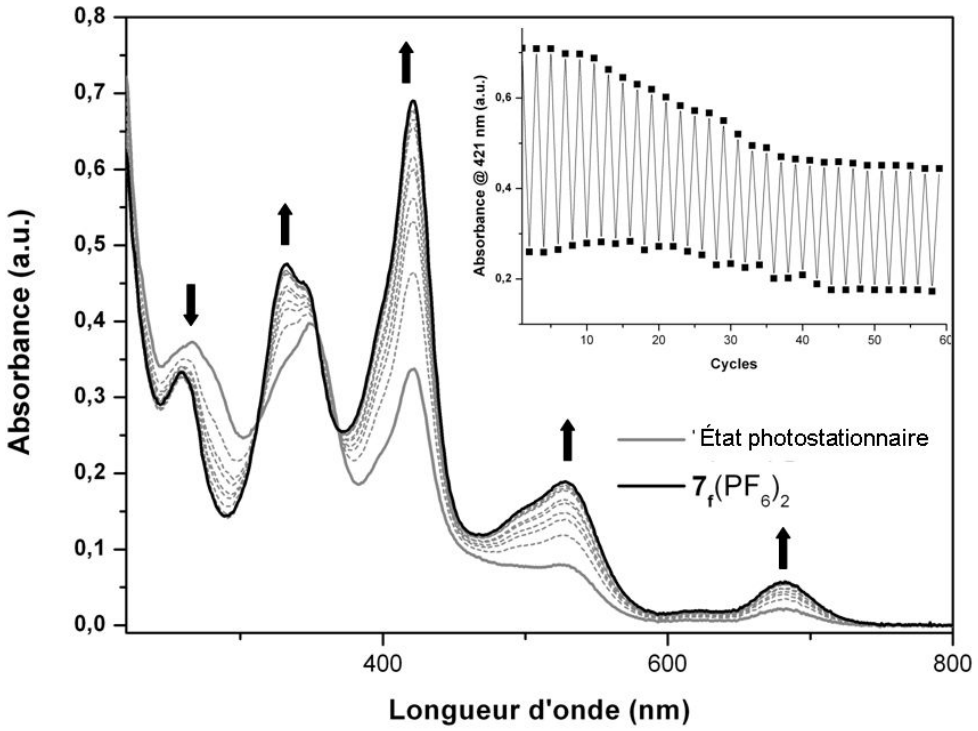


Figure 31. Suivi UV/Visible du passage de l'état photostationnaire ($\mathbf{7_o}(PF_6)_2$ + $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$) (gris) à $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ *(noir) sous irradiation UV (λ = 254 nm, 7W,* température ambiante, enregistrement toutes *les 2 sec, temps total d'irradiation* : 28 secondes, C = $2{,}24.10^{-5}$ M en milieu CH_3CN, l = 1 cm). En insert, s*uivi de l'intensité de l'absorbance à 421 nm pendant 60 cycles consécutifs d'ouverture*-fermeture.

Il apparaît que la refermeture par irradiation les composés "quaternisés" est rapide et aucune dégradation n'a été observée après un temps d'irradiation prolongé. Leur fatigabilité vis-à-vis d'isomérisations successives a ensuite été évaluée en effectuant plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture opérés par des irradiations successives dans le visible et dans l'UV et suivis par des enregistrements de spectres UV/Visible (Figure 30 et Figure 31, en insert). On observe une relative régularité au cours des différents cycles soulignant la stabilité des processus de photo-isomérisation : après plus de 60 cycles, on ne détecte aucune perte significative de la photo-activité des composés étudiés et les spectres obtenus à la fin de l'expérience sont identiques aux spectres initiaux (l'irrégularité des différents cycles est due au fait que l'irradiation est stoppée manuellement et est donc difficilement reproductible étant donné les faibles temps d'irradiation utilisés).

6.2. Retour thermique de la forme CPD à la forme DHP

Comme nous l'avons déjà mentionné, les formes CPD ne sont pas thermodynamiquement stables. La barrière énergétique de la réaction retour n'étant pas trop élevée, les dérivés CPD reviennent généralement à la forme DHP assez rapidement par simple relaxation thermique. La stabilité thermique des formes CPD peut donc être appréciée par la mesure de l'énergie d'activation et de la constante cinétique. Une façon simple de rationnaliser ces différents termes est de comparer les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) à une température donnée.

Nous avons évalué la stabilité thermique des formes CPD des composés **1o**, **5o**, **6o**(PF_6) et **7o**(PF_6)$_2$, en suivant l'évolution au cours du temps des spectres UV/Visible des solutions contenant ces molécules à une température donnée. Les solutions de composés sous formes ouvertes ont été préparées par irradiation préalable dans le visible de solutions contenant les composés initialement sous formes fermées. Un faisceau typique de spectres est présenté Figure 32. Pour tous les composés, on observe systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome signant une restauration du composé initial par relaxation thermique. En fin de processus, lorsque l'on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV/Visible, le spectre de départ est retrouvé quantitativement.

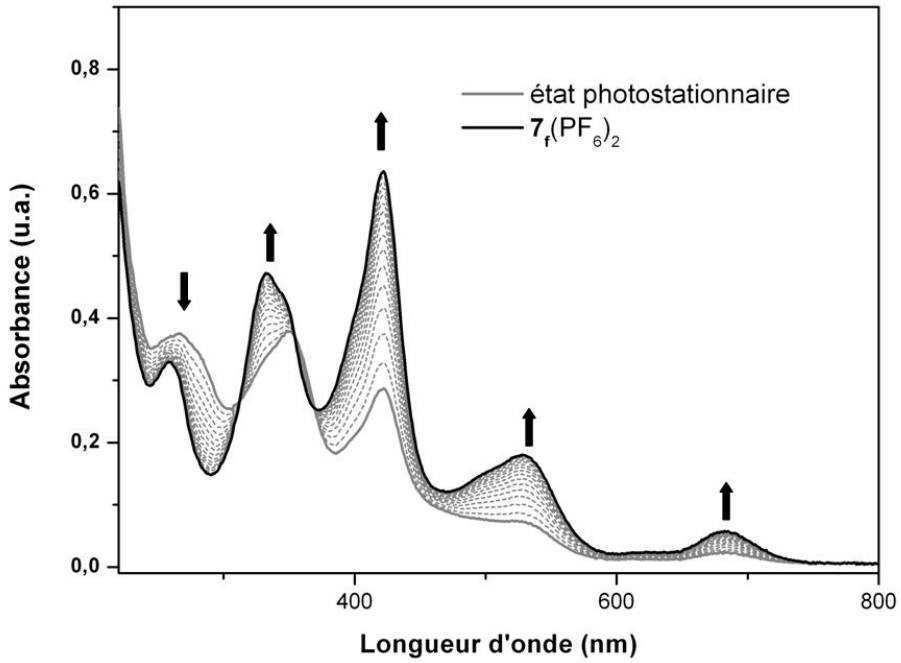


Figure 32. Suivi UV/Visible du retour thermique de l'état photostationnaire (**7f**(PF_6)$_2$ + **7o**(PF_6)$_2$) (gris) à **7f**(PF_6)$_2$ (noir) (C_0 = 2,24.10^{-5} M, CH_3CN, l = 1 cm, 55°C, enregistrement toutes les 3 min, temps final : 48 min) ; la solution à l'état photostationnaire est préparée par irradiation préalable (λ > 490 nm, 500W, 0°C, 4 heures) d'une solution de **7f**(PF_6)$_2$.

L'analyse des résultats dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre[70] de constante k repose sur l'équation : Ln ([C]/[C_0]) = -kt , où [C]/[C_0] est le rapport des concentrations en complexe sous sa forme ouverte (CPD) à l'instant t et à l'instant initial, respectivement. Ce rapport a été déterminé en relevant l'absorbance de la solution à 420 nm en fonction du temps. A cette longueur d'onde, on considère que seule la forme fermée absorbe. On obtient ainsi une lecture directe de l'absorbance puis de la concentration de la forme fermée qui, par différence, donne accès à celle en forme ouverte. L'énergie d'activation, E_a, de la réaction d'isomérisation thermique est déduite de la loi d'Arrhenius : Ln [k] = Ln [A_f] – E_a/RT où R est la constante des gaz parfaits, T, la température. A_f est le facteur de fréquence et k est la constante de vitesse à la température T. Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des données.

Tableau 8. Constantes de vitesse k, temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et *énergies d'activation* (E_a) caractéristiques du retour de la forme CPD à la forme DHP des molécules **1o**, **5o**, **6o**(PF_6) et **7o**$(PF_6)_2$ [a].

Composé	T (K)	k (10^{-5} s^{-1})	$t_{1/2}$ (heures)	E_a (kcal/mol)
1o[b]	293	0,3	54	20,4
	323	9,16	2,1	
	308	1,928 ± 0,005	9,98	20 ± 4
5o[c]	318	7,8 ± 0,2	2,47	
	328	15,6 ± 0,2	1,23	
6o(PF_6)[d]	298	2,61 ± 0,05	7,36	20,9 ± 0,7
	308	7,46 ± 0,07	2,58	
	318	22,1 ± 0,2	0,87	
	328	67,5 ± 0,9	0,28	
7o$(PF_6)_2$[e]	298	4,11 ± 0,07	4,68	17 ± 2
	308	11,5 ± 0,2	1,67	
	318	21,6 ± 0,2	0,89	
	328	66,8 ± 0,9	0,28	

[a] *$C \approx 2.10^{-5}$ M, CH_3CN; la solution de forme ouverte est préparée par irradiation préalable ($\lambda > 490$ nm,* 500W, 0°C, 4 heures) de la solution de forme fermée. [b] Cyclohexane. Référence [28]. [c] C = $8,78.10^{-6}$ M. [d] C = $2,15.10^{-5}$ M. [e] C = $2,24.10^{-5}$ M

Il apparaît que les différents composés étudiés dans cette étude ont des énergies d'activation du même ordre de grandeur que le composé de référence **1o**. Il apparaît notamment que la quaternisation des groupements pyridine ne joue pas un rôle très important sur l'énergie d'activation, donc sur la barrière énergétique séparant les formes CPD et DHP.

Concernant les temps de demi-vie de toutes les molécules étudiées, ils sont globalement du même ordre de grandeur (quelques heures autour de 300K) et sont toutefois plus faibles pour les composés substitués que pour le dérivé **1o**. Ces comportements différents obtenus entre les énergies d'activation et les temps de demi-vie peuvent s'expliquer par la grande variabilité des valeurs du facteur de fréquence (A), comme fréquemment observé pour les dérivés du trans-diméthyldihydropyrène[27]. En effet, ce facteur de fréquence est en général proportionnel à l'énergie d'activation, ce qui rend ce dernier paramètre assez trompeur.

On constate surtout que les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) les plus courts sont obtenus pour les espèces chargées **6o**(PF_6) et **7o**(PF_6)$_2$. Un comportement analogue a été décrit précédemment dans la littérature pour la forme CPD du 2,7-di-tert-butyl-4-acetyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène[28] qui présente également un groupement électroattracteur. Ce résultat peut être rationnalisé par le fait que l'introduction de charges positives diminue la densité électronique du cœur photochrome, ce qui peut stabiliser la formation de l'intermédiaire bi-radicalaire qui est supposé d'être l'état de transition de la réaction[28].
Il apparaît toutefois que l'introduction de groupement pyridinium n'est pas favorable à la stabilisation thermique de l'espèce CPD. Si des efforts devront être réalisés pour améliorer cette stabilisation, l'effet des groupements pyridinium reste néanmoins relativement raisonnable puisque la durée de vie des formes ouvertes reste comparable à celle du motif **1o**.

7. Conclusion

Nous avons synthétisé une série de dérivés du trans-diméthyldihydropyrène, par greffage de groupements pyridine, terpyridine ou pyridinium (**4f**, **5f**, **6f**(PF_6), **7f**(PF_6)$_2$, **8f**(PF_6) et **9f**(PF_6)$_2$). Les formes DHP et CPD de ces composés ont été caractérisées par électrochimie, par spectroscopie UV/Visible et par spectroscopie RMN ^{1}H. Ces techniques ont été également utilisées pour suivre le processus d'isomérisation opéré par voie photochimique (sous irradiation visible pour la conversion DHP à CPD et sous irradiation UV pour la conversion inverse) et par relaxation thermique pour le passage CPD à DHP.
Toutes les molécules étudiées se sont avérées photo-actives sous leurs deux formes, l'isomère fermé étant thermodynamiquement le plus stable. Dans tous les cas, le processus de photoconversion aller/retour est réversible. Cependant, contrairement à **1f**, la conversion DHP à CPD n'est pas totale pour la majorité des molécules étudiées. Cette différence pourrait

s'expliquer par une absorption résiduelle dans le visible de la forme CPD conduisant à une irradiation non sélective de la forme DHP.

Surtout, il apparaît que les rendements quantiques de photo-isomérisation (ouverture) sont très dépendants du type de substitution. Ainsi, les molécules avec des motifs pyridinium présentent des rendements élevés, en raison de la rupture de conjugaison qui accompagne la photo-isomérisation et par la présence d'un groupement électroattracteur qui affaiblit la liaison C-C mise en jeu dans le phénomène d'ouverture. Ceci se traduit par des temps d'isomérisation très inférieurs à ceux obtenus avec les composés non quaternisés.

Du fait d'une photo-isomérisation complètement réversible et stable (par voies photochimique et thermique) et des très bons rendements quantiques obtenus pour la plupart des composés porteurs de groupements pyridinium, ceux-ci constituent des briques élémentaires de choix pour la conception des matériaux intelligents et seront mis en oeuvre occurrence dans le chapitre III.

8. Références bibliographiques du chapitre II

1. McNaught, A.D. & Wilkinson, A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997).

2. Feringa, B. L. & Browne, W. R. Molecular Switches. (Wiley-VCH, Manheim, 2011).

3. Delaire, J. a. & Nakatani, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. Chemical reviews **100,** 1817–1846 (2000).

4. Mustafa, A. The chemistry of spiropyrans. Chemical reviews **43,** 509–523 (1948).

5. Berkovic, G. & Weiss, V. Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches. Chemical Reviews **100,** 1741–1753 (2000).

6. Yokoyama, Y. Fulgides for Memories and Switches. Chemical Reviews **100,** 1717–1739 (2000).

7. Santiago, A. & Becker, R. S. Photochromic Fulgides. Spectroscopy and Mechanism of Photoreactions. Journal of the American Chemical Society **90,** 3654–3658 (1968).

8. Griffiths, J. Photochemistry of azobenzene and its derivatives. Chemical Society Reviews **1,** 481–493 (1972).

9. Engel, P. S. & Steel, C. Photochemistry of Aliphatic Azo Compounds in Solution. Accounts of Chemical Research **6,** 275–281 (1973).

10. Tallent, J. R., Hyde, E. W., Findsen, L. A., Fox, G. C. & Birge, R. R. Molecular Dynamics of the Primary Photochemical Event in Rhodopsin. Journal of the American Chemical Society **114,** 1581–1592 (1992).

11. Bouas-laurent, H. & Dürr, H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry **73,** 639–665 (2001).

12. Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches. Chemical reviews **100,** 1685–1716 (2000).

13. Uchida, K., Izumi, N., Sukata, S., Kojima, Y., Nakamura, S. & Irie, M. Photoinduced reversible formation of microfibrils on a photochromic diarylethene microcrystalline surface. Angewandte Chemie International Edition **45,** 6470–6743 (2006).

14. Kobatake, S., Takami, S., Muto, H., Ishikawa, T. & Irie, M. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. Nature **446,** 778–81 (2007).

15. Irie, M., Kobatake, S. & Horichi, M. Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation. Science **291,** 1769–1772 (2001).

16. Kitagawa, D., Nishi, H. & Kobatake, S. Photoinduced Twisting of a Photochromic Diarylethene Crystal. Angewandte Chemie International Edition **45**, 6470-6473 (2013).

17. Morimoto, M. & Irie, M. A Diarylethene Cocrystal that Converts Light into Mechanical Work. Journal of the American Chemical Society **132,** 14172–14178 (2010).

18. Waldeck, D. H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes. Chemical Reviews **91,** 415–436 (1991).

19. Muszkat, K. A., Gegiou, D. & Fischer, E. The hexamethylstilbene–hexamethyldithydrophenanthrene interconversion, an example of a reversible photocyclization. Chemical Communications 447–448 (1965).

20. Irie, M. & Mohri, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives. The Journal of Organic Chemistry **53,** 803–808 (1988).

21. Lindsay, W. S., Stokes, P., Humber, L. G. & Boekelheide, V. Synthesis of 4,12-Dimethyl[2.2]metacyclophane. Journal of the American Chemical Society **83,** 943–949 (1961).

22. Blattmann, H. R., Meuche, D., Heilbronner, E., Molyneux, R. J. & Boekeheide, V. Photoisomerization of trans-15,16-Dimethyldihydropyrene. Journal of the American Chemical Society **87,** 130–131 (1965).

23. Mitchell, R. H. The Metacyclophanediene-Dihydropyrene Photochromic π Switch. European Journal of Organic Chemistry 2695–2703 (1999).

24. Boekelheide, V. Synthesis and Properties of the [2n]Cyclophanes. Topics in Current Chemistry **113,** 87–143 (1983).

25. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Chen, Y., Wang, Y., Weerawarna, S. A., Dibble, P. W., Marsella, M. J., Almutairi, A. & Wang, Z. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes. Two and Three Way π-Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **125,** 2974–2988 (2003).

26. Blattmann, H. R. & Schmidt, W. Über die phototropie des trans-15,16-dimethyldihydropyrens und seiner derivate. Tetrahedron **26,** 5885–5899 (1970).

27. Sheepwash, M. A. L., Mitchell, R. H. & Bohne, C. Mechanistic Insights into the Photochromism of trans-10b-10c-Dimethyl-10b-10c-dihydropyrene Derivatives. Journal of the American Chemical Society **124,** 4693–4700 (2002).

28. Ayub, K., Zhang, R., Robinson, S. G., Twamley, B., Williams, R. V. & Mitchell, R. H. Suppressing the Thermal Metacyclophanediene to Dihydropyrene Isomerization: Synthesis and Rearrangement of the Proposed Biradicaloid Mechanism. The Journal of Organic Chemistry **73,** 451–456 (2008).

29. Boggio-Pasqua, M., Bearpark, M. J. & Robb, M. A. Toward a mechanistic understanding of the photochromism of dimethyldihydropyrenes. The Journal of organic chemistry **72,** 4497–503 (2007).

30. Murphy, R. S., Chen, Y., Ward, T. R., Mitchell, R. H. & Bohne, C. Photophysical studies on the photochromism of trans-10b,10c-dimethyldihydropyrene. Chemical Communications 2097–2098 (1999).

31. Bohne, C. & Mitchell, R. H. Characterization of the photochromism of dihydropyrenes with photophysical techniques. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **12,** 126–137 (2011).

32. Ayub, K., Li, R., Bohne, C., Williams, R. V. & Mitchell, R. H. Calculation driven synthesis of an excellent dihydropyrene negative photochrome and its photochemical properties. Journal of the American Chemical Society **133,** 4040–4045 (2011).

33. Mitchell, R. H. & Chen, Y. Synthesis of the Elusive Dibenzannelated Dihydropyrene Dibenzo [e,l] dimethyldihydropyrene, a Molecular Photo-switch. Tetrahedron Letters **37,** 5239–5242 (1996).

34. Tashiro, M. & Yamato, T. Halogenation of 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10cdialkyl-10b,10c-dihydropyrenes. Chemistry Letters 1127–1130 (1980).

35. Tashiro, M. & Yamato, T. Metacyclophanes and Related Compounds. 4. Halogenations of 8,16-Dialkyl-anti-5,13-di-tert-butyl[2.2]-metacyclophan-1-enes and 2,7-Di-tert-butyl-trans-10b,10c-dialkyl-10b,10c-dihydropyrenes. Journal of the American Chemical Society **104,** 3701–3707 (1982).

36. Mitchell, R. H., Bohne, C., Wang, Y., Bandyopadhyay, S. & Wozniak, C. B. Multistate pi Switches; Synthesis and Photochemistry of a Molecule Containing Three Switchable Annelated Dihydropyrene Units. The Journal of Organic Chemistry **71,** 327–336 (2006).

37. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Wang, Y. & Dibble, P. W. Pi-Switches; Synthesis of Three-Way Molecular Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **32,** 2601–2602 (1999).

38. Mitchell, R. H. & Boekelheide, V. Transformation of Sulfide Linkages to Carbon-Carbon Double Bonds. Syntheses of cis-and trans-15,16-Dimethyldihydropyrene and trans-15,16-Dihydropyrene. Journal of the American Chemical Society **96,** 1547–1557 (1974).

39. Boekelheide, V. & Hylton, T. A. Aromatic Molecules Bearing Substituents within the Cavity of the n-Electron Cloud. A General Method for the Synthesis of trans-15,16-Dialkyldihydropyrene. Journal of the American Chemical Society **92,** 3669–3675 (1970).

40. Boekelheide, V. & Phillips, J. B. Trans-15,16-dimethyldihydropyrene: a new type of aromatic system havinf methyl groups within the cavity of the pi-electron cloud. Proceedings of the National Academy of Sciences **51,** 550–552 (1964).

41. Mitchell, R. H., Lai, Y. & Williams, R. V. N-Bromosuccinimide-Dimethylformamide: A Mild, Selective Nuclear Monobromination Reagent for Reactive Aromatic Compounds. The Journal of Organic Chemistry **44,** 4733–4735 (1979).

42. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Chen, Y., Wang, Y., Weerawarna, S. A., Dibble, P. W., Marsella, M. J., Almutairi, A. & Wang, Z. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes. Two and Three Way π-Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **124,** 2974–2988 (2003).

43. Borch, F. Nitrilium Salts . A New Method for the Synthesis of Secondary Amines. The Journal of Organic Chemistry **34,** 627–629 (1969).

44. Sarytcheva, O. V. Investigation of Phenanthroline Linked Dihydropyrenes as Photochromes. Thése de l'université de Victoria.University of Victoria, Canada (2007).

45. Cerfontain, H., Koeberg-Telder, A., Bakker, B. H., Mitchell, R. H. & Tashiro, M. Photoreactions of trans-10b,10c-Dimethyl-10b-10c-dihydropyrenes. Liebigs Annalen 873–878 (1997).

46. Vilà, N., Royal, G., Loiseau, F. & Deronzier, A. Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands. Inorganic chemistry **50,** 10581–10591 (2011).

47. Muratsugu, S., Kume, S. & Nishihara, H. Redox-Assisted Ring Closing Reaction of the Photogenerated Cyclophanediene form of Bis(ferrocenyl)dimethyldihydropyrene with Interferrocene Electronic Communication Switching. Journal of the American Chemical Society **130,** 7204–7205 (2008).

48. Samachetty, H. D. & Branda, N. R. Photomodulation of Lewis basicity in a pyridine-functionalized 1,2-dithienylcyclopentene. Chemical Communications 2840–2842 (2005).

49. Gilat, S. L., Kawai, S. H. & Lehn, J. Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species. Chemistry A European Journal **1,** 275–284 (1995).

50. Gorodetsky, B., Samachetty, H. D., Donkers, R. L., Workentin, M. S. & Branda, N. R. Reductive Electrochemical Cyclization of a Photochromic 1,2-Dithienylcyclopentene Dication. Angewandte Chemie International Edition **43,** 2812–2815 (2004).

51. Tomasik, P. & Ratajewicz, Z. Pyridine-metal complexes. **i,** (Wiley-VCH, 1985).

52. Pal, S., Hatai, J., Srikanth, K. & Bandyopadhyay, S. Light gated reversible modulation of Cu2+ binding. RSC Advances **3,** 3739–3744 (2013).

53. Mitchell, R. H. & Ward, T. R. The synthesis of benz- , naphth- , and anth-annelated dihydropyrenes as aids to measuring aromaticity by NMR. Tetrahedron **57,** 3689–3695 (2001).

54. Suzuki, A. Synthetic studies via the cross-coupling reaction of organoboron derivatives with organic halides. Pure and Applied Chemistry **63,** 419–422 (1991).

55. Johansson, O., Borgstro, M., Lomoth, R., Palmblad, M. & Bergquist, J. Electron Donor−Acceptor Dyads Based on Ruthenium (II) Bipyridine and Terpyridine Complexes Bound to Naphthalenediimide. Inorganic Chemistry **42,** 2908–2918 (2003).

56. Rogers, D. M., Besley, N. A., Shea, P. O. & Hirst, J. D. Modeling the Absorption Spectrum of Tryptophan in Proteins. Journal of Physical Chemistry B **109,** 23061–23069 (2005).

57. Klevens, H. B. & Platt, J. R. Spectral Resemblances of Cata-Condensed Hydrocarbons. The journal of Chemical Physics **17,** 470–481 (1949).

58. Takashima, H. & Tsukahara, K. Synthesis , Characterization , and DFT Investigation of Ir III Tolylterpyridine Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry 1911–1919 (2007).

59. Hughes, B., Jellinek, H. H. G. & Ambrose, B. A. Pyridine: Ultraviolet absorption spectrum and dissociation constant. Journal of Physical Chemistry **53,** 410–414 (1949).

60. Nakamaru, N. Synthesis, Luminiscence Quantum Yields, and lifetimes of Trischelated Ruthenium (II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl. Bulletin Chemical Society of Japan **55,** 2697–2705 (1982).

61. Sheepwash, M. A. L., Ward, T. R., Wang, Y., Bandyopadhyay, S., Mitchell, R. H. & Bohne, C. Mechanistic studies on the photochromism of [e]-annelated dimethyldihydropyrenes. Photochemistry and Photobiology Sciences **2,** 104–112 (2003).

62. Kimball, D. B., Haley, M. M., Mitchell, R. H., Ward, T. R., Bandyopadhyay, S., Williams, R. V. & Armantrout, J. R. Dimethyldihydropyrene-Dehydrobenzoannulene Hybrids: Studies in Aromaticity and Photoisomerization. The Journal of Organic Chemistry **101,** 8798–8811 (2002).

63. Mitchell, R. H., Brkic, Z., Sauro, V. a & Berg, D. J. A photochromic, electrochromic, thermochromic Ru complexed benzannulene: an organometallic example of the dimethyldihydropyrene-metacyclophanediene valence isomerization. Journal of the American Chemical Society **125,** 7581–5 (2003).

64. Lee, K. Y. & Kochi, J. K. Charge-transfer Structures of Aromatic EDA Complexes with N-Heteroarom-substituted Pyridinium Cations. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 1011–1017 (1992).

65. Yang, C. S., Wang, Y. Y. & Wan, C. C. Electrochemical Kinetics of the Reduction of Methylpyridinium Salts. Journal of the Electrochemical Society **136,** 2592–2595 (1989).

66. Gilat, S. L., Kawai, S. H. & Lehn, J. Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species. Chemistry A European Journal **1,** 275–284 (1995).

67. Asher, S. A., Ludwig, M. & Johnson, C. R. UV Resonance Raman Excitation Profiles of the Aromatic Amino Acids. Journal of the American Chemical Society **108,** 3186–3197 (1986).

68. Robinson, S. G., Sauro, V. A. & Mitchell, R. H. Oligothiophene Functionalized Dimethyldihydropyrenes I: Syntheses and Photochromicity. The Journal of Organic Chemistry **74,** 6592–6605 (2009).

69. Fang, M. M., Yan, N. & Zhang, Y. M. Biodegradation of pyridine under UV irradiation. Huan Jing Ke Xue **33,** 488–494 (2012).

70. Zhang, P., Berg, D. J., Mitchell, R. H., Oliver, A. & Patrick, B. Platinum Complexes of Alkynyl-Substituted Dimethyldihydropyrenes. Organometallics **31,** 8121–8134 (2012).

Chapitre III : Elaboration de films minces commutables intégrant le motif diméthyldihydropyrène

1. Introduction

Dans le chapitre introductif de ce mémoire, nous avons présenté quelques exemples de systèmes photochromes mis en œuvre pour l'élaboration de matériaux moléculaires intelligents, pour l'affichage électronique, ou encore pour le traitement et le stockage de l'information. Pour cela, il est important de pouvoir développer des systèmes comportant plus de deux états stables et qui peuvent être mis en forme facilement pour être intégrés et utilisés dans les dispositifs/matériaux.

Une des approches le plus prometteuses pour la fabrication de ce type de matériaux moléculaires consiste à déposer une monocouche d'un matériau photochrome sur une surface. Ainsi, le groupe de Feringa[1] a préparé un dérivé du dithiényléthène fonctionnalisé par un groupement éthoxy-silane (Schéma 21) permettant la formation d'une monocouche de diaryléthène sur une surface conductrice et transparente d'ITO. Etudiée dans sa forme fermée par voltampérométrie cyclique, cette monocouche de diaryléthène ne produit qu'une oxydation irréversible à E_{pa} = 1,15 V vs ECS. Cependant, lorsque plusieurs cycles de balayage étendus sont réalisés jusqu'à 1,2 V vs ECS, ie. au-delà de l'oxydation irréversible de l'isomère ouvert, ou lorsque la surface est soumise à une irradiation UV, il apparaît une vague réversible à 0,42 V vs ECS caractéristique de la réponse voltammétrique de la forme fermée. Une irradiation ultérieure de la surface dans le visible ou l'application de plusieurs cycles voltammétriques limités à la fenêtre 0 - 0,6 V vs ECS s'accompagne de la disparition progressive du signal réversible à 0,42 V vs ECS révélant un retour vers la forme initiale ouverte pour ce dérivé de diaryléthène immobilisé en surface. Plusieurs cycles de commutation entre les isomères ouverts et fermés ont été effectués confirmant les potentialités des photochromes en tant que structures moléculaires de base pour l'élaboration de dispositifs de stockage de l'information à molécule unique.

Cependant, dans le cas de monocouches, comme dans l'exemple antérieur avec le DTE (Schéma 21), l'absorbance mesurée reste très faible compte tenu d'un faible nombre de molécules immobilisées. Une lecture spectrophotométrique de l'état du système est donc difficile à réaliser, à la limite du seuil de détection de l'appareillage. Une meilleure efficacité du dispositif sera atteinte si la «coloration» de la surface diffère fortement selon l'état du système.

Il faut donc viser une densité surfacique de photochrome importante et faire appel à des photochromes pour lesquels les deux isomères présentent de grandes différences dans leurs propriétés d'absorption UV/Visible.

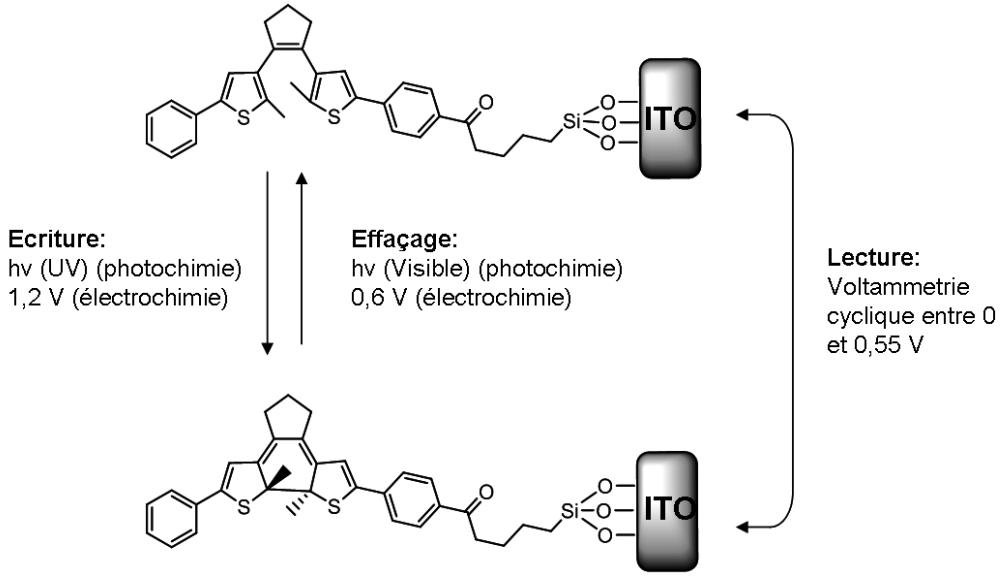


Schéma 21. *Stockage de l'information dans une monocouche de dérivé du diaryléthène, par* électrochimie et photochimie[1].

Une façon simple d'augmenter la densité surfacique consiste à faire appel à des films polymères de type polypyrroles ou polythiophènes obtenus par électropolymérisation[2]. Cette méthode d'immobilisation a notamment été utilisée avec des dérivés du composé 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (**1f**)[3,4]. L'électropolymérisation du motif DHP fonctionnalisé par des groupements thiophène permet le dépôt en surface d'un film mince de polythiophène-DHP. Cependant, il s'avère que le squelette du polymère absorbe dans le domaine du visible et vient masquer la réponse photochimique propre au dérivé **1f**. De plus, dans ce type de film, la conversion accompagnant la photo-isomérisation n'est pas quantitative[3]. Une autre limitation réside dans la faible stabilité du dépôt qui peut se resolubiliser en présence de certains solvants.

Dans la mesure où nous souhaitons fabriquer des multicouches de matériaux photochromes et également pouvoir adresser individuellement chaque molécule tout en contrôlant la distribution spatiale d'une couche donnée (condition requise pour l'élaboration de dispositif potentiellement utilisable pour le stockage de l'information), nous avons choisi de mettre en œuvre une technique de dépôt "couche par couche" ("layer by layer").[5,6] Cette méthode d'assemblage multicouche séquentielle, dont le principe est représenté sur le Schéma 22 permet d'obtenir des films minces ordonnés et de composition contrôlée.

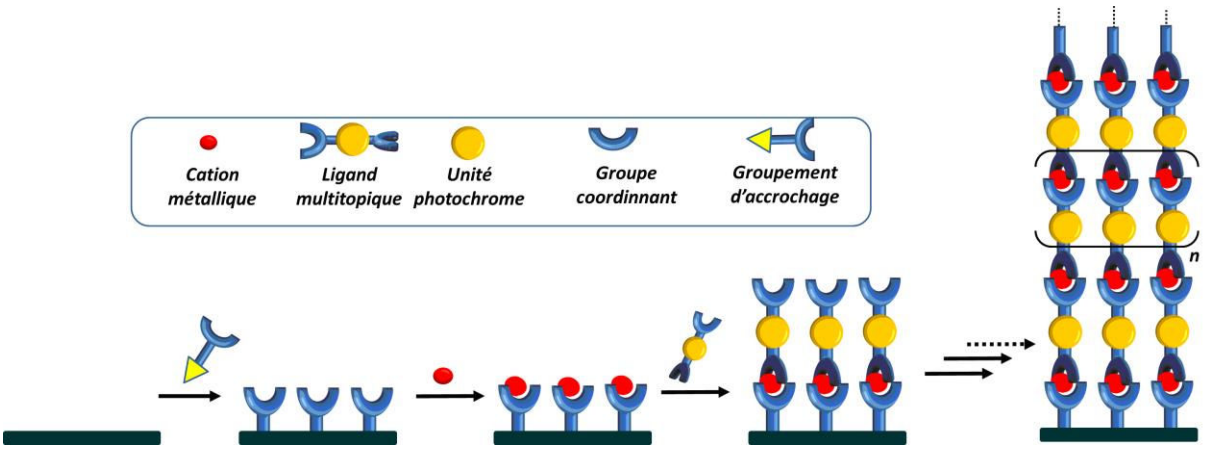


Schéma 22. Elaboration de couches minces de polymères de coordination par la méthode couche-par-couche.

L'objectif consiste à construire pas à pas un polymère photochrome directement sur la surface, la cohésion du système étant assurée par des liaisons de type métal-ligand. Cette chaîne est construite de façon contrôlée et par auto-assemblage via le trempage séquentiel de la surface dans des solutions d'ions métallique purs et de ligands ditopiques. Ces derniers sont constitués de deux unités coordinantes reliées par un espaceur, ici le motif phototochrome. L'association au sein d'un même matériau d'unités photochromes et de complexes métalliques est très avantageuse dans le cas où le comportement d'un de ces éléments (photochrome ou centre métallique) influe sur le second, puisque des effets de synergie peuvent être observés. Au contraire, si les deux éléments se comportent de manière indépendante, des matériaux multicommutables peuvent être formés.

Dans ce type d'assemblage, le groupement terpyridine est souvent choisi comme unité coordinante en raison de son aptitude à complexer la plupart des métaux de transition dans une géométrie octaédrique (stœchiométrie de type 2:1, ligand:métal), donnant accès à des complexes $M(terpy)_2$ ayant des propriétés physico-chimiques (optiques, rédox, magnétiques) bien définies. C'est ce ligand que nous avons choisi d'associer au motif DHP dans le cadre de cette étude. Plus précisément, notre stratégie a été de mettre en œuvre les dérivés $\mathbf{3_f}$ et $\mathbf{9_f^{2+}}$ préalablement décrits dans le chapitre II (Schéma 23), dans lesquels le motif photochrome 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène relie deux unités terpyridine, par l'intermédiaire soit d'un groupement phényle (composé $\mathbf{3_f}$), soit d'un lien de type "benzyle-pyridinium" (composé $\mathbf{9_f^{2+}}$). Comme indiqué dans le chapitre II, ces deux structures sont très différentes en termes de conjugaison et d'effets électroniques et devraient mener à des matériaux possédant des propriétés différentes.

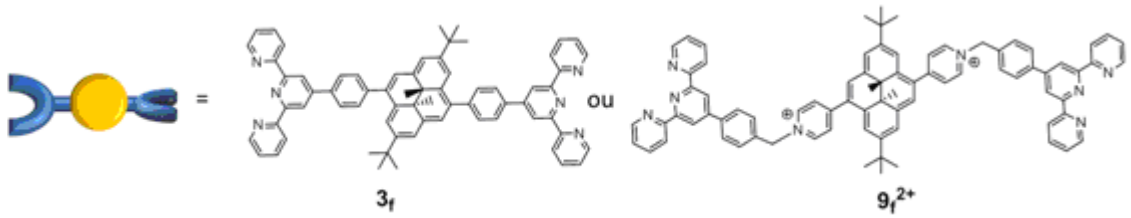


Schéma 23. *Composés intégrant l'unité DHP mis en œuvre pour la conception de films minces* selon la méthode d'auto-assemblage "couche par couche".

Pour chaque ligand, trois complexes ont été synthétisés en utilisant comme centres métalliques les ions Co^{2+}, Fe^{2+} et Zn^{2+}. Ces cations ont été choisis pour les raisons suivantes :

- Les complexes de cobalt avec les terpyridines ($Co(terpy)_2$) se distinguent aisément par trois couleurs différentes en fonction de ses trois états d'oxydation généralement accesibles (+I, +II et +III)[7] enrichissant le nombre de lectures possibles. De plus, les complexes de Co (II) sont susceptibles de subir des transitions de spin[8] dans une gamme de températures très accessibles offrant une possibilité supplémentaire de commande et de lecture du système.

- Les complexes de fer avec le ligand terpyridine ($Fe(terpy)_2$) sont accessibles sous les états d'oxydation +II et +III et ont déjà été utilisés pour des applications dans des dispositifs électrochromes[9], en tirant profit d'une forte absorbance du complexe de Fe(II) dans le domaine du visible au voisinage de 570 nm ($\varepsilon \approx 2{,}5 \times 10^4$ $M^{-1}.cm^{-1}$, selon la nature du ligand et du milieu) due à un transfert de charge du métal au ligand (MLCT), tandis que le complexe de Fe (III) correspondant n'absorbe pas dans le visible.

- Les complexes de Zn(II) avec le ligand terpyridine ($Zn(terpy)_2$), diamagnétiques, rédox-inactifs et transparents dans le visible, permettent d'isoler la contribution du cœur photochrome du monomère dans la réponse électrochimique ou optique du polymère tout en ouvrant la voie à une caractérisation aisée par RMN.

Notre travail a donc consisté à fabriquer les films moléculaires auto-assemblés puis à caractériser leurs propriétés optiques et rédox, afin de mettre en évidence leurs propriétés de commutation. Toutefois, avant de construire ces films minces et afin de prédire le comportement des polymères photochromes en surface, une première étape a consisté à préparer et caractériser les briques élémentaires de ces polymères, à savoir les complexes métalliques $[M(\mathbf{2_f})_2]^{2+}$ et $[M(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ représentés sur la Figure 33. Ceux-ci associent un complexe métallique ($M(terpy)_2$) à deux unités photochromes et constituent donc des

composés de référence. Il est en effet important d'évaluer l'effet du métal sur le comportement photochrome du cœur DHP. Ces composés modèles ont donc été préparés et caractérisés en solution. Les données physico-chimiques obtenues ont été ensuite utilisées pour la caractérisation ultérieure des films minces et pour prédire le comportement des assemblages sur les surfaces.

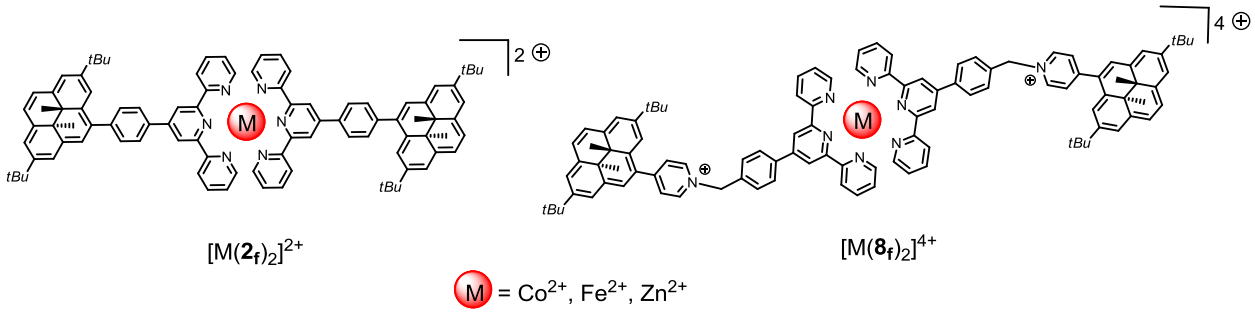


Figure 33. Complexes de références étudiés.

2. Synthèse des complexes métalliques

La synthèse des complexes $[M(\mathbf{2_f})_2]^{2+}$ et $[M(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn) est réalisée en milieu acétonitrile et sous atmosphère inerte, en mélangeant les ligands $\mathbf{2_f}$ ou $\mathbf{8_f}^+$ avec un demi-équivalent stœchiométrique de cation métallique, sous forme de sel de tétrafluoborate. A titre d'exemple, la synthèse de $[M(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ est représentée sur la Figure 34. Après deux heures de reflux puis concentration du milieu réactionnel par évaporation partielle du solvant, l'addition d'éther diéthylique permet la précipitation du complexe qui est isolé par filtration. Ces différents complexes métalliques ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 90% et leurs structures ont été confirmées par spectrométrie de masse, RMN ^{1}H (pour les complexes de fer et de zinc) et par spectroscopie d'absorption UV/Visible.

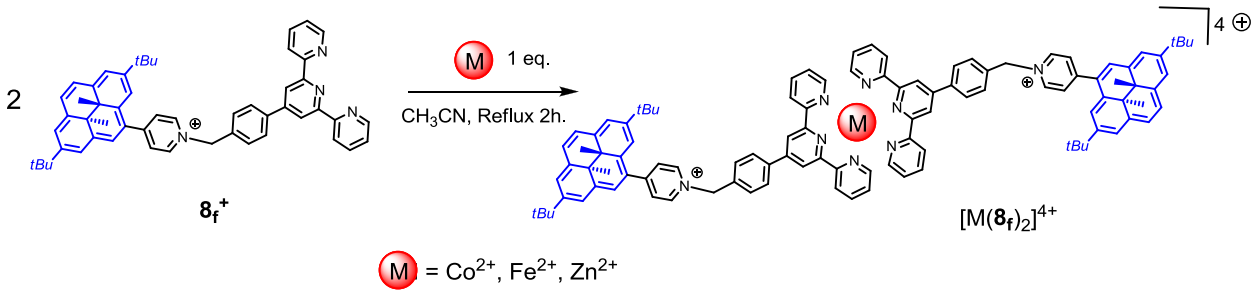


Figure 34. Synthèse des complexes métalliques $[M(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$.

3. Photoconversion des complexes métalliques

L'isomérisation (forme fermée→ forme ouverte) des complexes $[M(\mathbf{2_f})_2]^{2+}$ et $[M(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ (M = Co^{2+}, Fe^{2+} et Zn^{2+}) a été étudiée en milieu acétonitrile par irradiation lumineuse (λ> 490nm). La réaction retour (forme ouverte→forme fermée) a été opérée par irradiation UV (254 nm) et par relaxation thermique. Ces conversions ont été suivies par spectroscopie UV/Visible, électrochimie et RMN ^{1}H.

3.1. Analyse spectrophotométrique de la conversion forme fermée ↔ forme ouverte

Les propriétés de photo-commutation des complexes synthétisés ont d'abord été étudiées par spectrophotométrie. Les caractéristiques UV/Visible des différents complexes sont regroupées dans le Tableau 9. Les spectres UV/Visible sont enregistrés régulièrement au cours de l'irradiation. Par exemple, la Figure 35 présente l'évolution du spectre UV/Visible d'une solution de $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ au cours de l'irradiation dans le domaine du visible. L'intensité des bandes d'absorption dans le visible et dans le proche UV (270, 339, 424, 528 et 669 nm), caractéristiques du cœur DHP, diminue progressivement. Après 25 secondes d'exposition au rayonnement visible, on n'observe plus d'évolution appréciable dans le spectre sans perte de son intégrité : au-delà des 25 secondes, il apparaît que l'irradiation prolongée conduit vraisemblablement à la dégradation du composé mise en évidence par l'élargissement des bandes d'absorption dans le proche UV et une disparition des points isosbestiques.
Une conversion de 100% en forme ouverte $[Zn(\mathbf{8_o})_2]^{4+}$correspondrait à la disparition complète des bandes d'absorbance dans la zone visible. En prenant en compte la valeur de l'absorbance minimale atteinte en fin de processus avant dégradation, un taux de conversion d'au minimum 50% est obtenu pour le complexe $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$.

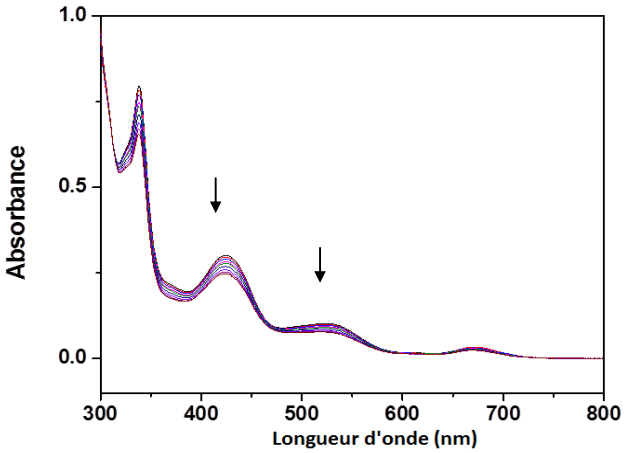


Figure 35. Évolution du spectre UV/Visible *d'une solution de* $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ sous irradiation dans le visible (C = 10^{-5}M, CH_3CN, M, l = 1 cm, *temps total d'irr*adiation 25 s).

Des résultats équivalents ont été obtenus avec les autres complexes du ligand $\mathbf{8_f}^+$: $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ et $[Co(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$. Les taux de conversion obtenus sont voisins, 22% ($[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$) et 25% ($[Co(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$), atteints pour des temps de l'ordre de 25 s. Le spectre de la solution du complexe $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ présente une bande d'absorption intense de transfert de charge MLCT à 568 nm qui rend compte d'une transition permise et qui persiste au cours de l'irradiation. Elle est voisine de celle située à 572 nm (ε = 25900 $M^{-1}.cm^{-1}$) pour le complexe $Fe(terpy)_2^{2+}$. Dans le cas du complexe de cobalt, $[Co(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$, une bande de transfert de charge MLCT de plus faible intensité et située vers 510 nm (ε = 2700 $M^{-1}.cm^{-1}$) est attendue, mais elle est masquée par l'absorption du motif photochrome.

La réaction de fermeture a ensuite été réalisée avec succès par irradiation UV (254 nm) des solutions précédentes. Dans tous les cas, les solutions de départ (c'est-à-dire contenant uniquement les espèces "fermées") ont été régénérées avec succès, après une irradiation de 40s. Cette réaction de fermeture est donc efficace avec ces complexes métalliques.

Enfin, il est important de vérifier que ces molécules ne perdent pas leur aptitude à se commuter entre les états ouverts et fermés au cours de plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture. Des cycles successifs ont donc été opérés en prenant le complexe de $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ comme système modèle. La Figure 36 illustre l'évolution de l'absorbance d'une solution de $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ au cours de quatre cycles successifs.

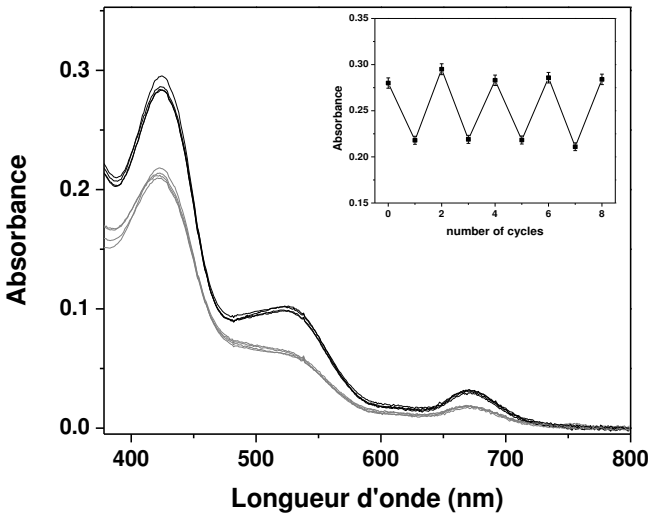


Figure 36. Evolution du spectre UV/Visible du complexe $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ au cours de plusieurs cycles ouverture-fermeture. En insert : évolution *de l'absorbance à 424 nm ; (*concentration = 10^{-5} M, CH_3CN, C = 10^{-5}M, l = 1 cm ; dur*ée de la phase d'ouverture : 25* s et de fermeture : 40 s)

La conversion de la forme DHP vers la forme CPD a été effectuée par irradiation visible pendant 25 s tandis que la réaction retour a été réalisée par irradiation dans l'UV (254nm) pendant 40 secondes. Ce temps d'irradiation permet la conversion quantitative de la forme ouverte vers la forme fermée, jugée par la restauration complète du spectre d'absorption initial. La variation d'absorbance est très régulière et les deux états restent bien distinguables au cours des cycles. Prolongé sur une vingtaine de cycles, nous n'observons pas de dégradation notable, illustrant la bonne cyclabilité de ce composé.

Les mêmes suivis spectrophotométriques ont été réalisés avec les complexes métalliques du ligand **2f**. On observe pour tous les complexes testés dans les mêmes conditions une très faible photo-réactivité et les absorbances caractéristiques ne subissent qu'une modification limitée à ≈ 1%, même après une irradiation de plus de deux heures. La photo-isomérisation des complexes de type $[M(\mathbf{2_f})_2]^{2+}$ (M = Co, Fe, Zn) est donc très lente ou inhibée.

Tableau 9. Données UV/Visible en milieu CH_3CN des composés du type $[M(L)_2]^{x+}$ (M = Co, Fe, Zn ; L = **2f**, **8f**$^+$, x = 2 ou 4) sous forme fermée *(indice 'f') ou ouverte (indice 'o').*

Composés	λ_{max} /nm ($\varepsilon_{max}/10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$)
2f	276 (5,99), 346 (4,48), 388 (3,30), 464 (0,65), 649 (0,08)
$[Co(\mathbf{2f})_2]^{2+}$	276 (11,0), 343 (3,17), 388 (1,53), 487 (0,40), 649 (0,09)
$[Fe(\mathbf{2f})_2]^{2+}$	285 (5,8), 346 (11,8), 388 (6,9), 480 (2,1), 573 (3,2), 652 (0,4)
$[Zn(\mathbf{2f})_2]^{2+}$	278 (11,1), 345 (4,4), 389 (2,2), 486 (0,55), 648 (0,6)
8f$^+$	275 (2,9), 337 (3,3), 423 (1,6), 524 (0,5), 672 (0,1)
$[Co(\mathbf{8f})_2]^{4+}$	283 (21,3), 337 (12,1), 424 (4,5), 527 (1,5), 672 (0,5)
$[Co(\mathbf{8o})_2]^{4+}$ [a]	283, 337, 420
$[Fe(\mathbf{8f})_2]^{4+}$	283 (21,1), 338 (12,0), 426 (4,5), 531 (2,3), 568 (2,8), 671 (0,6)
$[Fe(\mathbf{8o})_2]^{4+}$ [a]	283, 338, 424, 568
$[Zn(\mathbf{8f})_2]^{4+}$	270 (20,4), 339 (7,9), 424 (3,0), 528 (1,0), 669 (0,3)
$[Zn(\mathbf{8o})_2]^{4+}$ [a]	276 , 339, 423

[a] *données UV/Visible en fin d'irradiation. Les absorbances visibles indiquées ici représentent l'absorbance résiduelle de la forme fermée en raison d'une conversion non quantitative et celle liée à la bande d'absorption MLCT inchangée au cours de l'irradiation.*

Cette différence importante de photo-réactivité entre les deux familles de complexes s'explique en partie par le fait que, pour le ligand **2f**, les sous-unités DHP et terpyridine sont partiellement conjuguées par le groupement phényle ce qui augmente la stabilité du système par délocalisation électronique et assure une communication entre l'unité photochrome et le complexe métallique. Une inhibition de l'absorption lumineuse par le centre métallique ("quenching"), lorsque celui-ci absorbe dans le visible, n'est également pas à exclure. A l'opposé, le ligand **8f**$^+$ contenant un lien pyridinium, ce qui limite la communication entre l'unité photochrome et le complexe métallique terpyridinique, ce qui rend les deux entités plus indépendantes. De plus, comme observé lors des études exposées dans le chapitre II, l'effet électro-attracteur du groupement pyridinium affaiblit la liaison centrale du photochrome, facilitant sa photo-ouverture. Toutefois, cette ouverture n'apparaît pas quantitative et devra être optimisée, par exemple en jouant sur la nature du métal et la longueur d'onde d'irradiation.

3.2. Etude de la réaction retour par relaxation thermique

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la conversion thermique de la forme ouverte (CPD) vers la forme fermée (DHP) du complexe $[Zn(\mathbf{8})_2]^{4+}$ont été estimés en réalisant un suivi spectrophotométrique UV/Visible de la réaction retour à trois températures (25°C, 30°C et 40°C). Les solutions de complexes initialement sous forme fermée sont préalablement irradiées dans le visible jusqu'à atteindre le taux maximal de conversion en forme ouverte. Elles sont alors thermostatées à la température désirée puis laissées à l'obscurité. Un spectre UV/Visible est enregistré périodiquement. La Figure 37 montre, à titre d'exemple, l'évolution au cours du temps du spectre lors de la conversion thermique à 40°C. Comme attendu, on observe une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome signant une restauration du composé initial par relaxation thermique. En fin de processus, lorsque l'on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV/Visible, le spectre de départ est retrouvé quantitativement. Le Tableau 10 regroupe les données obtenues en faisant l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre[10], de manière similaire à l'étude exposée dans le chapitre II (les mesures d'absorbance en fonction du temps ont été réalisées à 424 nm).

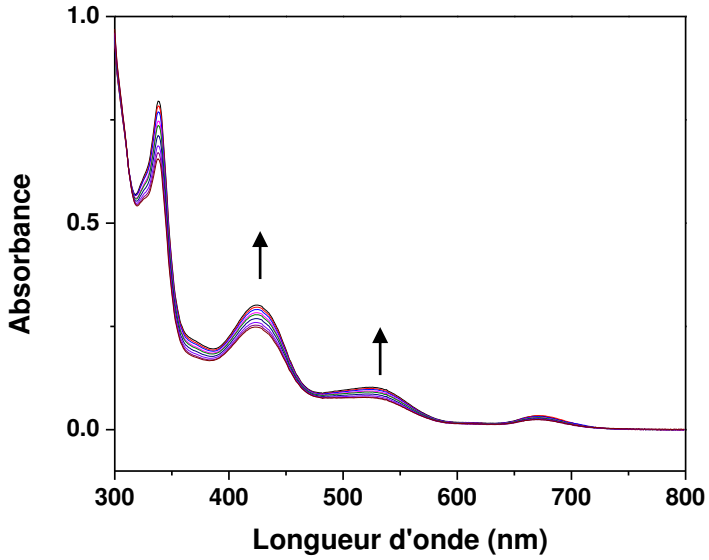


Figure 37. Évolution du spectre UV/Visible d'*une solution du complexe* $[Zn(\mathbf{8})_2]^{4+}$ préalablement transformé en sa forme ouverte par irradiation visible (taux de conversion 25 %) en fonction du temps (30 min entre deux enregistrements) à 40°C. (C = 10^{-5} M, CH_3CN, l = 1 cm).

Tableau 10. Constantes de vitesse k, temps de demi-vie, $t_{1/2}$, *et énergies d'activation* caractéristiques du retour de la forme CPD à la forme DHP du complexe $[Zn(\mathbf{8})_2]^{4+}$ par relaxation thermique [a].

T (K)	K (10^{-5} s^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	E_a (kcal/mol)
298	3,5 ± 0,2	5,3	
303	5,3 ± 0,2	3,6	19 ± 2
313	16 ± 1	1,2	

[a] C = 10^{-5} M, CH_3CN

Les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) sont de l'ordre de quelques heures et l'énergie d'activation mesurée (19 kcal/mol) est en accord avec les données de la littérature concernant les dérivés DHP (généralement de l'ordre de 20 kcal/mol) [11].

Nous avons également tenté de réaliser une étude similaire avec les complexes de Fe(II) et de Co(II). Toutefois, il n'existe pas, pour ces complexes, de bande d'absorption spécifique pour laquelle seule la forme fermée ou ouverte absorbe. Dans tous les cas, la contribution du complexe métallique, coloré, intervient et il apparaît que cette contribution dépend de l'état du système. Pour cette raison, il semble délicat de pouvoir extraire des données fiables par cette méthode.

3.3 Analyses électrochimiques de la photoconversion

L'ensemble des données électrochimiques est regroupé dans le Tableau 11. Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence Ag^+/Ag 10^{-2} M dans l'électrolyte considéré. L'étude voltammétrique (0,1 V/s) a été réalisée dans deux solvants différents pour des raisons de solubilité : le diméthylformamide (DMF) pour les complexes dérivés de $\mathbf{2_f}$, et l'acétonitrile pour les composés dérivés de $\mathbf{8_f}^+$.

Pour la forme fermée du ligand libre, limitée à la zone des potentiels positifs (0 - 1,5V), cette réponse est caractérisée par une vague réversible monoélectronique (déterminée par coulométrie) à $E_{1/2}$ = 0,29 V pour $\mathbf{2_f}$ et $E_{1/2}$ = 0,42 V pour $\mathbf{8_f}^+$ correspondant au couple $DHP^{\cdot+}$ /DHP, suivie d'une vague irréversible monoélectronique à E_{pa} = 0,71 V pour $\mathbf{2_f}$ contre E_{pa} = 0,92 V pour $\mathbf{8_f}^+$. Cette vague correspond à la formation du dication instable DHP^{2+} qui subit ensuite des réactions chimiques qui sont à l'origine de l'irréversibilité du système. Les potentiels caractéristiques de $\mathbf{8_f}^+$ pour ces deux systèmes sont logiquement supérieurs à ceux de $\mathbf{2_f}$ en raison de la substitution par le groupement électro-attracteur pyridinium. Dans la zone des potentiels négatifs accessibles, seul $\mathbf{8_f}^+$ présente une réponse voltammétrique,

caractérisée par deux signaux réversibles à $E_{1/2}$ = -1,40 V et $E_{1/2}$ = -1,92 V attribués à un transfert d'électron centré sur le groupement pyridinium et sur l'unité terpyridine respectivement.

Tableau 11. Données électrochimiques[a] pour les ligands **2f** et **8f**$^+$ et leurs complexes correspondants.

Composés	$E_{1/2}$ $DHP^{\cdot+}/DHP$	E_{pa} $DHP^{2+}/DHP^{\cdot+}$	$E_{1/2}$ M^{III}/M^{II}	E_{pa} (forme ouverte)
2f [b]	0,29 (90)	0,71 (ir)	-	[d]
$[Co(\mathbf{2f})_2]^{2+}$ [b]	0,29 (68)	0,71 (ir)	-0,085	[d]
$[Fe(\mathbf{2f})_2]^{2+}$ [b]	0,29 (57)	0,70 (ir)	-	[d]
$[Zn(\mathbf{2f})_2]^{2+}$ [b]	0,29 (74)	0,75 (ir)	-	[d]
8f$^+$ [c]	0,42(73)	0.92 (ir)	-	1,2 (ir)
$[Co(\mathbf{8f})_2]^{4+}$ [c]	0,39 (71)	0,90 (ir)	-0,085	1,2 (ir)
$[Fe(\mathbf{8f})_2]^{4+}$ [c]	0,39 (69)	0,85 (ir)	0,740	1,2 [e] (ir)
$[Zn(\mathbf{8f})_2]^{4+}$ [c]	0,39 (68)	0,89 (ir)	-	1,2 [e] (ir)

[a] V vs Ag^+/Ag 10^{-2} M ; $E_{1/2} = [E_{pa}+E_{pc}]/2$ en volts. Entre parenthèses : $\Delta E = E_{pa}-E_{pc}$ mV ; ir = irréversible ; Electrode de travail : carbone vitreux ; v = 0,1 Vs^{-1}. [b] (**2f** et ses complexes), 1 mM, DMF + TBAP 0,1 M. [c] 1 mM, CH_3CN + TBAP 0,1 M (**8f**$^+$ et ses complexes). [d] *pas d'isomérisation.* [g] faible intensité

La conversion entre les isomères fermés et ouverts des complexes métalliques à base de **8f**$^+$ a pu être observée par voltammétrie cyclique dans la mesure où chacune de ces deux formes possède une réponse électrochimique clairement identifiable et qui lui est propre. Par exemple, la Figure 38 illustre la réponse électrochimique du complexe $[Co(\mathbf{8f})_2]^{4+}$ étudiée dans les mêmes conditions que le ligand libre avant et après ouverture du cœur DHP par irradiation. Pour le complexe sous forme fermée ou ouverte, on observe la présence des signaux relatifs au cœur DHP ou CPD et ceux relatifs à l'unité $Co(terpy)_2^{2+}$. Ces derniers, inchangés au cours de l'irradiation, sont caractérisés par deux vagues monoélectroniques et réversibles à $E_{1/2}$ = -1,069 V (Co^{II}/Co^{I}) et -0,085 V (Co^{III}/Co^{II}). Cependant, même après irradiation pendant 2,5 h dans le visible, les signaux propres de la forme DHP sont encore présents. Comme cela a déjà été observé lors du suivi spectrophotométrique, la photoconversion du complexe sous sa forme DHP n'est donc pas quantitative.

Des résultats équivalents ont été obtenus avec les complexes de zinc et de fer du ligand **8f**$^+$: dans le cas du complexe de zinc, seule la contribution du cœur photochrome dans la réponse électrochimique sous forme fermée et ouverte est observée, l'unité $Zn(terpy)_2^{2+}$ étant rédox-

inactive tandis que la réponse du complexe de fer présente une vague additionnelle monoélectronique réversible à $E_{1/2}$ = 0,740 V (Fe^{III}/Fe^{II}) inchangée au cours de l'irradiation.
La faible aptitude des complexes métalliques synthétisés avec le ligand **2f** à s'ouvrir sous irradiation lumineuse a également été confirmée par voie électrochimique. Aucune modification significative des voltampérogrammes des complexes de fer, cobalt ou zinc sous forme fermée n'a pu être mise en évidence après irradiation de la solution.

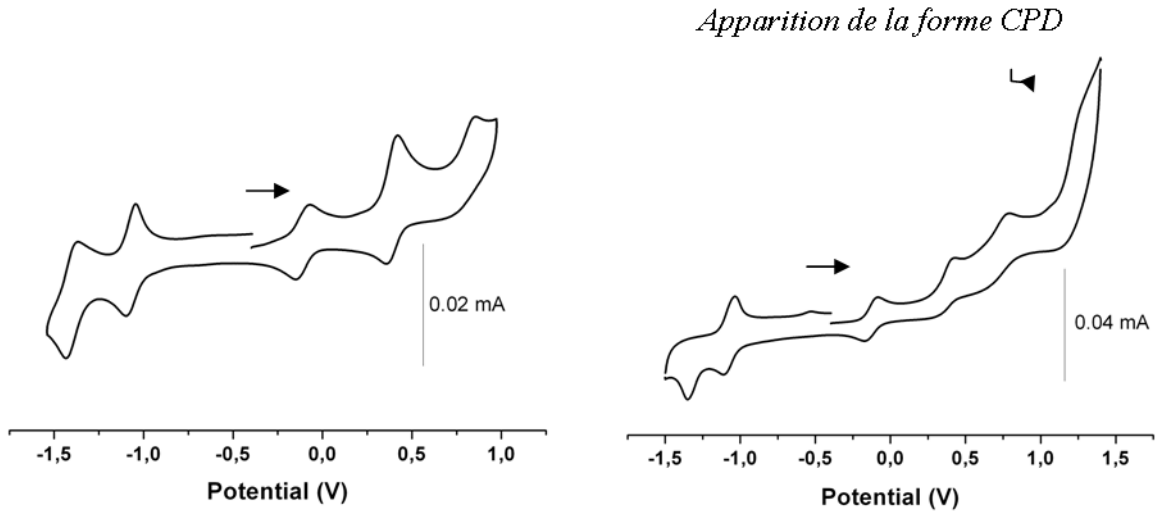


Figure 38. *Voltammogramme d'une solution de* $[Co(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ 5,4 10^{-4}M, CH_3CN + TBAP 0,1M ; v = 0,1 V/s ; Electrode de travail : carbone vitreux (diamètre 3 mm) ; V vs Ag^+/Ag 10^{-2} M ; Figure de gauche : avant irradiation dans le visible ; Figure de droite : Voltammogramme étendu à 1,4V obtenu après irradiation *; temps d'irradiation = 2,5h.*

3.4 Analyse par spectrométrie RMN du processus de photo-isomérisation

Le processus d'isomérisation a été suivi par RMN ^{1}H pour les complexes diamagnétiques de Fe(II) et de Zn(II) en enregistrant les spectres de RMN avant et après irradiation. Les complexes de Co(II) paramagnétiques sont exclus de cette analyse. Notons dès à présent que les spectres RMN ^{1}H des complexes formés avec le ligand **2f** ne sont pas modifiés lors d'une irradiation prolongée, confirmant à nouveau la faible aptitude de ces complexes à produire une photo-isomérisation.
Comme attendu, dans la structure fermée, les protons des méthyles internes, situés dans le cône d'anisotropie du système π, subissent l'influence du courant de cycle et sont très blindés (Tableau 12). Ils apparaissent sur le spectre de RMN dans une zone de déplacements négatifs,

sous forme de deux singulets intégrants chacun pour trois protons (-3,84 et -3,79 ppm pour $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ en milieu CD_3CN). En revanche, pour la forme CPD, ces méthyles sont environnés d'une plus faible densité électronique et les protons correspondant résonnent dans la zone positive des déplacements chimiques (1,43 et 1,52 ppm pour $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$).

Tableau 12. Valeurs des déplacements chimiques[a] de RMN ^1H des signaux des méthyles internes des formes DHP et CPD.

Composé	Méthyles internes de la forme DHP	Méthyles internes de la forme CPD [b]
$[Fe(\mathbf{8})_2]^{4+}$	-3,79	1,43
	-3,84	1,52
$[Zn(\mathbf{8})_2]^{4+}$	-3,85	1,43
	-3,80	1,52

[a] δ/ppm, $1,8.10^{-3}$ M, CD_3CN, 500 MHz, 298 K. [b] Après irradiation visible (λ > 490 nm, 500W, 0°C, 3h30) du tube de RMN contenant initialement le forme fermée.

La comparaison des intégrations des signaux (Figure 39) de résonance d'un proton donné dans la forme fermée et dans la forme ouverte permet de quantifier le taux de conversion. Nous avons retenu le pic de résonnance des protons du lien méthyle situé entre les unités phényle et le pyridinium. Ce pic est observé à 6,05 ppm pour la forme fermée et à 5,85 ppm pour la forme ouverte. Nous avons ainsi déterminé un taux maximal de conversion de 57% pour $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ et de 60% pour $[Zn(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$, atteint après 3h30 d'irradiation visible du tube RMN contenant la solution de complexe ($1,8.10^{-3}$M) dans CD_3CN et sous atmosphère inerte.

Ces valeurs sont sensiblement améliorées par rapport aux taux maximaux de conversion déterminés par spectrophotométrie, voisins de 25%. De telles différences déjà observées dans le chapitre II, sont expliqués par le fait que le taux de conversion et sa cinétique sont sensibles aux conditions expérimentales : concentration initiale pour ces réactions du second ordre, puissance lumineuse reçue par le dispositif ou encore dispositifs expérimentaux différents.

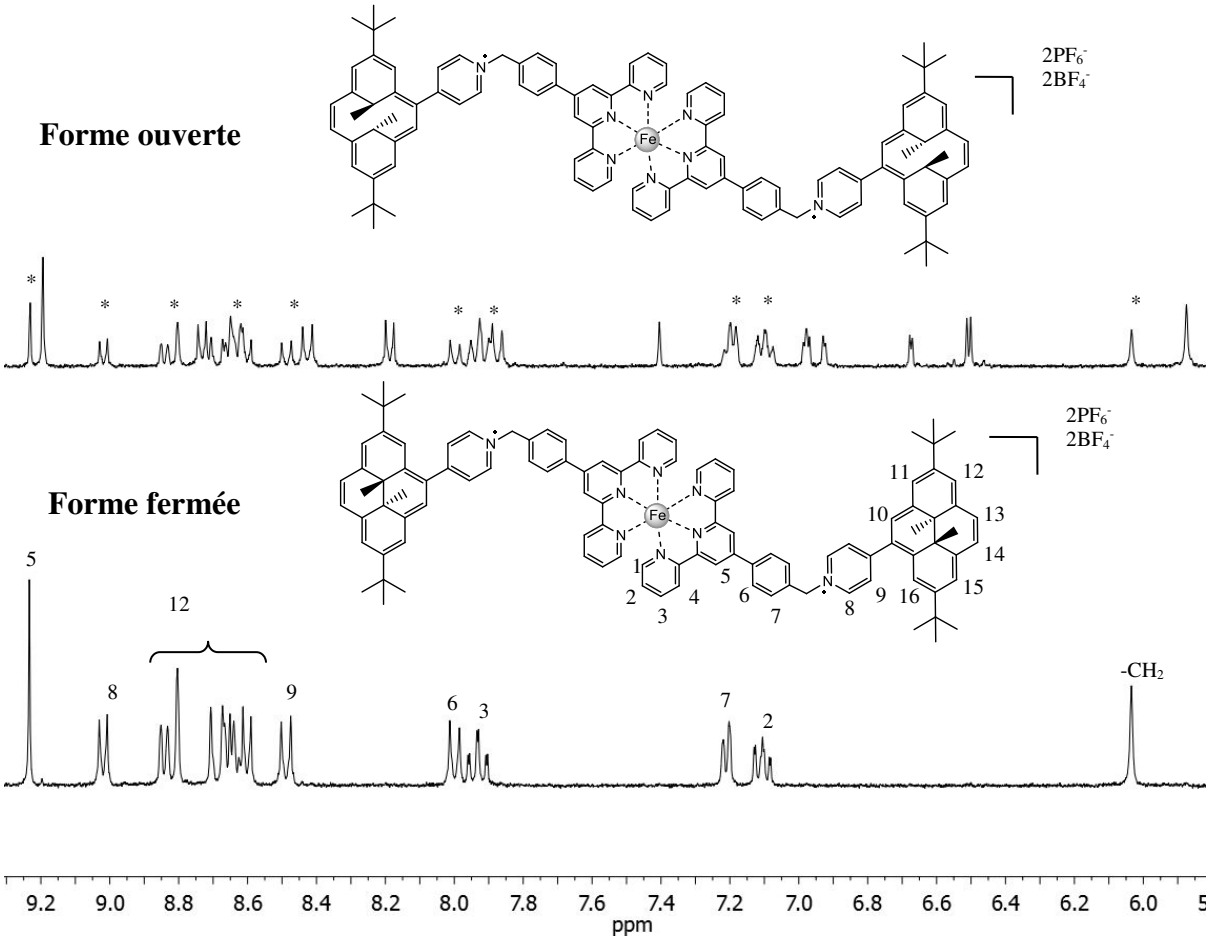


Figure 39. Spectre partiel de RMN ^{1}H de $[Fe(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ (CD_3CN, 1,8 10^{-3}M, 600 μL, sous atmosphère inerte) ; avant (en bas) et après (en haut) irradiation pendant 3h30 du tube de RMN. * représente les pics résiduels de la forme fermée.

3.5. Isomérisation des complexes modèles : conclusion

Les deux familles de complexes synthétisés diffèrent par la nature du bras reliant l'unité photochrome au ligand terpyridine qui est soit partiellement conjugué soit du type benzyle-pyridinium. L'efficacité du processus de commutation dépend fortement de la nature de ce bras. En effet, les complexes du ligand **2f** à bras phényle ne présentent aucune propriété de photochromisme exploitable. En revanche, les complexes métalliques à bras benzyle-pyridinium sont susceptibles de subir sous irradiation une conversion du groupement photochrome avec de bonnes cinétiques. Par comparaison, un dérivé du DHP associé à un complexe de type Fer-tris carbonyl, étudié par Mitchell et coll.[12] ne présente aucune activité photochrome alors que le ligand libre est doué de propriété de photoconversion[12]. Il apparaît donc que les systèmes contenant le lien pyridinium sont les meilleurs candidats pour l'élaboration de films minces commutables. On note toutefois que, dans les complexes

modèles utilisés, les unités DHP sont monofonctionnalisées alors que ce sont les ligands **3f** et **9f**$^{2+}$, difonctionnalisés, qui seront mis en œuvre pour la fabrication des films, ce qui peut donc conduire à des résultats différents.

4. Elaboration et étude de couches minces de polymères de coordination par la méthode couche-par-couche

Comme indiqué dans la première partie de ce chapitre, des composés commutables associant le motif DHP à des centres métalliques peuvent permettre de générer simplement un grand nombre d'états stables. Dans l'optique d'applications ou tout simplement pour des études fondamentales, il nous est apparu intéressant de fabriquer des couches minces de ces matériaux par une méthode couche par couche. Ainsi, comme représenté sur le Schéma 24, si l'on considère un simple complexe métallique présentant deux états rédox, on peut à priori obtenir un assemblage à quatre états en mettant simplement à profit les activités rédox et optiques du matériau.

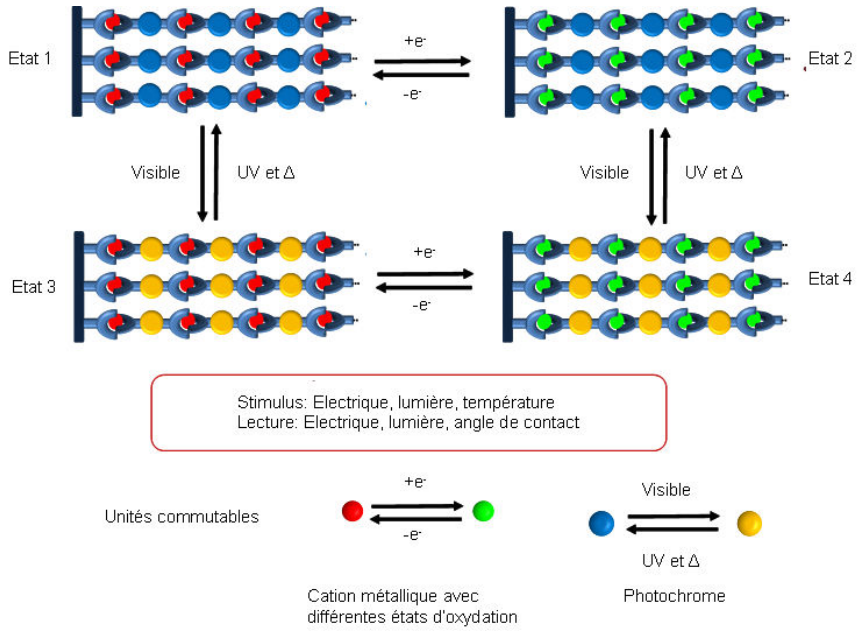


Schéma 24. *Différents états théoriquement accessibles pour une couche mince d'un polymère* de coordinatio*n contenant une unité photochrome autour d'une charnière type complexe* métallique rédox-actif.

La difficulté de ce travail réside dans la compatibilité entre les propriétés du complexe et le procédé de dépôt car les propriétés de commutation peuvent être très sensibles aux effets de l'environnement proche.

La plupart des travaux décrivant la synthèse des couches minces de complexes de coordination ont été réalisés par la technique d'assemblage par liaison de coordination[13,14,15]. Notre choix s'est porté sur cette technique car elle offre : un contrôle fin de l'épaisseur de la surface, la possibilité d'adresser différentes molécules et l'accès à des polymères originaux en jouant sur la nature et l'ordre/agencement des différentes briques, ce qui est impossible par synthèse classique (en solution).

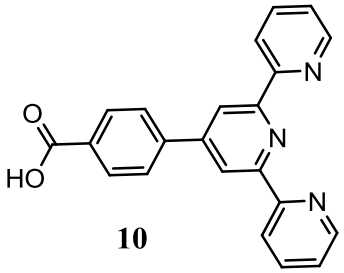
Dans le cadre de ce travail et suite aux résultats obtenus à partir des complexes modèles, les surfaces ciblées ont été préparées à partir du ligand photochrome $\mathbf{9_f}^{2+}$, contenant deux unités complexantes de type terpyridine et un lien de type pyridinium. Toutefois, des couches minces ont été également synthétisées à partir du ligand $\mathbf{3_f}$ car même si le composé modèle correspondant ($\mathbf{2_f}$) présente une isomérisation lente ou interdite, la comparaison des deux systèmes est intéressante et un comportement différent sur surface n'est pas exclu.

4.1 Elaboration des films minces de polymères à partir des ligands 3_f et 9_f^{2+}

Nous avons préparé des couches minces photochromes des polymères de coordination construits à partir des ligands $\mathbf{3_f}$ et $\mathbf{9_f}^{2+}$ et en utilisant le Co^{2+} et/ou le Zn^{2+} comme cation d'assemblage. Deux éléments clés de ce type de dépôt sont à considérer : le substrat et la première couche d'accrochage.

- le substrat : Différents types de substrats (Au, Si, SiO_2, verre…) ont été envisagés et notre choix s'est porté sur un substrat de quartz recouvert sur une face par de l'ITO. Cette surface peut être facilement fonctionnalisée par des acides carboxyliques[16] ou phosphoniques[17]. Par ailleurs, l'analyse des couches minces déposées est réalisable par spectroscopie d'absorption UV/Visible et par électrochimie, le substrat étant à la fois transparent et conducteur.

- *la couche d'accrochage* : cette couche est obtenue à partir d'un composé qui présente à la fois des propriétés de complexation pour assurer la croissance ultérieure de la couche mince et des propriétés d'accrochage adaptées au substrat. Suite à différents essais, nous avons choisi de fonctionnaliser les substrats d'ITO par réaction avec l'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl)benzoïque (**10**) (Figure 40)[18].



10

Figure 40. Structure de la molécule **10** *utilisée comme couche d'accrochage*[18].

La couche d'accrochage est générée par auto-assemblage sur le substrat par trempage de la surface dans une solution millimolaire d'acide benzoïque dans le chloroforme. Ce processus peut être considéré comme une estérification entre le groupement acide et les groupements alcool présents sur la surface d'ITO[19] :

$$R\text{-}OH \; + \; R'\text{-}COOH \rightarrow \; R'\text{-}COOR + H_2O$$

- assemblage du complexe : Une fois la couche d'accrochage formée, le substrat est plongé séquentiellement dans différentes solutions selon le schéma ci-dessous, pour obtenir le film souhaité (Schéma 25 et le Schéma 26).

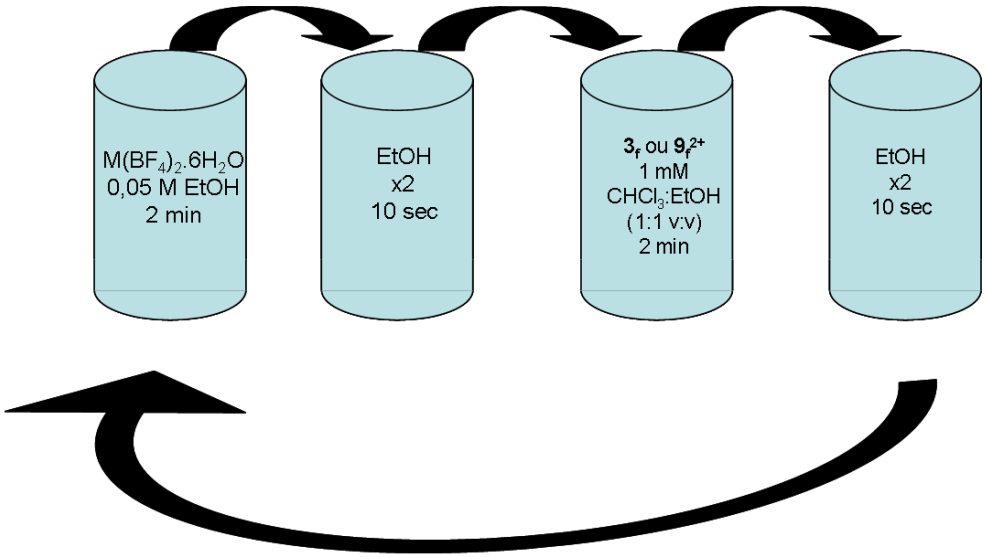


Schéma 25 . Mode opératoire pour la préparation des couches minces des polymères de coordination : trempage du substrat fonctionnalisé pendant 2 min dans une solution de $M(BF_4)_2$ $6H_2O$ (0,05 M, éthanol), rinçage pendant 2 *fois 10 s dans l'éthanol puis* immersion pendant 2 min dans une solution de ligand (1 mM, $CHCl_3$: éthanol, (1 : 1, v : v)). Le pro*cessus est répété autant de fois que nécessaire, selon l'épaisseur de la couche voulue.*

Le procédé est le suivant : le substrat est tout d'abord plongé dans une solution de cation métallique (0,05 M) pendant deux minutes, puis lavé deux fois pendant 10 secondes à l'aide

d'une solution d'éthanol (première étape). Ce substrat est ensuite immergé pendant deux minutes dans une solution de ligand $\mathbf{3_f}$ ou $\mathbf{9_f}^{2+}$ (1mM dans un mélange éthanol : chloroforme (1 : 1, v : v)), et lavé à nouveau dans l'éthanol deux fois pendant 10 secondes (deuxième étape). Ces étapes correspondent à un cycle et peuvent être répétées à volonté (Schéma 26) pour conduire à la formation des films poly($\mathbf{3_f}M^{2+}$) et poly($\mathbf{9_f}M^{4+}$)

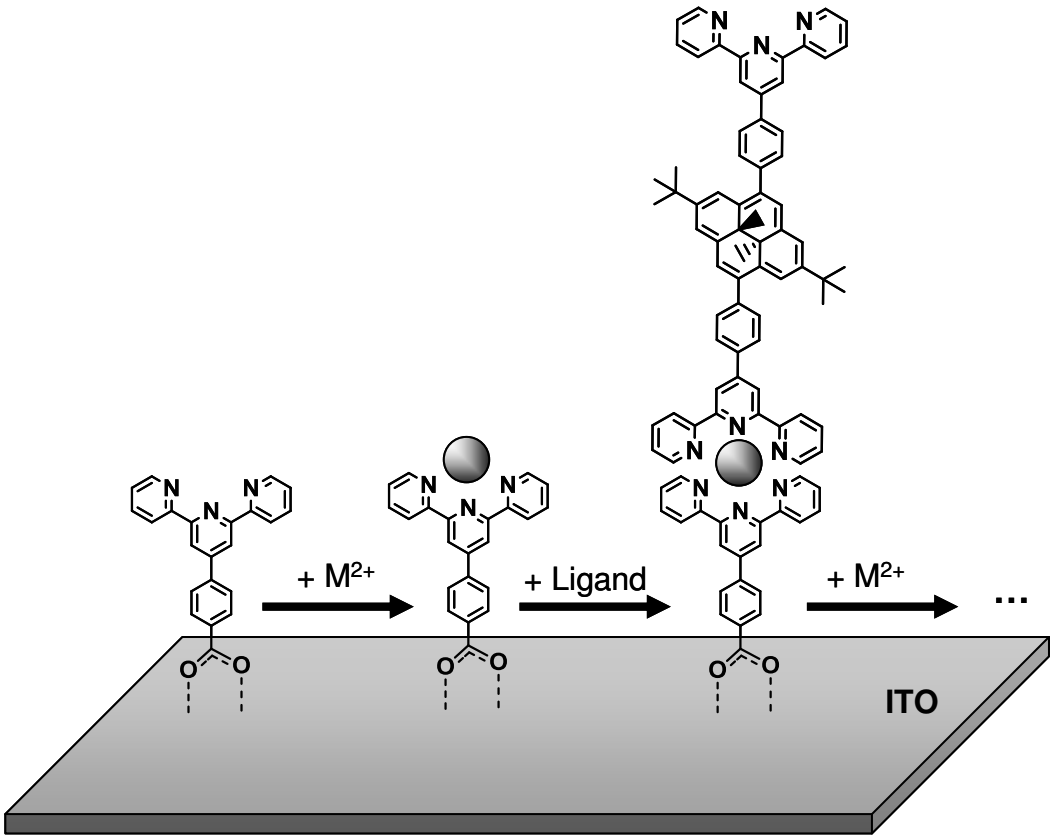


Schéma 26. Formation par auto-assemblage pas-à-*pas d'une couche mince de polymère de* coordination basé sur le ligand $\mathbf{3_f}$.

4.2. Caractérisation de couches minces de polymères de coordination issus à partir des ligands 3_f et 9_f^{2+}

4.2.1. Angle de contact ou propriétés de mouillabilité

Une façon simple de sonder l'état de la surface consiste à évaluer ses propriétés de mouillabilité, évaluées en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée. L'assemblage séquentiel des films poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) et poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) sur la surface d'ITO a donc été suivi par la mesure de l'angle de contact au cours des différents cycles de formation (Figure 41). Selon la surface exposée au solvant, c'est-à-dire soit le centre métallique complexé, soit le ligand libre, un angle de contact différent est mesuré, le centre métallique

complexé étant logiquement plus hydrophile que le ligand libre. De plus, comme attendu, entre chaque cycle de dépôt et pour une nature de surface équivalente, des angles de contact du même ordre de grandeur sont mesurés avec des profils réguliers à partir de la troisième couche. Les angles de contact observés sont de l'ordre de 60° et 40° après dépôt de cobalt et de 75° et 65° après accrochage de ligand pour poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) et poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) respectivement. L'assemblage du dépôt dérivé de $\mathbf{9_f}^{2+}$ semble donc plus hydrophile, ce qui est bien en accord avec sa nature cationique. Les différences observées pour l'angle de contact d'ITO vierge sont attribuées à la faible reproductibilité de l'état de la surface d'ITO, où les nombres de groupements hydroxyle protonés et non protonés peuvent varier[20,21,22,23].

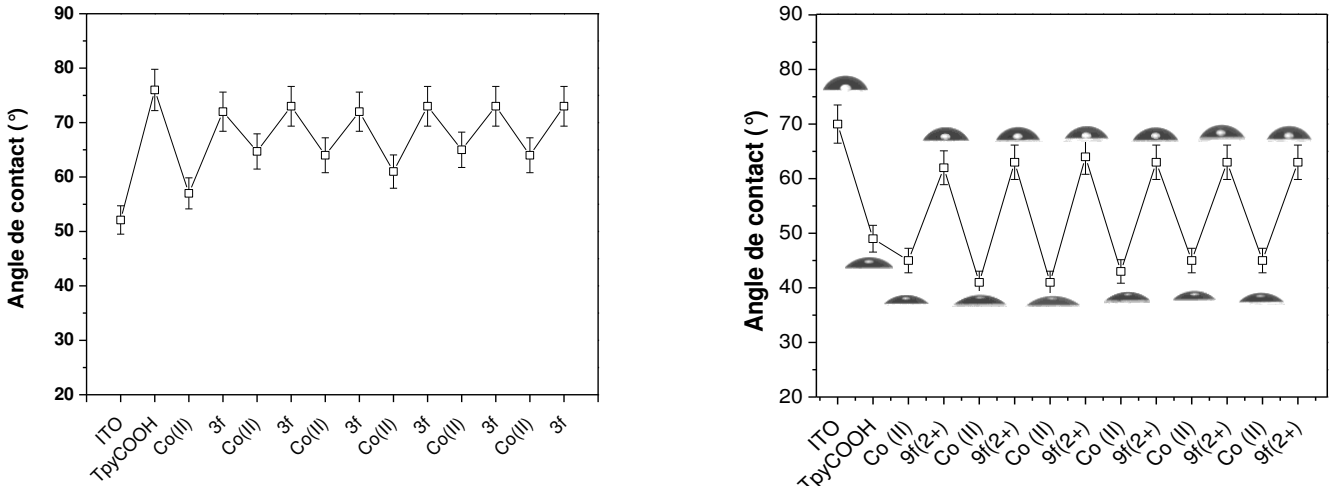


Figure 41. Suivi par angle de cont*act de l'assemblage* du poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) e du poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) sur une *surface d'ITO.* (6 cycles de dépôt)

4.2.2. Etude par spectroscopie UV/Visible

Les couches minces de poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$), poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) et poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) ont été caractérisées par spectroscopie UV/Visible. La Figure 42 montre l'évolution des spectres obtenus à partir du ligand $\mathbf{9_f}^{2+}$ avec Co^{2+} et Zn^{2+} après chaque cycle. La formation du complexe avec les deux métaux conduit à une forte coloration rouge avec quatre bandes caractéristiques entre 200 et 400 nm. On observe (Figure 42, insert) une augmentation linéaire d'intensité de la bande d'absorption à 428 nm pour l'assemblage de poly($\mathbf{9_f}Co^{2+}$) et à 430 nm pour l'assemblage de poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$), avec le nombre de cycles, indiquant que dans chaque cycle, la même quantité de matière est déposée, ce qui suggère une bonne homogénéité du dépôt. Des résultats similaires ont été obtenus à partir du ligand $\mathbf{3_f}$.

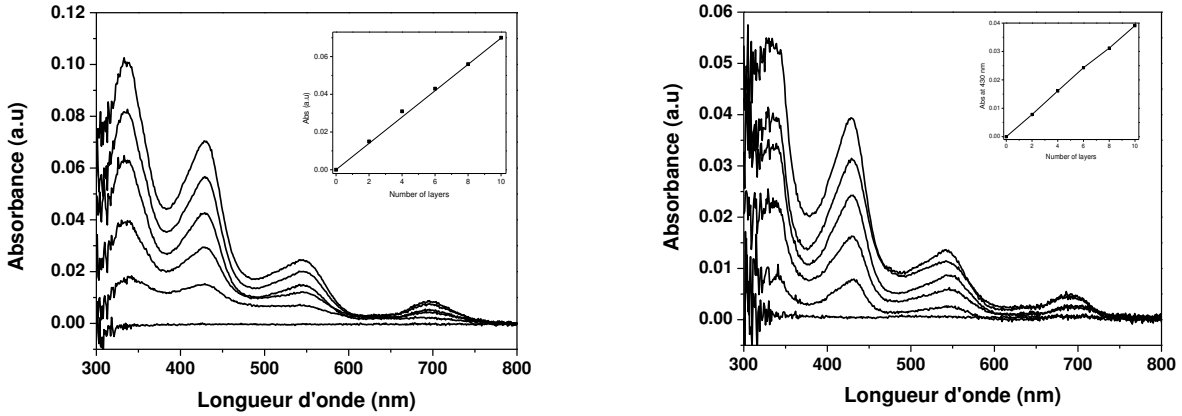


Figure 42. Gauche : Spectre UV/Visible du film de poly($\mathbf{9_f}Co^{2+}$) obtenu après 10 cycles. Droite : suivi UV/Visible de la croissance du poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$*) sur une surface d'ITO en fonction* du nombre de cycles de dépôts (n); en insert : é*volution de l'absorbance à 428 nm*.

Le Tableau 13 montre les différentes caractéristiques des dépôts effectués et celles des complexes modèles correspondants. Dans tous les cas, on observe les bandes caractéristiques du groupement DHP entre 300 et 400 nm. Cependant, des déplacements bathochromes sont observées pour le film comme par exemple le déplacement de 10 nm la bande à 543 nm du poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) confirmant un comportement différent entre la couche et la solution.

Tableau 13. Données UV/Visible des composés du type $Co(L)_2^{2+}$ en solution et en surface. (Solvant : CH_3CN ; concentration = 10^{-5} M pour les solutions).

Composé	λ_{max}/nm ($\varepsilon_{max}/10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$)
$[Co(\mathbf{2_f})_2]^{2+}$ (solution)	276 (11,0), 343 (3,17), 388 (1,53), 487 (0,40), 649 (0,09)
poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) (dépôt)	357, 397
$[Co(\mathbf{8_f})_2]^{4+}$ (solution)	283 (21,3), 337 (12,1), 424 (4,5), 527 (1,5), 672 (0,5)
poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) (dépôt)	338, 428, 543, 690

La spectroscopie UV/Visible permet également de déterminer la densité surfacique des dépôts. En effet, en faisant l'hypothèse que le coefficient d'extinction molaire est le même qu'en solution et en tenant compte du nombre de cycles de dépôt effectués on peut utiliser l'expression suivante pour calculer le nombre de molécules/cm^{-2} : $A = \varepsilon \tau$ où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'extinction molaire et τ est la densité surfacique.

Pour les films poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) et poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$), on obtient respectivement des densités surfaciques de 3,18 10^{-11} mol cm^{-2} et 4,62 10^{-11} mol cm^{-2} par monocouche, valeurs proches de

celles trouvées dans la littérature pour des systèmes équivalents[24,25]. Des résultats similaires ont été observés pour le composé poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) avec une croissance linaire du dépôt et des densités surfaciques de 2,38 10^{-11} mol.cm^{-2} pour une monocouche.

5. Isomérisation de couches minces de polymères de coordination : étude par spectroscopie UV/Visible

5.1. Photo-isomérisation de la forme DHP à la forme CPD

La photo-activité des assemblages de poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) et poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) a été testée en soumettant les films à une irradiation visible (> 490 nm, 500W) à froid (0°C) avec une source lumineuse situé à 15 cm de l'échantillon.

Dans le cas du film poly($\mathbf{3_f}Co^{2+}$) aucun changement significatif du spectre UV/Visible au bout de 2 h d'irradiation n'a été observé, confirmant que l'immobilisation n'améliore pas les résultats obtenus en solution à partir du complexe modèle correspondant pour lequel aucune isomérisation n'avait été observée après 8 h d'irradiation. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Nishihara et coll.[26] qui, en parallèle de nos travaux, a réalisé des études similaires sur un substrat d'or. Ces travaux récents, ne rapportent pas de photo-isomerisation pour l'assemblage de type poly($\mathbf{3_f}$ Fe^{2+})[27,24,28].

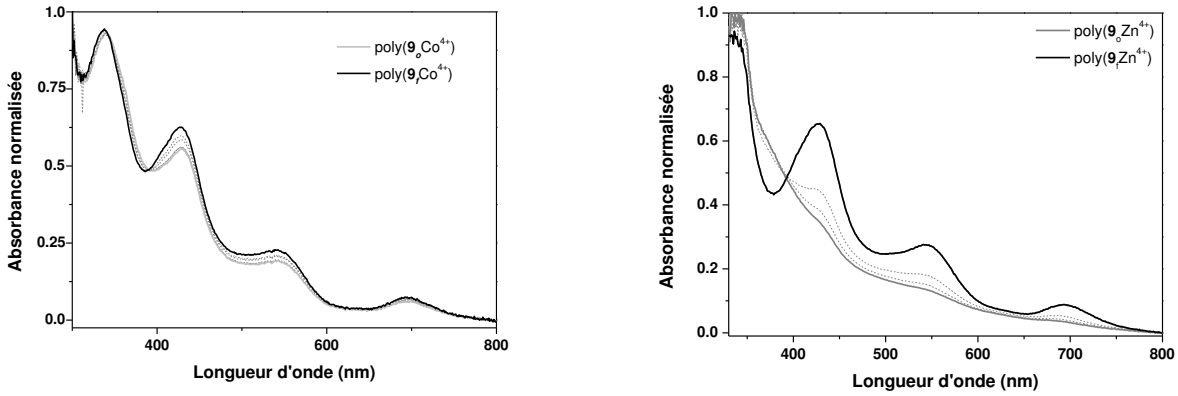


Figure 43. Suivi UV/Visible de la photoconversion des films de poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) (gauche) et poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) (droite) avec 11 couches. Spectre initial en trait plein, spectre final en gris atteint après 20 min d'irradiation dans le domaine du visible (> 490 nm, 500W, 0°C)

Dans le cas du film poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) (Figure 43), on observe au cours de l'irradiation la diminution progressive de l'intensité des bandes d'absorption à 690 nm, 543 nm, 428 nm et

338 nm, caractéristiques de la forme DHP immobilisée, au profit d'une nouvelle bande sous forme d'un épaulement à 386 nm indiquant le formation de la forme ouverte poly($\mathbf{9_o}Co^{4+}$). Au bout de 20 minutes, la conversion finale est atteinte, et aucune modification ultérieure du spectre UV/Visible enregistré n'est observée. La bande à 428 nm voit son intensité diminuée d'environ 10%. Il semble donc qu'un taux de photoconversion faible mais non négligeable et réversible soit atteint sur surface. Ce résultat est donc inférieur à celui espéré, mais reste toutefois encourageant. Comme indiqué dans la partie introductive de ce chapitre une de difficultés majeures pour ce type de composés réside dans le maintien des propriétés, une fois déposés sur une surface. En effet, des défauts ou distorsion dans le film peuvent influencer le taux de conversion maximal. Cet effet peut expliquer le faible taux de conversion observé. De plus, l'ion cobalt pourrait absorber des photons plus efficacement que le ligand DHP, provoquant une excitation sélective du métal (inhibition ou "quenching" par le métal[29]).
Pour confirmer cette hypothèse, le film de poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) a ensuite été étudié en utilisant les mêmes conditions expérimentales (Figure 43). Dans ce cas, la conversion maximale de la forme fermée vers la forme ouverte est atteinte au bout de 15 min. En comparant l'évolution du spectre de l'assemblage sur surface et en solution, on estime que environ 50% de poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) a été converti en forme CPD. On retrouve un résultat nettement amélioré par rapport à celui obtenu avec le film poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) avec un taux de conversion plus important et un temps d'irradiation diminué. Ce résultat confirme donc des effets d'inhibition dus à la présence d'ions Co^{2+}.

5.2. Isomérisation retour par irradiation

Le processus retour de la forme ouverte vers la forme fermée a été étudié pour les échantillons poly($\mathbf{9_o}Co^{4+}$) et poly($\mathbf{9_o}Zn^{4+}$) en soumettant les substrats précédemment transformés à une irradiation à 366 nm. L'évolution du spectre UV/Visible est présentée Figure 44.

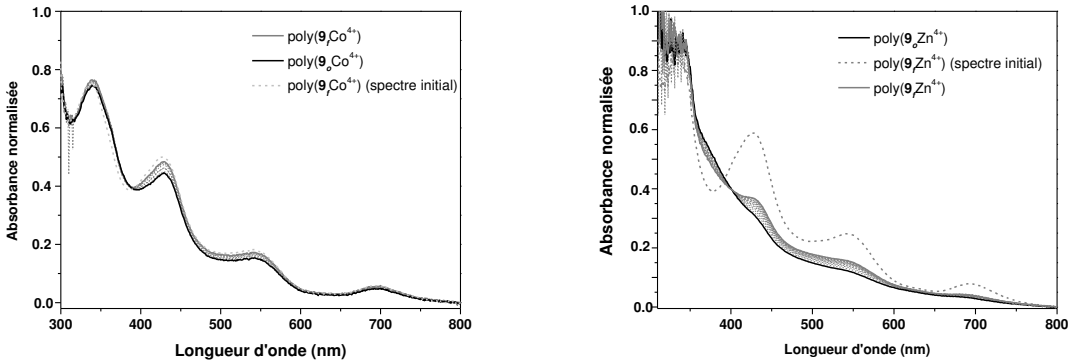


Figure 44. Suivi UV/Visible de la conversion de poly($\mathbf{9_o}M^{4+}$) (M = Co, Zn) (noir) vers poly($\mathbf{9_f}M^{4+}$) (gris). Trait pointillé : spectre de la forme initiale. (11 couches, irradiation à 366 nm*, 7W, température ambiante, temps total d'irradiation* 28 min).

Au bout de 28 min, plus aucune évolution dans le spectre UV/Visible enregistré n'est observée pour chacun des échantillons. Au cours de l'irradiation, l'intensité des bandes caractéristiques dans le visible de la forme DHP croît régulièrement tandis que la bande dans l'UV, caractéristique de la forme CPD diminue. Cependant, même lorsque la conversion maximale est atteinte, les spectres initiaux des films polymères sur ITO ne sont pas restaurés. Basé sur la mesure de l'intensité des bandes, on estime respectivement à environ 70% et 20% les taux de films de poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$) et poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) restaurés. Comme pour la conversion de la forme DHP vers la forme CPD, le processus est moins efficace en surface qu'en solution même pour des temps d'irradiation plus longs (28 min en surface contre 80 s en solution). Même si la conversion totale n'a pas été atteinte, des mesures de réversibilité ont été effectuées, confirmant le caractère photochrome du film de zinc (Figure 45).

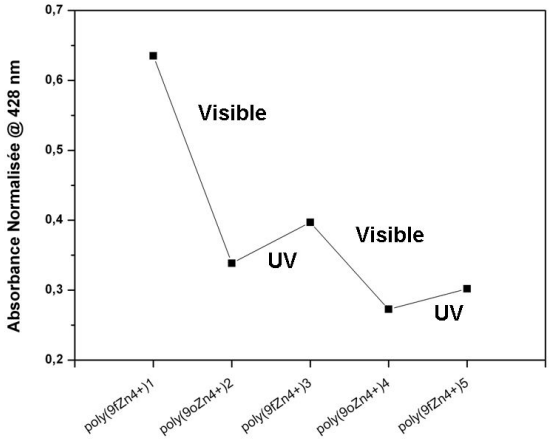


Figure 45. *Suivi de l'absorbance à 428 nm du* système poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$)/ITO lors de 2 cycles *successifs d'irradiation visible (*> 490 nm, 500W, 0°C)+ UV (366 nm, 7W, T.A.).

5.3. Isomérisation retour par voie thermique

Le processus d'isomérisation retour a été également testé par relaxation thermique, à 45°C (Figure 46), en enregistrant à intervalles de temps réguliers le spectre UV/Visible des films de poly($\mathbf{9_o}Co^{4+}$) et poly($\mathbf{9_o}Zn^{4+}$) sur ITO. On observe l'augmentation des bandes propres du DHP (dans le visible) et la diminution de celles du CPD (dans l'UV). Après 2 et 6,5 heures à 45°, pour le film de cobalt et de zinc, respectivement, on observe la dégradation de l'assemblage, l'ensemble du spectre voyant son intensité diminuer. L'analyse de l'intensité des bandes d'absorption au maximum de leur développement montre que 35 % de la forme initiale de poly($\mathbf{9_f}Co^{4+}$)/ITO est restauré et 45% dans le cas du poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$)/ITO.

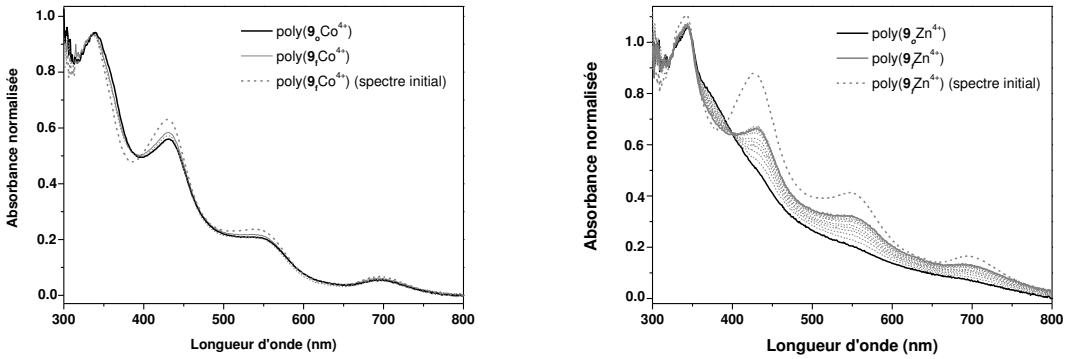


Figure 46. Suivi UV/Visible de la conversion par relaxation thermique du film poly($\mathbf{9_o}M^{4+}$) (M = Co, Zn) (noir) vers le film poly($\mathbf{9_f}M^{4+}$) (gris). 11 couches ; spectre initial en pointillé. 5 couches, 45°C, temps total de chauffage final : 6,5 h).

6. Visualisation des phénomènes d'isomérisation

Dans la mesure où les différents isomères présentent des spectres UV/Visible différents et donc des colorations différentes, nous avons souhaité faire des essais préliminaires pour illustrer un changement de couleur du film par irradiation (Figure 47). Un film polymère poly($\mathbf{9_f}Zn^{4+}$) contenant un nombre important de couches a été réalisé. Il présente une coloration rouge assez intense. Le substrat a ensuite été soumis à une irradiation dans le domaine du visible au travers d'un masque. L'image résultante est clairement visible sur la surface après 20 minutes d'irradiation et met en évidence le phénomène d'isomérisation.

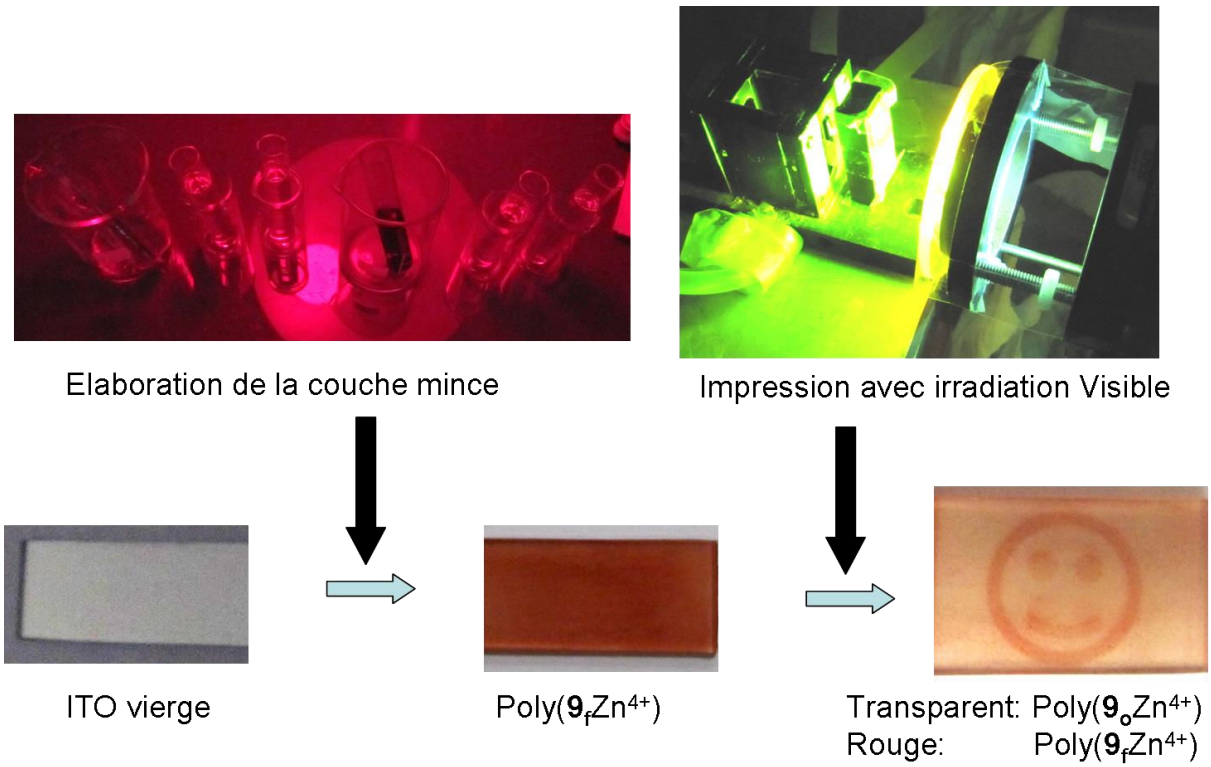


Figure 47. Utilisation *d'une couche mince de poly(*$\mathbf{9}_f Zn^{4+}$) comme matériaux photochrome. Irradiation visible (> 490 nm, 500W, 0°C) de la couche sensible, pendant 20 minutes au *travers d'un masque.*

7. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit la synthèse puis la caractérisation de complexes métalliques originaux associant une unité de type $M^{2+}(terpy)_2$ (M = Zn, Co, Fe) à l'unité photochrome DHP. Ces études, réalisées en solution, indiquent clairement que la nature du groupement reliant ces deux unités joue un rôle primordial vis-à-vis des propriétés photochromes résultantes. Ainsi, le système contenant un lien pyridinium s'est avéré être le meilleur candidat et corrobore les résultats obtenus dans le chapitre II. Dans un deuxième temps, à partir des ligands ditopiques, $\mathbf{9}_f^{2+}$ et $\mathbf{3}_f$, nous avons élaboré des films minces de métallopolymères organisés sur un substrat d'ITO. Ces matériaux ont été construits par la méthode séquentielle "couche par couche". Cette technique présente une grande flexibilité et permet d'interchanger facilement l'ion métallique utilisé et le ligand ditopique mis en œuvre. Elle pourra donc être mise à profit pour la synthèse de dépôts mixtes contenant plusieurs types d'ions métalliques et de ligands organiques, ce type de dépôt étant impossible à réaliser avec les techniques "classiques" de synthèse.

Les films métallopolymères ont été caractérisés par spectroscopie et électrochimie et nous avons pu mettre en évidence des phénomènes d'isomérisation photoinduits au sein du matériau contenant le ligand cationique $\mathbf{9_f}^{2+}$. Les taux de conversions restent faibles, mais ces résultats préliminaires sont encourageants et représentent les premiers exemples de films isomérisables intégrant l'unité DHP. Des études complémentaires doivent maintenant être menées pour mieux caractériser le film et pour parvenir à une meilleure isomérisation (meilleure réversibilité et taux de conversion plus élevés). Ainsi, les études electrochimiques devront être réalisées et la caractérisation morphologique des films devra être réalisée par des études de microscopie (AFM) ou encore par éllipsométrie, afin de juger de l'homogénéité et de l'épaisseur des films. Les phénomènes d'isomérisation devront être optimisés en jouant notamment sur l'épaisseur des films et sur la nature et le degré d'oxydation des cations métalliques et des ligands mis en œuvre, ou encore sur la nature du substrat. Enfin, à plus long terme, les meilleurs systèmes pourront être testés au sein de véritables dispositifs électroniques "tout solides".

8. Références bibliographiques du chapitre III

1. Areephong, J., Browne, W. R., Katsonis, N. & Feringa, B. L. Photo- and electro-chromism of diarylethene modified ITO electrodes—towards molecular based read–write–erase information storage. Chemical Communications 3930–3932 (2006).

2. Logtenberg, H. & Browne, W. R. Electrochemistry of dithienylethenes and their application in electropolymer modified photo- and redox switchable surfaces. Organic & Biomolecular Chemistry **11,** 233–243 (2013).

3. Marsella, M. J., Wang, Z. & Mitchell, R. H. Backbone Photochromic Polymers Containing the Dimethyldihydropyrene Moiety: Toward Optoelectronic Switches. Organic Letters **2,** 2123–2124 (2000).

4. Robinson, S. G., Lonergan, M. C. & Mitchell, R. H. Oligothiophene functionalized dimethyldihydropyrenes II: electrochemical and conductive properties. The Journal of organic chemistry **74,** 6606–6614 (2009).

5. Tuccitto, N., Ferri, V., Cavazzini, M., Quici, S., Zhavnerko, G., Licciardello, A. & Rampi, M. A. Highly conductive approximately 40-nm-long molecular wires assembled by stepwise incorporation of metal centres. Nature materials **8,** 41–46 (2009).

6. Maeda, H., Sakamoto, R. & Nishihara, H. Metal Complex Oligomer and Polymer Wires on electrodes: Tactical Constructions and Versatile Functionalities. Polymer **54,** 4383–4404 (2013).

7. Han, F. S., Higuchi, M. & Kurth, D. G. Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions:

Photophysical, Electrochemical and Electrochromic Properties. Journal of the American Chemical Society **130,** 2073–2081 (2008).

8. Hayami, S., Komatsu, Y., Shimizu, T., Kamihata, H. & Lee, Y. H. Spin-crossover in cobalt (II) compounds containing terpyridine and its derivatives. Coordination Chemistry Reviews **255,** 1981–1990 (2011).

9. Bernhard, S., Goldsmith, J. I., Takada, K. & Abrun, D. Iron (II) and Copper (I) Coordination Polymers: Electrochromic Materials with and without Chiroptical Properties. Inorganic Chemistry **42,** 4389–4393 (2003).

10. Zhang, P., Berg, D. J., Mitchell, R. H., Oliver, A. & Patrick, B. Platinum Complexes of Alkynyl-Substituted Dimethyldihydropyrenes. Organometallics **31,** 8121–8134 (2012).

11. Ayub, K., Zhang, R., Robinson, S. G., Twamley, B., Williams, R. V. & Mitchell, R. H. Suppressing the Thermal Metacyclophanediene to Dihydropyrene Isomerization: Synthesis and Rearrangement of the Proposed Biradicaloid Mechanism. The Journal of Organic Chemistry **73,** 451–456 (2008).

12. Zhang, R., Fan, W., Twamley, B., Berg, D. J. & Mitchell, R. H. Synthesis and Structures of Dimethyldihydropyrene Iron Carbonyl Complexes. Organometallics **26,** 1888–1894 (2007).

13. Utsuno, M., Toshimitsu, F., Kume, S. & Nishihara, H. Synthesis of an Anthraquinone-Bridged bis (terpyridine) Ligand and its Use in the Stepwise Fabrication of Complex Oligomer Wires on Gold. Macromolecular Symposia **270,** 153–160 (2008).

14. Winter, A., Hoeppener, S., Newkome, G. R. & Schubert, U. S. Terpyridine-functionalized surfaces: redox-active, switchable, and electroactive nanoarchitectures. Advanced materials **23,** 3484–3498 (2011).

15. Maier, A. & Tieke, B. Coordinative Layer-by-Layer Assembly of Electrochromic Thin Films based on Metal Ion Complexes of Terpyridine-Substituted Polyaniline Derivatives. The journal of Physical chemistry. B **116,** 925–934 (2012).

16. Yan, C., Zharnikov, M. & Go, A. Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide. Langmuir **16,** 6208–6215 (2000).

17. Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Advanced Surface Modification of Indium Tin Oxide for Improved Charge Injection in Organic Devices. Journal of the American Chemical Society **127,** 10058–10062 (2005).

18. Miyachi, M., Ohta, M., Nakai, M., Kubota, Y., Yamanoi, Y., Yonezawa, T. & Nishihara, H. Surface Bottom-up Fabrication of Porphyrin-terminated Metal Complex Molecular Wires with Photo-electron Conversion Properties on ITO. Chemistry Letters **37,** 404–405 (2008).

19. Hedges, D. H. P., Richardson, D. J. & Russell, D. a. Electrochemical control of protein monolayers at indium tin oxide surfaces for the reagentless optical biosensing of nitric oxide. Langmuir **20,** 1901–1908 (2004).

20. Areephong, J., Browne, W. R., Katsonis, N. & Feringa, B. L. Photo- and electro-chromism of diarylethene modified ITO electrodes-towards molecular based read-write-erase information storage. Chemical Communications 3930–3932 (2006).

21. Kim, Y. W., Monroe, M. L., Seol, J., Truong, N. T. N., Cho, S. M., Anderson, T. J. & Park, C. Optimization of organic bi-layer solar cell through systematic study of anode treatment and material thickness. Korean Journal of Chemical Engineering **25,** 1036–1039 (2009).

22. Wesenhagen, P., Areephong, J., Fernandez Landaluce, T., Heureux, N., Katsonis, N., Hjelm, J., Rudolf, P., Browne, W. R. & Feringa, B. L. Photochromism and electrochemistry of a dithienylcyclopentene electroactive polymer. Langmuir **24,** 6334–6342 (2008).

23. Yun, D.-J., Lee, D.-K., Jeon, H.-K. & Rhee, S.-W. Contact resistance between pentacene and indium–tin oxide (ITO) electrode with surface treatment. Organic Electronics **8,** 690–694 (2007).

24. Nishihara, H., Kanaizuka, K., Nishimori, Y. & Yamanoi, Y. Construction of redox- and photo-functional molecular systems on electrode surface for application to molecular devices. Coordination Chemistry Reviews **251,** 2674–2687 (2007).

25. Mondal, P. C., Lakshmanan, J. Y., Hamoudi, H., Zharnikov, M. & Gupta, T. Bottom-Up Assembly of Multicomponent Coordination-Based Oligomers. Journal of Physical Chemistry C **115,** 16398–16404 (2011).

26. Nishimori, Y., Kanaizuka, K., Kurita, T., Nagatsu, T., Segawa, Y., Toshimitsu, F., Muratsugu, S., Utsuno, M., Kume, S., Murata, M. & Nishihara, H. Superior Electron-Transport Ability of p-Conjugated Redox Molecular Wires Prepared by the Stepwise Coordination Method on a Surface. Chemistry an Asian Journal **4,** 1361–1367 (2009).

27. Sakamoto, R., Murata, M. & Nishihara, H. Visible-light photochromism of bis(ferrocenylethynyl)ethenes switches electronic communication between ferrocene sites. Angewandte Chemie International Edition **45,** 4793–4795 (2006).

28. Muratsugu, S., Kume, S. & Nishihara, H. Redox-Assisted Ring Closing Reaction of the Photogenerated Cyclophanediene form of Bis(ferrocenyl)dimethyldihydropyrene with Interferrocene Electronic Communication Switching. Journal of the American Chemical Society **130,** 7204–7205 (2008).

29. Zhong, Y., Vila, N., Henderson, J. C. & Abruna, H. Dithienylcyclopentenes-Containing Transition Metal Bisterpyridine Complexes Directed toward Molecular Electronic Applications. Inorganic Chemistry **48,** 991–999 (2009).

Chapitre IV : Dispositif électronique photo-commutable à *base d'un* dérivé de diméthyldihydropyrène

1. Introduction

L'électronique moléculaire vise à utiliser une molécule ou un groupe de molécules comme composants actifs au sein de dispositifs électroniques tels que des diodes, des transistors, ou encore pour le stockage d'information. L'intérêt des molécules réside dans le fait que celles-ci ont des tailles faibles, ce qui permettrait une diminution importante de la taille des composants électroniques, mais surtout, elles possèdent des propriétés et des formes multiples et modulables et peuvent présenter la faculté de s'auto-organiser. On comprend aussi tout l'intérêt d'utiliser des molécules dans des dispositifs si on considère qu'une mole de composé contient $6{,}02.10^{23}$ unités rigoureusement identiques.

Comme indiqué dans le chapitre I, les interrupteurs moléculaires sont particulièrement intéressants pour la conception de dispositifs électroniques et numériques. En effet, ces derniers reposent sur des comportements discrets (on ne peut définir qu'un ensemble discontinu et fini d'états) au contraire des dispositifs analogiques pour lesquels la sortie est une fonction continue de la valeur d'entrée[1]. Dans les systèmes numériques, l'information est codée par une suite de nombres souvent présentés en système binaire, zéro ou un. Les états « 0 » et « 1 » peuvent simplement correspondre à la capacité du dispositif de laisser ou de ne pas laisser passer le courant sous l'application d'une tension (états « ON » et « OFF »). Les interrupteurs moléculaires dans leur principe reprennent cette propriété de présenter (au moins) deux états accessibles et distincts dont les propriétés physico-chimiques sont très différentes et facilement exploitables. Par exemple, souvent liées à des changements de structure, ces architectures moléculaires peuvent présenter des valeurs de résistances électriques ou des conductances moléculaires différentes. Une méthode récente pour tester la potentialité des molécules pour l'électronique est de concevoir des dispositifs de type métal-molécule(s)-métal qui permettent de mesurer la conductance d'une molécule ou d'un petit groupe de molécules[2].

Parmi les différents types de switches moléculaires intéressants pour l'électronique, les photochromes sont très séduisants, notamment pour la conception de dispositifs optoélectroniques. A l'heure actuelle, la majorité des mesures de conductance ont été réalisées à partir d'unités dithienyléthène[3,4], stilbène[5] ou azobenzène[6]. Notre objectif a été d'explorer les propriétés de conductance de l'unité photochrome diméthyldihydropyrène afin d'en tester ses potentialités. Cette étude, qui n'a jamais été réalisée à partir de dérivés de DHP, a été

effectuée en collaboration étroite avec le groupe du Professeur Wandlowski à l'Université de Berne, qui est notamment spécialisé dans ce type de mesures.

2. Propriétés électroniques des dérivés du diméthyldihydropyrène

Comme exposé précédemment, les deux isomères du système photochrome diméthyldihydropyrène / cyclophanediène (Schéma 27) possèdent des propriétés électroniques très différentes. Ainsi, la forme DHP est aromatique avec 14 électrons π délocalisés tandis que cette aromaticité est perdue au sein de la forme ouverte. Ces différences se traduisent par des propriétés électroniques très distinctes entre les deux isomères, avec notamment des différences marquées au niveau des énergies des orbitales HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unnocupied molecular orbital) ainsi que par un écart énergétique HOMO-LUMO différent selon la forme (ouverte ou fermée) considérée[7].

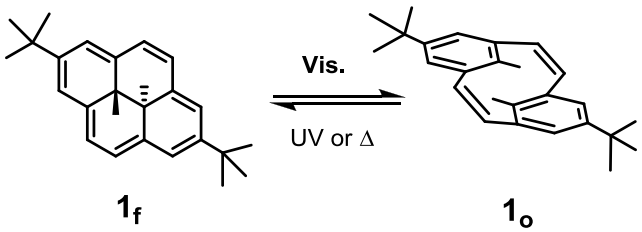


Schéma 27. Système **1_f/1_o**

Une méthode simple pour comparer le degré de conjugaison de différents isomères d'un dérivé photochrome consiste à examiner les variations du spectre d'absorbance UV/Visible au cours de la photo-commutation. Des décalages vers le rouge ou vers le bleu de la bande significative de plus basse énergie indiquent respectivement une diminution et une augmentation des écarts en énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. En première approche, ce changement peut être vu comme une augmentation ou une diminution du degré de conjugaison de la molécule. Ainsi, dans le cas présent, l'isomérisation de la molécule initialement sous la forme fermée DHP vers la forme ouverte CPD s'accompagne d'une disparition progressive des bandes dans le domaine du visible au profit de bandes d'absorption dans le domaine de l'ultra-violet[8]. Ce décalage hypsochrome des bandes d'absorption principales du spectre indique que l'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO croît lorsque l'on passe de la forme DHP à la forme CPD, ce qui est en accord avec une diminution du

degré de conjugaison au sein de la structure. Logiquement, on attend donc que la forme CPD présente une conductance plus faible que la forme DHP.

Une autre méthode pour prévoir une différence de conductance entre les deux isomères est la RMN ^{1}H dans la mesure où il est possible d'observer avec cette technique la traduction d'une différence d'aromaticité et donc du degré de conjugaison[9]. En effet, les composés aromatiques présentent un courant de cycle diamagnétique, responsable de la grande anisotropie magnétique au sein de la molécule, qui est vu comme la migration des électrons délocalisés du système π sous l'effet du champ magnétique du spectromètre. Ce courant crée un champ magnétique local, perpendiculaire au cycle et opposé au champ initial. Tout noyau situé dans un cône au-dessus ou au-dessous du plan de la molécule sera ainsi très fortement blindé et pourra apparaître sur le spectre, de manière très significative, dans une zone de déplacements chimiques très bas[10,11] Ainsi, les pics de résonance des six protons chimiquement équivalents des groupements méthyle internes qui se situent à l'intérieur du cycle aromatique (c'est-à-dire dans le cône d'anisotropie) de $\mathbf{1_f}$ sont situés à – 4,04 ppm, tandis que ces même protons dans $\mathbf{1_o}$ sont caractérisés par un pic de résonance à 1,58 ppm (en milieu [d-8]-dioxane[12]). En effet, cet isomère "ouvert" est déformé et les orbitales π des deux cycles benzéniques ne se recouvrent pas. Dès lors, on peut décrire la forme ouverte comme la somme de deux systèmes aromatiques qui n'interagissent que faiblement entre eux en raison de leur non-planarité. Cette différence dans les spectres de RMN illustre la perte d'aromaticité en passant du DHP au CPD et permet à nouveau de prévoir une différence de conductance entre les deux formes.

2.1. Modèle de Stadler de la conductance

D'après les données spectroscopiques précédentes, et selon un raisonnement très simple, on peut déduire que les deux isomères possédant des degré de conjugaison très distincts, présentent logiquement des propriétés électriques très différentes, la forme la plus conjuguée présentant a priori une conductance plus élevée. La commutation entre les états ouvert et fermé s'accompagne donc logiquement d'une variation prévisible de conductance qu'il sera intéressant d'exploiter pour la conception de dispositifs optoélectroniques. Ceci nécessite donc de connecter l'unité photochrome entre deux électrodes, afin de former une jonction de type métal-molécule-métal permettant de réaliser des mesures de conductance électriques.

Pour rationnaliser plus finement ces différences de conductance dans des jonctions à base de systèmes aromatiques, une analyse topologique simple d'utilisation a été proposée par Stadler et coll.[13] Appliquée à une série d'anthraquinones de configurations différentes, les prédictions issues de cette analyse ont été validées par des calculs théoriques (calculs DFT, "Density Functional Theory") et cette méthode est applicable à tous les composés organiques π-conjugués : lorsqu'un électron traverse une jonction moléculaire construite sur un système conjugué, les ondes électroniques peuvent se propager dans deux directions différentes de la molécule (Figure 48). Si les deux vagues électroniques n'ont pas la même phase, il va se produire une interférence quantique destructive résultant en une transmission anti-résonante.[14] Cette transmission anti-résonante s'accompagne d'une diminution de la conductance de la molécule par rapport à une molécule similaire dans laquelle ce phénomène de transmission anti-résonante n'est pas mis en jeu.

Les développements théoriques proposés par Stadler et coll.[13] peuvent s'exprimer graphiquement en établissant un diagramme construit en utilisant les deux règles suivantes :

i) deux atomes du système π ne peuvent être connectés que s'ils sont voisins directs.

ii) tous les atomes du système π, sauf ceux reliés aux électrodes, sont connectés avec deux atomes voisins. L'existence d'une interférence destructrice sera rencontrée dans les molécules conjuguées pour lesquelles il n'est pas possible de connecter les atomes reliés aux électrodes par un chemin continu et qui, dans le même temps, ne respecte pas les deux conditions décrites ci-dessus.

La traduction des règles énoncées ci-dessus peut être formulée de la façon suivante : il est possible de dessiner un chemin continu dans le système π, avec tous les atomes situés hors du chemin couplés ou alors il n'est pas possible de dessiner un chemin continu sans créer d'atome isolé.

Cette analyse peut être traduite de façon illustrée en adoptant le code de dessin de la Figure 48, en prenant le cas très simple des différents isomères du benzène di-fonctionnalisé (on admet que la molécule est connectée aux électrodes par les atomes L et R). Le chemin adopté par un électron traversant la molécule connectée aux électrodes par ses atomes extrêmes L et R est indiqué en rouge. Les paires d'atomes voisins qui ne font pas partie du chemin sont entourés d'une ellipse rouge (ce sont des atomes couplés). Les atomes isolés sont repérés par

un point vert. Pour l'isomère ortho, tous les atomes font partie du chemin continu. Pour l'isomère para, les deux atomes qui ne font pas partie du chemin continu sont couplés. Ces deux configurations ne présentent donc pas d'interférence quantique. En revanche, pour la forme méta, il n'est pas possible de concevoir un chemin continu sans qu'il reste un atome isolé dans la structure aromatique; ce graphique rend compte de l'interférence quantique destructive connue pour cet isomère.

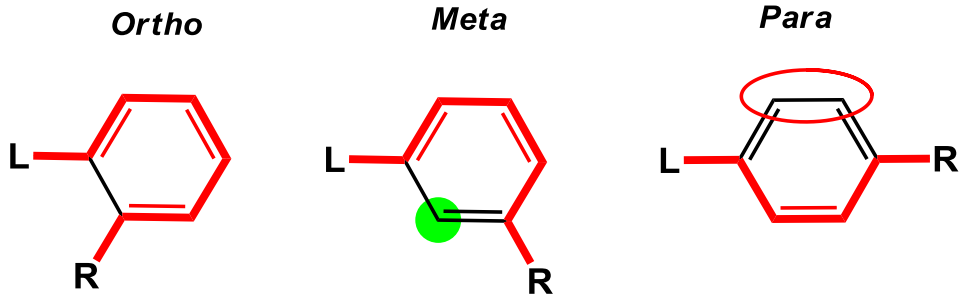


Figure 48. Différentes situations de connections dans un benzène substitué parcouru par un électron. En rouge, le chemin adopté ; en vert, un atome isolé *; entouré d'une ellipse rouge,* deux atomes voisins hors du chemin adopté.

Nous avons effectué cette même analyse topologique pour les dérivés **1f** et **1o** (Figure 49). Pour la forme fermée, deux chemins équivalents peuvent être dessinés (Figure 49A, B). Pour aucun de ces chemins, on n'observe d'atome isolé dans le système π. La molécule ne subit donc pas de transmission anti-résonante et on peut prévoir une forte conductance. Pour la forme ouverte, quatre chemins différents peuvent être dessinés (Figure 49C, D, E, F). Dans tous ces cas, on observe deux atomes isolés, et il n'est pas possible de dessiner un chemin continu sans créer d'atomes isolés dans la structure. On prévoit donc une conductance faible.

Pour conforter l'applicabilité de cette méthode, des calculs préliminaires de DFT (B3LYP/6-31G**) ont été réalisés par le groupe du Professeur Wandlowski. Les calculs ont été faits à partir du composé **5f** constitué du motif DHP fonctionnalisé par deux unités pyridine en positions 4 et 9. Ce composé est celui qui sera ensuite mis en œuvre pour les mesures expérimentales, les groupements pyridine seront utilisés comme groupements d'ancrage sur les électrodes. La Figure 49 représente les orbitales LUMO du système photochrome. En effet, il est admis que la conductance de molécules contenant des pyridines comme groupements d'ancrage est principalement gouvernée par l'orbitale LUMO[15]. Les lobes de l'orbitale LUMO de la forme fermée (Figure 49G) s'étalent tout au long du système π conjugué et les carbones sp^3 ne sont pas impliqués. On retrouve donc dans cette forme générale les deux chemins, sans atomes isolés, de l'analyse topologique exposée

précédemment. De même, la localisation de l'orbitale LUMO dans la forme CPD (Figure 49 H) permet de retrouver les conclusions de l'analyse topologique (Figure 49. C, D, E, F). Même si les résultats sont visuellement difficiles à évaluer, il apparaît que les atomes marqués d'un point vert dans l'analyse topologique (les atomes isolés) ne contribuent que très faiblement à la densité électronique de la LUMO. Cette faible densité est très localisée sur l'atome sans recouvrement avec le reste du système.

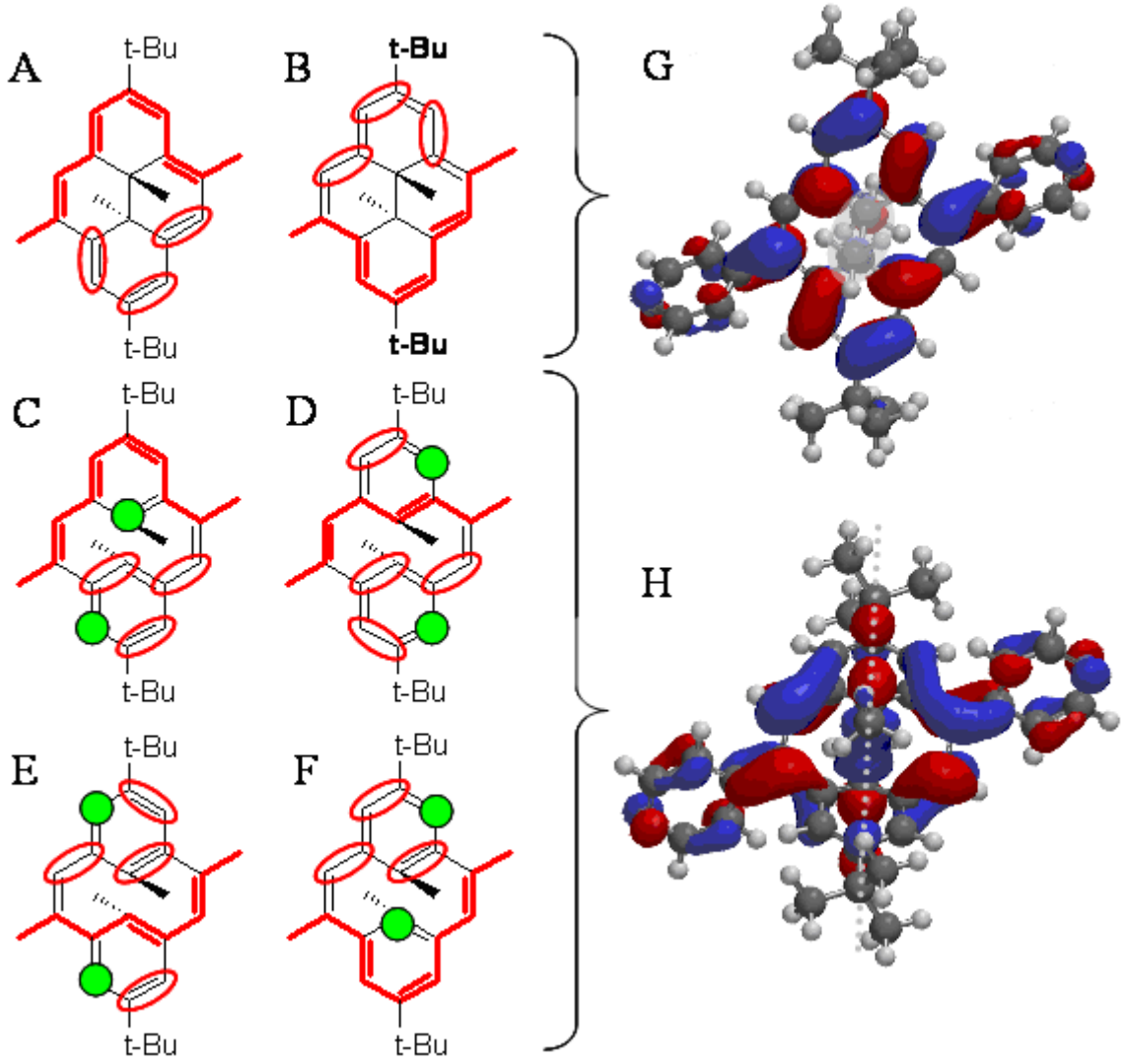


Figure 49. Analyse topologique de 1_f (A,B) et 1_O (C,D,E,F), selon la méthode de Stadler et coll.[13] (voir légende de la Figure 48). *Distribution de l'orbitale* LUMO (probabilité de 97%) de la forme fermée (G) et ouverte (H) calculée par la méthode DFT (B3LYP/6-31G**).

L'ensemble de ces résultat, expérimentaux et théoriques, indique que le motif photochrome diméthyldihydropyrène est un candidat de choix pour l'élaboration de dispositifs électroniques photo-activables puisque la conversion entre les formes ouverte et fermée du système devrait conduire à de larges variations de conductivité.

2.2. Choix du groupement d'ancrage

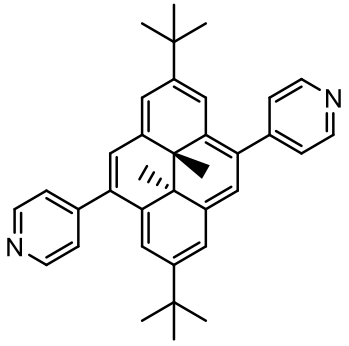
Afin de pouvoir mesurer expérimentalement les propriétés électriques d'une molécule donnée, celle-ci doit être reliée à deux électrodes, ce qui nécessite au préalable sa fonctionnalisation par des groupements d'ancrage adaptés. Il faut donc pouvoir modifier la molécule cible sans changer ses propriétés. Par exemple, la fonctionnalisation d'un dérivé photochrome ne doit pas inhiber ses propriétés de conversion. De plus, le groupement d'ancrage de la molécule doit être choisi afin de présenter une affinité particulière avec le matériau d'électrode. Par exemple, pour fonctionnaliser l'or qui a été utilisé lors de cette étude, les groupements les plus couramment utilisés sont les fonctions isonitriles[16], amines[17] pyridines[18,19] et thiols[20]. Ces dernières, certainement les plus utilisées, sont capables de former spontanément des liaisons Au-S et sont très exploitées pour la formation de monocouches auto-assemblées et ordonnées[21].

Dans le cas de mesures électriques, le groupement d'ancrage doit également permettre d'assurer une bonne conductivité dans l'ensemble du dispositif. En effet, Emberly et al.[22] ont observé que la conductance d'une molécule unique immobilisée entre deux électrodes métalliques ne découle pas seulement de l'écart entre les énergies des orbitales HOMO et LUMO de la molécule isolée mais résulte également du recouvrement de ces orbitales avec celles du métal.
De plus, pour le choix des sites d'ancrage de la molécule, il convient d'apporter une attention particulière à la conformation que va adopter la molécule dans la jonction[23]. Par exemple, lorsque les mesures peuvent être réalisées un très grand nombre de fois, on peut regrouper les valeurs de conductance sous forme de graphique, nommé profil de conductance, ce qui permet de mettre en évidence avec fiabilité les caractéristiques du système. Le profil de conductance obtenu sera donc logiquement fonction du nombre de conformations que pourra adopter la molécule dans la jonction : plus le nombre de conformations sera réduit, mieux défini sera le profil de conductance correspondant. La détermination des différents modes de conductance en fonction du positionnement de la molécule et de sa conformation entre les électrodes, s'en trouve donc plus aisée.

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur un groupement d'ancrage de type pyridine. D'une part, la fonction pyridine est chimiquement stable, contrairement par exemple aux fonctions thiols qui peuvent s'oxyder aisément pour former des groupements disulfure. D'autre part, il a

été montré que les groupements pyridine se lient avec l'or de façon préférentielle aux sommets des sites sous-coordinnés, c'est-à-dire qu'ils se lient plus facilement sur les atomes d'or terminaux des électrodes[15,24]. Même s'il apparaît que les molécules fonctionnalisées par des groupements d'immobilisation de type pyridine présentent généralement des conductances plus faibles que leurs analogues porteurs de fonctions thiols, elles présentent généralement des profils de conductance mieux définis. Par exemple, le motif dithienyléthène (DTE) substitué par des groupements pyridine présente une conductance plus faible de deux ordres de grandeur environ par rapport à son analogue fonctionnalisé par un groupement thiol[3,25], cependant il permet d'obtenir un profil de conductance mieux défini avec des pics de conductance très fins.

Notre choix s'est donc fixé sur le dérivé **5f** (4,9-bispyridil-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène, Schéma 28), dont la synthèse et l'étude physico-chimique ont été décrites dans le chapitre II. La conductance de l'assemblage résultant a alors été étudiée soit dans sa forme fermée, soit dans sa forme ouverte.



5_f

Schéma 28. 4,9-bispyridil-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (**5f**).

3. Techniques de *mesure de la conductance d'une molécule* unique.

Plusieurs techniques d'étude de la conductance d'une molécule unique ou d'un faible nombre de molécules sont aujourd'hui disponibles. Elles peuvent être divisées en deux catégories.

Le premier type inclue les méthodes pour lesquelles la molécule est placée entre deux électrodes fixes. Par exemple, un fil d'or très fin, construit par des méthodes lithographiques, est sectionné de manière contrôlée libérant ainsi un espace ("nanogap"). Une solution de la molécule convenablement fonctionnalisée est alors mise en contact avec l'or et on fait

l'hypothèse qu'une molécule ira se lier aux deux extrémités libres du fil d'or. Les molécules non-greffées sont enlevées par rinçage. Cette méthode a été utilisée avec succès pour étudier la différence de conductance entre deux isomères d'un dérivé de dithiényléthène fonctionnalisé par des complexes de ruthénium[26]. Plusieurs cycles de commutation entre une conductance élevée et une conductance faible, caractéristiques des formes respectivement fermée et ouverte du photochrome, ont pu être mis en évidence. Cette technique a également été mise en œuvre en utilisant comme électrodes des nanotubes de carbone[27]. Une autre méthode proche de celle utilisée pour la fabrication industrielle des dispositifs électroniques consiste à déposer une couche auto-assemblée de molécules qui est ensuite recouverte de polymère organique puis d'or. Le composé est ainsi encapsulé entre deux électrodes. Avec cette méthode, la conductance des deux dérivés de dithiényléthène[28] a été déterminée (Figure 50) et plusieurs cycles de commutation ont été effectués mettant en évidence des différences de conductance. Cependant, la valeur de la conductance mesurée correspond à celle de plusieurs molécules, la technique ne parvenant qu'imparfaitement à isoler une molécule unique. En dépit du succès de ces techniques, elles présentent l'inconvénient d'être peu reproductibles en raison de la complexité des matériaux.

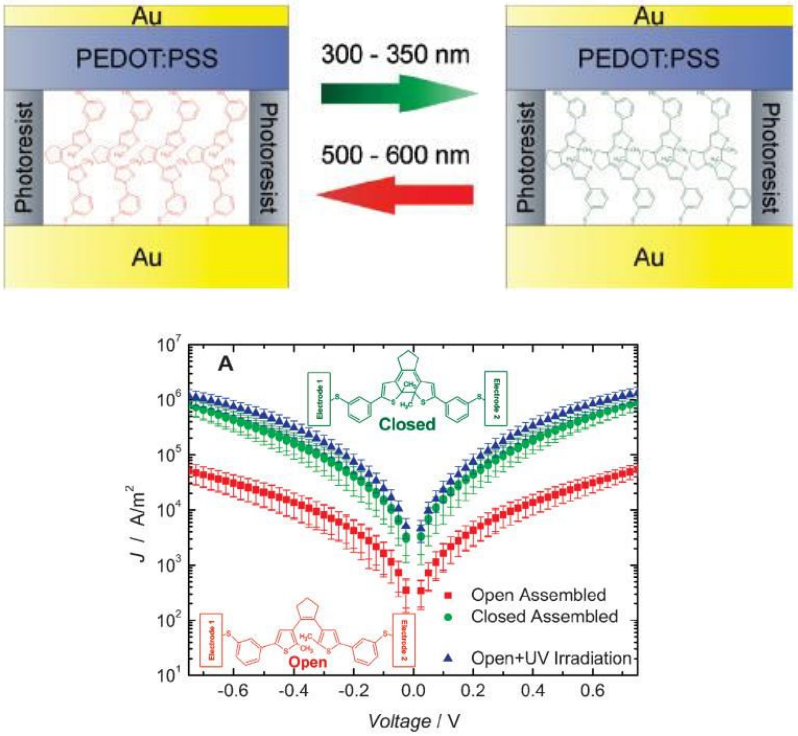


Figure 50. *Commutation de la conductance mettant un œuvre un dérivé de dithiényléthène.* Haut : schéma de principe du dispositif utilisé. Bas : mesures électriques correspondantes[28].

La deuxième catégorie de technique de mesure de la conductance moléculaire englobe toutes les techniques à jonction contrôlable, c'est-à-dire celles pour lesquelles la distance entre les

deux électrodes est ajustable à la taille de la molécule. Les deux techniques les plus utilisées sont nommée STM-BJ (Scanning Tunneling Microscope Break Junction) et MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction). La méthode STM-BJ consiste à déposer la molécule fonctionnalisée à étudier sur une surface généralement en or sous la forme d'une monocouche auto-assemblée (SAM, self assembled monolayer) puis à approcher ou éloigner une pointe conductrice de microscope STM de la surface fonctionnalisée. On génère ainsi une jonction de type métal-molécule-métal (Figure 51).

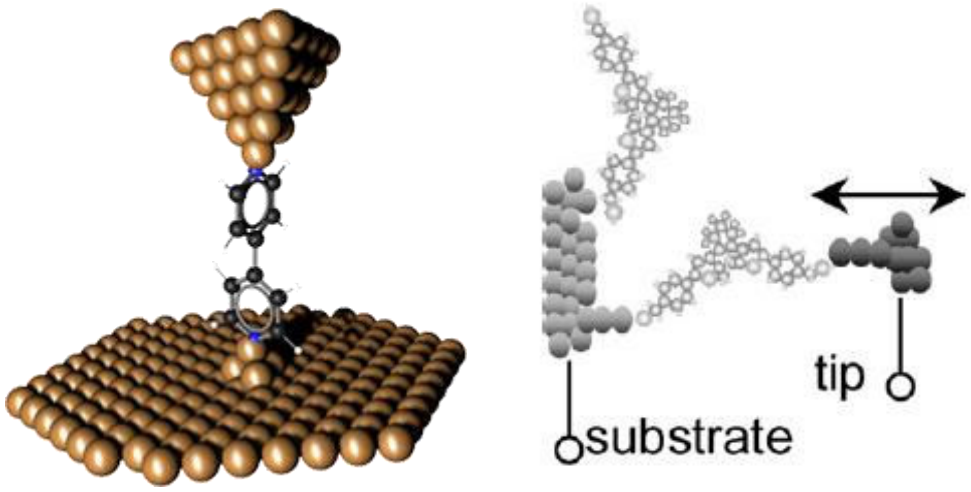


Figure 51. Jonctions de type métal-molécule-métal utilisant un microscope STM. Gauche : étude de bipyridine[29] (source : groupe du Prof. Wandlowski, Université de Berne). Droite : *mesure mettant en œuvre des dérivés dithiényléthène*[25].

Un potentiel est alors appliqué entre la surface et la pointe permettant d'accéder à la valeur locale de la conductance. En répétant la mesure un grand nombre de fois, il est possible d'effectuer un traitement statistique de la conductance mesurée en fonction de la distance de la pointe à la surface. Ce traitement statistique repose sur la tendance de la molécule à se greffer à la fois sur la pointe et sur la surface lorsque la distance entre la pointe et la surface est du même ordre de grandeur que la taille de la molécule. La contribution du milieu peut être soustraite permettant d'accéder à la conductance propre d'une seule molécule[25].

La méthode MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction) se base sur le même principe que la méthode STM-BJ, c'est-à-dire la formation contrôlée d'un nombre élevé de jonctions contenant la molécule à étudier. La stratégie utilisée repose sur la mise en place de deux fils d'or solidaires d'une surface flexible isolante et connectés à une source de potentiel. La distance entre les deux fils d'or est contrôlée de manière très précise en appliquant une force mécanique sous la surface sur laquelle ils reposent. Cette force est contrôlée électriquement

par effet piézoélectrique (Schéma 29). Les molécules, en solution, vont se positionner entre les deux électrodes dont la distance peut être ajustée à la taille de la molécule. Il est ainsi possible de réaliser un grand nombre de mesures (plusieurs milliers) afin de réaliser un traitement statistique des résultats.

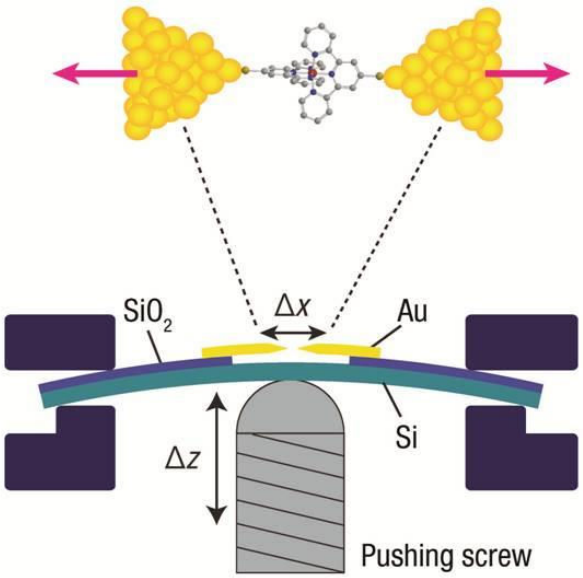


Schéma 29. Schéma du montage de MCBJ[30].

C'est cette technique de MCBJ que nous avons retenue pour étudier la conductance du DHP en raison de sa grande reproductibilité et de sa relative facilité de mise en œuvre.

4. Mesures de conductance du dérivé photochrome par la technique MCBJ

4.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental MCBJ utilisé au sein du groupe du professeur Wandlowski pour mesurer la conductance des deux isomères **1f** et **1o** est décrit dans la partie expérimentale. Une solution de **5f** (150 µL, C ≈ 10^{-4}M) est préparée en utilisant un mélange de solvants $CHCl_3$: n-décane 1 : 4, v : v. Le choix de ce mélange de solvant est guidé par la nécessité d'utiliser un milieu peu polaire, à faible constante diélectrique, ce qui va améliorer le rapport signal/bruit tout en assurant la parfaite dissolution du composé. Le fil d'or utilisé a été préalablement fragilisé par un "pré-découpage" qui va former une strie où va se réaliser sa rupture. La cellule

de mesure, en polychlorotrifluoroéthylène et préalablement purgée à l'argon, est scellée et maintenue sous atmosphère inerte. L'ensemble du dispositif est isolé dans une cage de Faraday.

A l'aide d'une tige de poussée contrôlée par effet piézoélectrique, une force perpendiculaire est appliquée à la lame sur laquelle est positionné le dispositif, jusqu'à la rupture du fil d'or, formant ainsi les deux électrodes de travail. Le mouvement inverse de la tige va rapprocher les deux électrodes jusqu'au contact métal-métal. 1000 cycles "rapprochement-éloignement" des deux électrodes vont être opérés entre la situation de contact métal-métal et une distance maximale de 2 nm entre les deux électrodes (Schéma 29). Durant ces cycles, un potentiel constant de 0,1 V est appliqué entre les deux électrodes. Ce potentiel est celui qui est le plus couramment utilisé pour ce type de mesures[31,32,3] et il a été montré que la conductance n'est pas dépendante du potentiel appliqué jusqu'à une valeur de 0,25 V[2,33]. Le courant traversant la cellule est enregistré ce qui donne accès à la résistance ou la conductance du milieu en fonction de la distance entre les deux électrodes. Selon l'écartement entre les deux électrodes, une molécule va pouvoir se localiser au sein du nanogap et la mesure du courant à l'instant de cet évènement va permettre d'accéder à la valeur de la conductance moléculaire.

4.2. Conductance de la forme fermée DHP

La Figure 52 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour le composé **5f**. Les résultats des 1000 mesures peuvent être présentées sous trois formes différentes. L'histogramme A fait référence au nombre de fois (nombre d'occurrences) qu'une jonction donnée, caractérisée par une distance inter-électrode déterminée, fournit une valeur particulière de conductance, présentée dans une échelle logarithmique $\log(G/G_0)$. La valeur de la conductance mesurée est exprimée par G/G_0, où G_0 est la conductance quantique exprimée en Ω^{-1} et égale à $2e^2/h$, ce qui correspond à la valeur théorique de la conductance lorsque les deux électrodes de travail sont en contact au travers d'un seul atome d'or[34,35]. L'histogramme C fait référence au nombre de fois qu'une jonction moléculaire, caractérisée par une conductance déterminée, fournit une valeur particulière de distance inter-électrode. La représentation 2D de l'histogramme B regroupe les informations 1D contenues dans les histogrammes A et C, la couleur faisant référence au nombre d'occurrences. L'échelle logarithmique de conductance $\log(G/G_0)$ pour tous les histogrammes 2D est normalisée au point $\Delta z = 0$ par $G = 0,7\ G_0$, qui

est caractérisé par une forte chute de la conductance qui se produit juste après la disparition du dernier contact monoatomique Au-Au suite à la rupture du fil d'or.

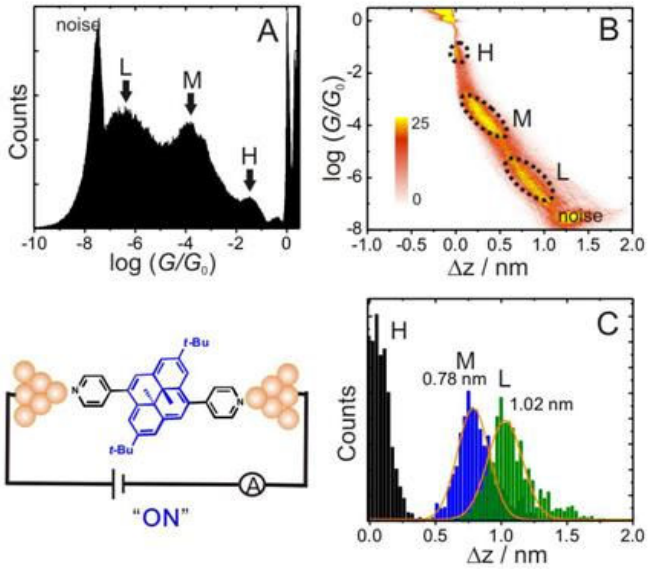


Figure 52. (A) histogramme de conductance 1D, (B) histogramme de conductance 2D et (C) *histogramme de longueur caractéristique des régions de conductance haute (Δz*$_H$), de *moyenne (Δz*$_M$*) et basse (Δz*$_L$). Mesures effectuées sur 1000 cycles de rapprochement-éloignement des deux électrodes ; potentiel imposé de 0,1 V dans une solution 0,5 mM de la forme DHP en milieu $CHCl_3$: n-décane 1 : 4 v : v, sous atmosphère inerte.

Dans l'intervalle de conductance 10^{-1} $G_0 \geq G \geq 10^{-6,5}$ G_0 (Figure 52A), trois modes de conductance différents sont clairement observés. Ces trois conductances, haute, moyenne et basse sont notées respectivement H (high), M (medium) et L (low). La zone de conductance basse entre $10^{-6,5}G_0$ et $10^{-5,5}G_0$ présente une valeur de conductance la plus probable de 5,9 x 10^{-7} G/G_0 et une valeur la plus probable de distance relative entre les électrodes de 1,02 nm (Figure 52, B et C). La zone de conductance moyenne s'étire entre $10^{-4,5}G_0$ et $10^{-3,5}G_0$, avec une valeur probable de 1,1 x 10^{-4} G/G_0 et une distance probable entre les électrodes de 0,78 nm. La région de conductance haute, $10^{-2}G_0 \leq G \leq 10^{-1}G_0$, présente une valeur la plus probable de 2,7 x 10^{-2} G/G_0. La valeur de la distance inter-électrode, proche de 0, pour cette région ne peut être déterminée avec précision et est estimée à environ 0,15 nm. Il convient de souligner que les distances inter-électrodes exprimées ne sont que des distances relatives, les distances absolues étant plus importantes en raison de l'effet appelé de "snap back" (Figure 53)[36]. Cet effet peut être vu comme la relaxation, la restructuration et/ou le retrait des extrémités des fils d'or très étirés au moment de la rupture. La distance inter-électrodes considérée comme $\Delta z = 0$ et déterminée à l'instant de la fracture du contact métal-métal doit donc être corrigée du retrait des extrémités. Cette distance de correction Δz_{corr} a été estimée à

≈ 0,5 ± 0,1 nm[36,37,38,31]. La distance absolue (Δz*) est donc la somme de la distance relative (Δz) et de la distance de correction ($\Delta z^* = \Delta z + \Delta z_{corr}$).

La distance inter-électrode réelle la plus probable pour les différents modes de conductance devient donc : 0,65 ± 0,1 nm, 1,28 ± 0,1 nm et 1,52 ± 0,1 nm respectivement pour les zones de haute, moyenne et basse conductance.

L'existence de ces trois modes de conductance distincts montre que, pour cette jonction à molécule unique, la conductance diminue par étapes successives lors de l'éloignement des électrodes. Ce résultat est attribué à la formation séquentielle de différentes configurations de positionnements de la molécule entre les extrémités des électrodes. En comparant les distances inter-électrodes absolues (Δz*) caractéristiques de ces différents modes avec la longueur de la molécule dans une configuration étendue dans la jonction moléculaire, il est possible de rationnaliser l'évolution de la jonction moléculaire (Figure 53).

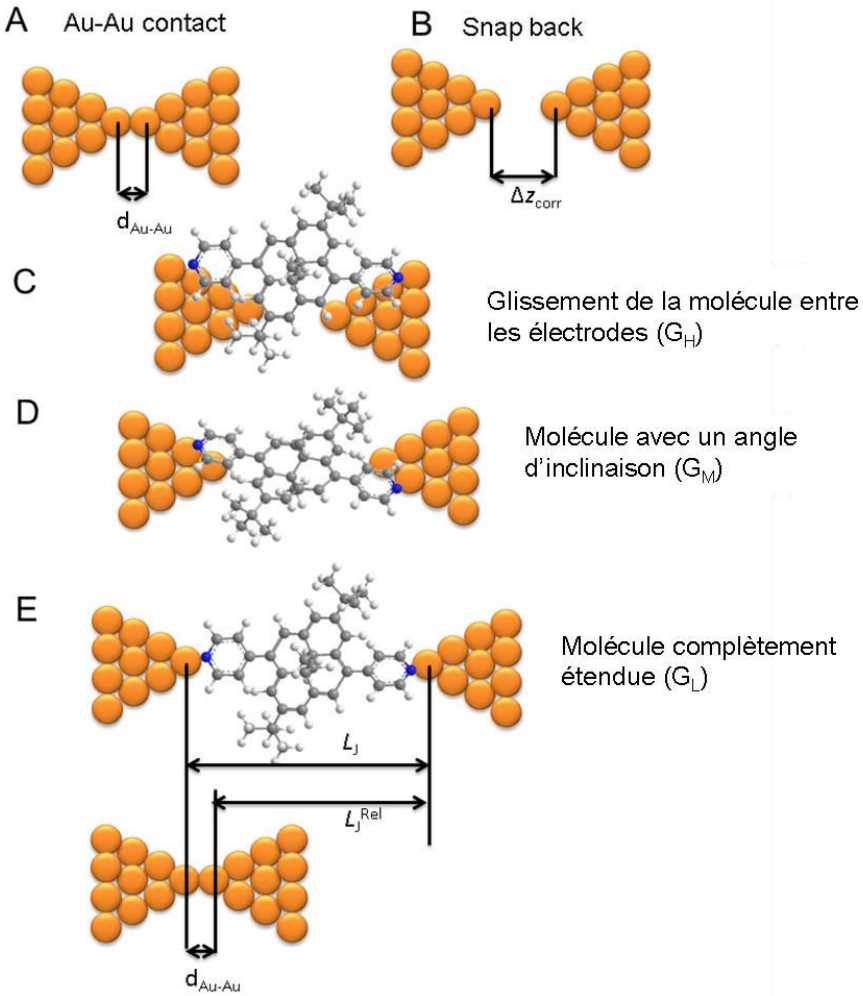


Figure 53. *Schéma de l'évolution de la jonction moléculaire sous l'effet de l'éloignement des* deux électrodes.

Immédiatement après la rupture du contact entre les deux fils d'or, la molécule glisse le long des deux extrémités, le système π du composé assurant la liaison avec les atomes d'or (Figure 53C). Dans cette configuration, la distance inter-électrode expérimentale de 0,65 nm est inférieure à L_J^{rel} (distance rélative entre les deux fils d'or) et correspond à une zone de conductance élevée. L'écartement ultérieur des électrodes permet un repositionnement de la molécule dans la jonction, le système π de la pyridine assurant la liaison molécule-atome d'or (Figure 53D). Ceci s'accompagne d'une inclinaison de la molécule. La distance inter-électrode expérimentale de 1,28 nm reste inférieure à L_J^{rel} et correspond alors à la zone intermédiaire de conductance. Lorsque la distance entre les électrodes s'accroit encore (Figure 53E), la molécule peut finalement adopter une conformation totalement étendue dans la jonction qui est alors assurée par la liaison Au-N(pyridyl). Dans cette situation qui correspond à la zone de conductance faible, la distance inter-électrode absolue expérimentale de 1,52 nm est en très bon accord avec la longueur de la molécule dans une configuration étendue dans la jonction moléculaire. En effet, une étude théorique a été réalisée et une distance de 1,55 nm a été calculée. Ceci a ensuite pu être confirmé grâce à l'obtention de la structure cristallographique de **5f** (voir chapitre II) pour laquelle une distance N-N de 1,36 nm a été mesurée. Cette distance est en bon accord avec la distance inter-electrodes mesurée, l'écart entre les deux valeurs provenant des distances Au-N. Au-delà de cet écartement entre les deux fils d'or, il y a rupture de la jonction moléculaire et seul le signal du bruit est mesuré.

Ces résultats indiquent que, parmi les trois géométries mises en évidences (Figure 53), celle dans laquelle la molécule est complètement étendue conduit à la plus faible conductivité. Ce résultat peut sembler d'une premier abord surprenant, mais il corrobore tout à fait les travaux de Neaton et Venkataraman[19] qui ont étudié plusieurs dérivés organiques simples contenant deux pyridines terminales comme site d'accrochage. Ils ont montré que la conductance était plus élevée lorsque les groupements pyridine sont liés en formant un angle avec les atomes d'or (interaction par les liaisons π) que lorsqu'ils sont liées directement par une liaison N-Au, c'est-à-dire que lorsque la molécule possède une élongation maximale.

Il est important de noter que les profils de conductance observés avec la solution de l'isomère DHP résultent bien de la formation des jonctions moléculaires faisant intervenir le photochrome à l'état fermé. En effet, des mesures de contrôle (Figure 54) effectuées dans les mêmes conditions expérimentales dans une cellule ne contenant que le solvant ($CHCl_3$: n-

décane 1 : 4 v : v désoxygéné), sous irradiation (> 490 nm) ou non de la cellule de mesure (voir ci-dessous), ne permettent pas de mettre en évidence de profil de conductance. Seuls les signaux provenant d'effets tunnels (T) sont mesurés.

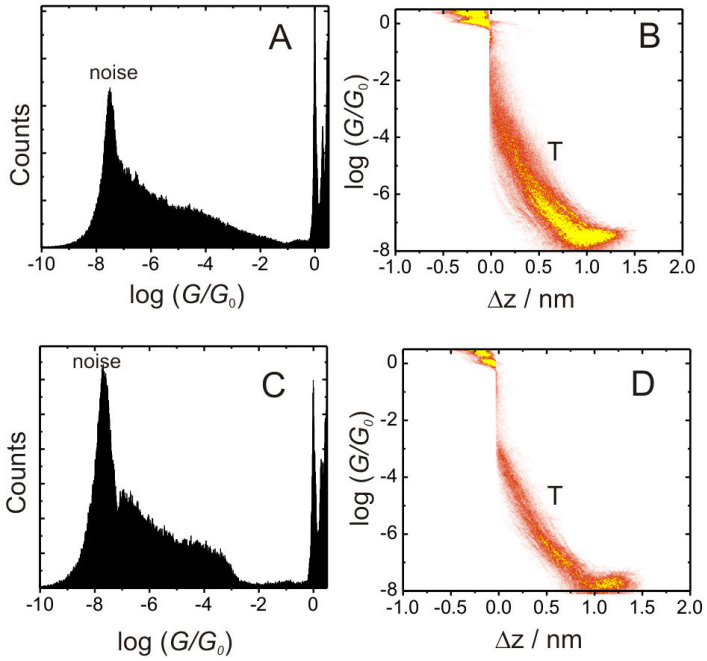


Figure 54. Histogrammes de conductance 1D et 2D du solvant seul ($CHCl_3$: n-décane 1 : 4 v : v) en absence (A,B) et sous irradiation (C,D) visible (> 490 nm).

4.3. Conductance de la forme CPD

Comme suggéré précédemment, il est possible d'envisager des conductances très différentes entre la forme DHP et la forme CPD. La possibilité de commuter la conductance de la jonction par irradiation a été examinée en soumettant pendant 30 minutes, in situ, la solution de DHP à une irradiation lumineuse dans le visible (λ> 490 nm). Ce domaine de longueurs d'onde d'irradiation a été retenu suite aux résultats exposés dans le chapitre II.

Après irradiation, la cellule de mesure de conductance contenant la forme CPD a été soumise au même protocole expérimental que celui utilisé pour étudier la forme DHP. Cependant, durant toute la mesure, la cellule est maintenue sous irradiation afin d'éviter de fausser les résultats par un retour thermique spontané vers la forme DHP. Les différents histogrammes sont présentés dans la Figure 55. Aucun pic de conductance n'est clairement observé dans l'intervalle de conductance $10^{-1}\ G_0 \geq G \geq 10^{-6,5}\ G_0$. De plus, en deçà de $10^{-6,5}\ G_0$, jusqu'à la limite du bruit du dispositif de mesure ($10^{-7,5}\ G_0$ dans nos conditions expérimentales), aucun

profil additionnel n'est observé. Ceci est attribué au fait que la forme CPD possède une conductance très faible qui n'est pas mesurable sous nos conditions expérimentales.

Ces résultats confirment l'écart important de conductance entre les motifs DHP et CPD, en accord avec une perte d'aromaticité en passant de la forme DHP à la forme CPD et signant un degré de conjugaison différent comme nous l'avons exposé précédemment. Le comportement global peut donc être décrit comme une commutation entre un état ON, correspondant à la forme fermée de conductance élevée, à un état OFF correspondant à la forme ouverte de conductance non détectable.

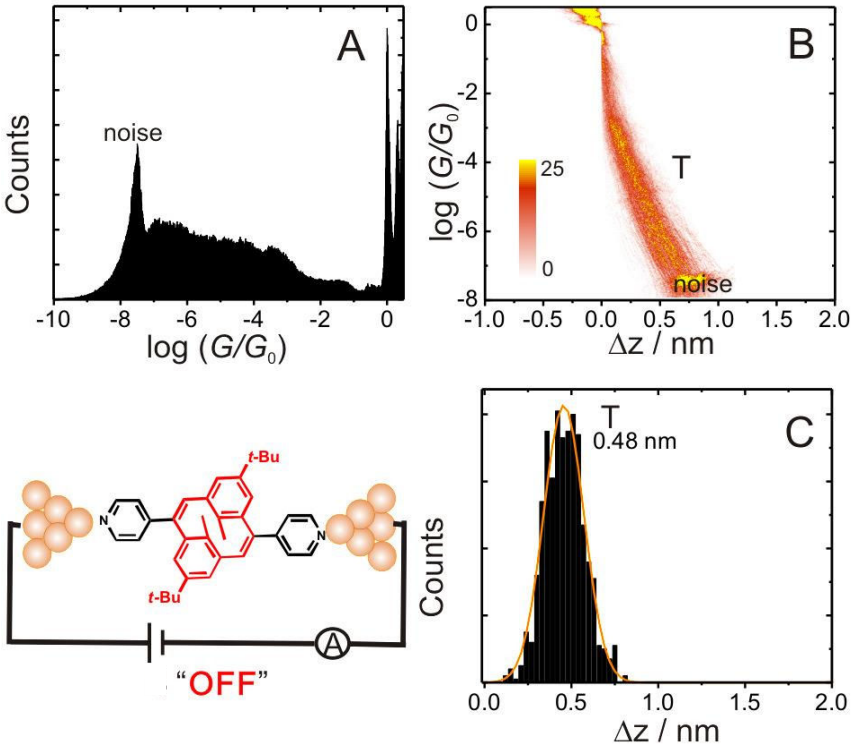


Figure 55. histogrammes (A) de conductance 1D, (B) de conductance 2D et (C) de longueurs *caractéristiques établis à partir des donnés analysées jusqu'à* 10^{-6} G_0. Mesures effectuées sous irradiation (> 490 nm) pour 1000 cycles de rapprochement-éloignement des deux électrodes ; potentiel imposé de 0,1 V dans une solution de CPD obtenue par irradiation (> *490 nm) in situ pendant 30 min d'une solution 0,5 mM de la forme DHP en milieu CHCl3* : n-décane 1 : 4 v : v sous atmosphère inerte. T = signal attribué à un effet tunnel entre les deux électrodes non-connectées par une molécule.

4.4. Vers un interrupteur moléculaire photochrome

La comparaison entre les résultats obtenus pour la forme DHP et la forme CPD est illustrée Figure 56.

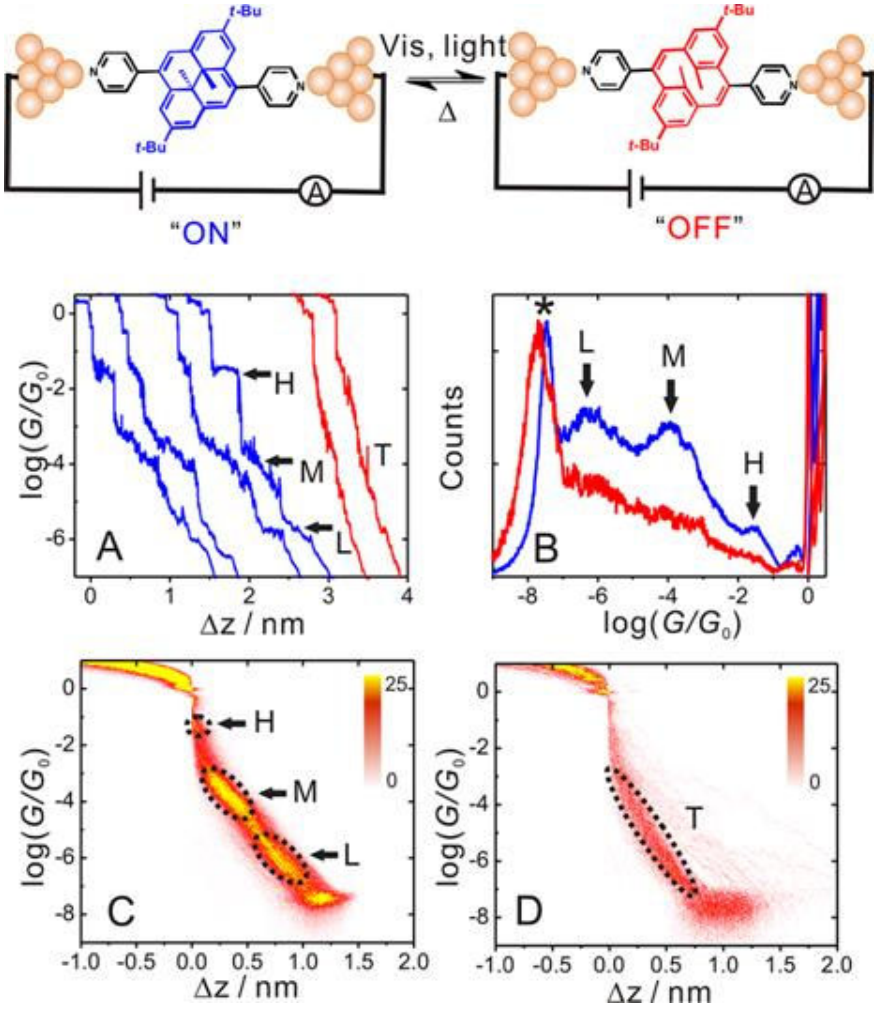


Figure 56. *Comparaison normalisée des jonctions moléculaires formées en présence d'une* solution de la forme DHP (bleu) 0,5 mM dans $CHCl_3$: n-décane 4 : 1 v *: v en présence d'une* solution de la forme CPD (rouge) obtenue par irradiation in situ de la solution de DHP. Mêmes conditions expérimentales que Figure 52 et Figure 55.

La réversibilité et la reproductibilité de ces mesures ont ensuite été évaluées en soumettant la jonction à plusieurs cycles de commutation ON-OFF par conversions successives entre les formes DHP et CPD. Le même protocole expérimental que celui décrit plus haut a été mis en œuvre et répété plusieurs fois sur la même solution. Malheureusement en accord avec les résultats exposés dans le chapitre II, une irradiation de la solution contenant la forme ouverte n'a pas permis d'obtenir le système initial et il semble qu'une dégradation du composé soit obtenue, ceci étant probablement dû à la présence du solvant chloroforme qui, sous irradiation

UV, peut conduire à la formation de radicaux capables de dégrader le composé étudié[39], ainsi qu'à la photodégradation des unités pyridine[40]. Le retour à la forme DHP a donc été opéré par voie thermique : la solution d'étude contenant l'isomère CPD est laissée à l'abandon sous atmosphère inerte dans la cellule de mesure pendant 30 min, à température ambiante et à l'abri de la lumière, permettant la conversion du CPD en DHP par relaxation thermique (Figure 57). Cinq cycles successifs ont été effectués. Les histogrammes obtenus après chaque demi-cycle sont représentés sur la Figure 57 et la Figure 58 et le Tableau 14 regroupe les valeurs les plus significatives extraites des histogrammes tracés pour les différents cycles et correspondant à la forme DHP.

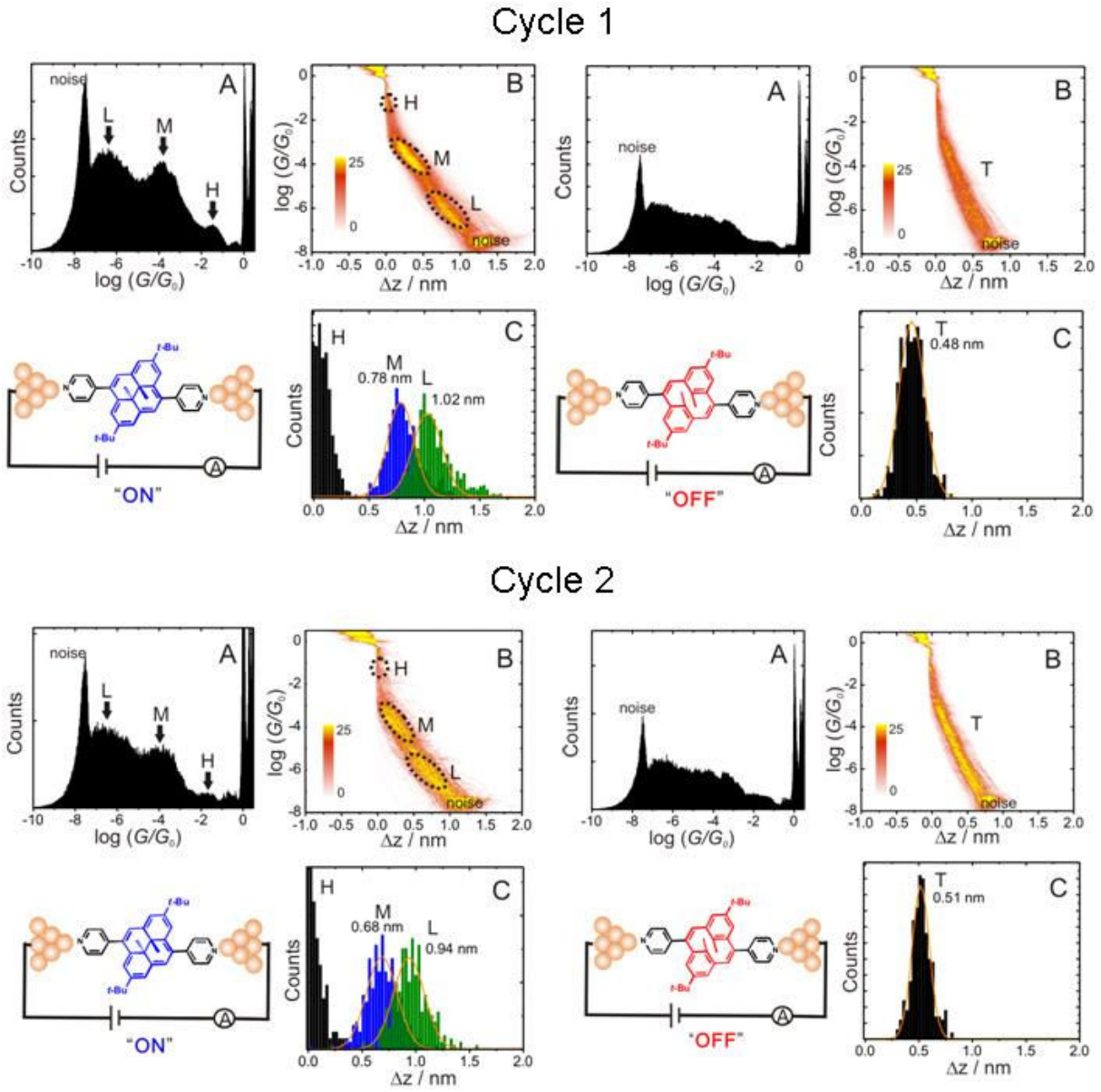


Figure 57. Histogrammes de conductance obtenus au cours des cycles 1 et 2 de commutation DHP-CPD et retour à la forme DHP. Gauche : résultats obtenus pour la forme DHP. Droite : résultats obtenus pour la forme CPD.

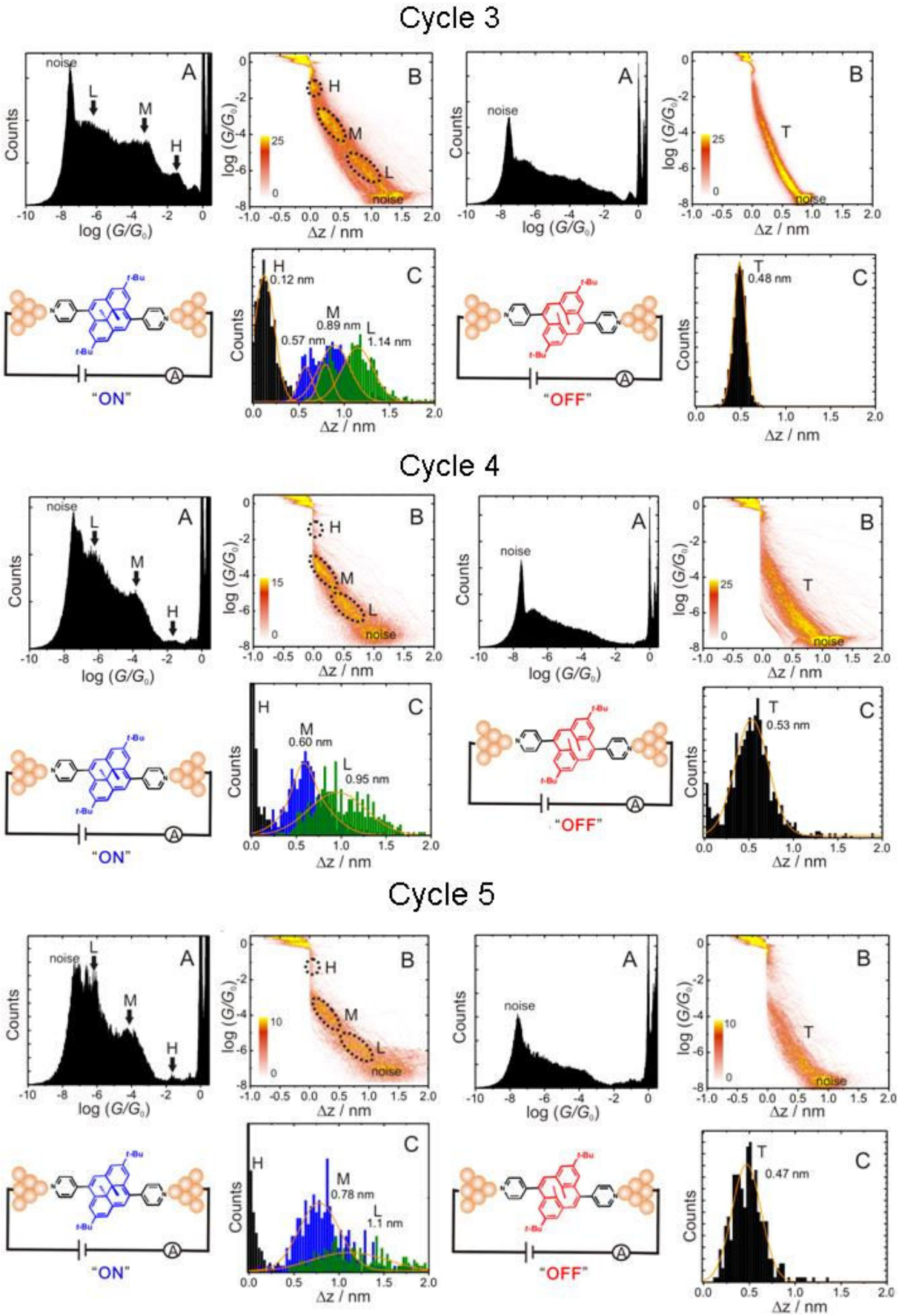


Figure 58. Suite de la Figure 57 pour les cycles 3, 4 et 5.

Au cours des différents cycles, les histogrammes correspondant à la solution de CPD ne révèlent pas de profil de conductance particulier. On ne génère donc pas, ou pas de façon appréciable de composés de dégradation qui viendraient apporter une contribution à la conductance de la jonction.

Tableau 14. Données caractéristiques des jonctions moléculaires mesurées dans une solution de la forme DHP en milieu $CHCl_3$: n-décane 1 : 4 v : v au cours de 5 cycles successifs. Mêmes conditions expérimentales que pour la Figure 52.

	G^*/G_0 [a]			Probabilité (%)	Δz^* /nm [c]		
Cycle	H	M	L		H	M	L
1	$2,7x10^{-2}$	$1,1x10^{-4}$	$5,9x10^{-7}$	> 95	-	1,28	1,52
2	$1,8x10^{-2}$	$0,8x10^{-4}$	$4,2x10^{-7}$	90	-	1,18	1,44
3	$2,2x10^{-2}$	$1,2x10^{-4}$	$3,1x10^{-7}$	85	0,62	1,39	1,64
4	$1,9x10^{-2}$	$1,0x10^{-4}$	$5,6x10^{-7}$	85	-	1,11	1,51
5	$2,2x10^{-2}$	$0,7x10^{-4}$	$5,6x10^{-7}$	77	-	1,28	1,60

[a] G*, valeur de la conductance la plus probable pour les différents modes de conductance (haute : H ; moyenne : M ; basse : L). [b] *Probabilité de formation d'une jonction moléculaire avec le DHP.* [c] Distance inter-électrode absolue *; $\Delta z^* = \Delta z + \Delta zcorr$; $\Delta zcorr = 0,5 \pm 0,1$ nm*

On constate que les différents cycles sont très reproductibles. A partir des données du tableau précédent, on ne note pas d'évolution appréciable dans les paramètres caractéristiques de la jonction moléculaire à base de DHP au cours des cinq cycles. Cette reproductibilité des mesures au cours de cycles successifs et sa propriété de commutation peuvent également être mises en évidence en schématisant l'évolution de la conductance au cours des différents cycles ON-OFF (Figure 59).

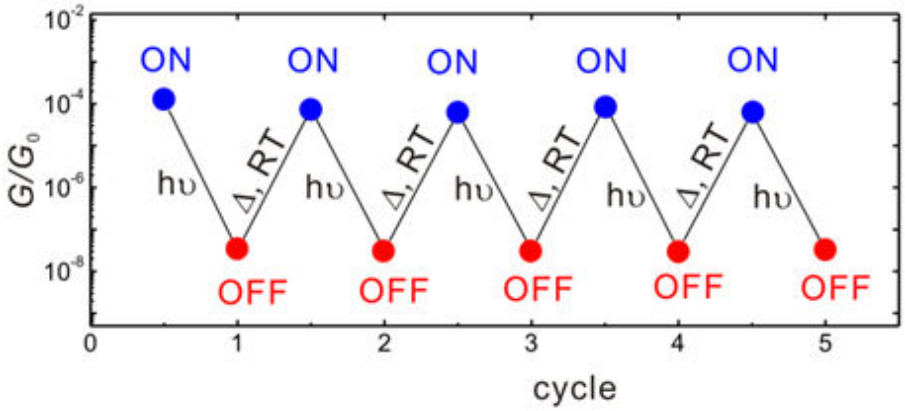


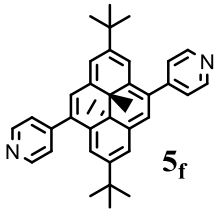
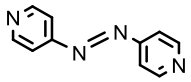
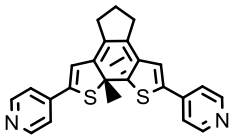
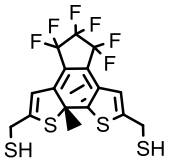
Figure 59. Schématisation des propriétés de commutation activées optiquement (de ON à *l'état OFF) et thermiquement (de l'état OFF à l'état ON). Les poi*nts bleus représentent la conductance la plus probable de la conductance moyenne de la forme DHP (état ON) dans la *jonction et les points rouges symbolisent la limite de détection de l'appareillage plus grande* que la conductance de la forme CPD (état OFF).

Dans cette représentation, pour l'état ON, nous avons choisi de faire figurer la valeur de conductance la plus probable pour la zone de conductance moyenne, voisine de 10^{-4} G_0. En effet, comme indiqué sur les histogrammes C des figures 57 et 58, c'est pour cette zone de conductance que le nombre d'occurrences est le plus élevé. La conductance de la forme CPD n'a pas pu être mesurée car en deçà de la limite de détection de l'appareil ($10^{-7,5}$ G_0). Dans la Figure 59, pour l'état OFF, la valeur de conductance retenue est donc égale à $10^{-7,5}$ G_0.

Il est important de noter que la conductance de la jonction commute d'au moins quatre ordres de grandeur (rapport ON/OFF $\approx 10^4$). Cette variation importante est due à une importante perte d'aromaticité lors du passage de la forme DHP à la forme CPD. Pour comparaison, le Tableau 15 présente les rapports ON/OFF de la conductance d'autres interrupteurs décrits dans la littérature et présentant également des groupements pyridine comme unités d'ancrage. Le rapport ON/OFF que nous avons mesuré est largement supérieur à ceux des autres systèmes, ceci étant notamment attribué à la très faible conductance de la forme CPD (état OFF) qui est inférieure à 10^{-8} G/G_0.

Ce résultat important doit toutefois être modulé car un point faible du système que nous avons étudié concerne la faible conductance de l'état ON qui est de 10^{-4} G/G_0, valeur fortement dépendante du groupement d'accrochage. Comme indiqué précédemment, ceci pourrait être a priori amélioré en remplaçant les groupements pyridine par exemple par des unités thiols.

Tableau 15. Valeurs des rapports ON/OFF de la conductance des principaux interrupteurs optiques.

Composé	 $\mathbf{5_f}$			
Référence bibliographique	Ce travail[41]	**42**	**3**	**25**
Conductance "ON"[a]	10^{-4}	$4{,}2.10^{-4}$	$3{,}3.10^{-5}$	$3{,}2.10^{-3}$
Conductance "OFF"[a]	10^{-8}	10^{-5}	10^{-6}	$2{,}4\ .10^{-5}$
ON/OFF	10^{4}	40	33	$1{,}3\ .\ 10^{2}$
Matériau d'électrode	Or	Or	Or	Or
Technique de mesure	MCBJ	nanogap	STM-BJ	STM-BJ

[a] La conductance correspon à la valeur de G/G_0

5. Conclusions et perspectives

Ces études réalisées constituent les premières mesures de conductance sur molécules uniques dérivées du motif photochrome DHP. Plusieurs cycles ouverture-fermeture ont été effectués en utilisant des stimulus optiques et thermiques et il convient de souligner la très bonne stabilité de cet interrupteur moléculaire au cours des différents cycles. Les pics de conductance observés pour la forme DHP sont très reproductibles et très bien définis, ce qui est en accord avec un positionnement et une conformation très précis de la molécule dans la jonction. La valeur de la conductance de la forme CPD est inférieure à $10^{-7,5}$ G/G_0 et diffère donc d'au moins quatre ordres de grandeur par rapport à celle de la forme DHP. Cette différence de conductance entre les deux isomères de ce photochrome est beaucoup plus importante que celle mesuré pour d'autres interrupteurs moléculaires comme les interrupteurs

rédox[43,44] ou les interrupteurs optiques comme les azobenzènes[45] et les diaryléthènes[3,25,46,4,26,27]. Il apparaît donc clairement que le système photochrome diméthyldihydropyrène / cyclophanediène est un excellent candidat pour la conception de dispositifs électroniques et pourra aussi être utilisé pour la conception de matériaux moléculaires plus complexes. A ce stade, dans le cadre de cette étude, le contact et la commutation des molécules ont été caractérisés en présence de solvant. La suite de ce travail consistera d'une part à étudier les effets de commutation du motif photochrome directement placé au sein du nanogap et sans solvant et d'autre part à augmenter le système, par exemple en associant l'unité photochrome à des complexes métalliques.

6. Références bibliographiques du chapitre IV

1. Szaciłowski, K. Digital Information Processing in Molecular Systems. Chemical reviews **108,** 3481–3548 (2008).

2. Xu, B. & Tao, N. J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. Science **301,** 1221–1223 (2003).

3. Tam, E. S., Parks, J. J., Shum, W. W., Zhong, Y.-W., Santiago-Berrios, M. B., Zheng, X., Yang, W., Chan, G. K.-L., Abruna, H. D. & Ralph, D. C. Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules. ACS Nano **5,** 5115–5123 (2011).

4. Jia, C., Wang, J., Yao, C., Cao, Y., Zhong, Y. & Liu, Z. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. Angewandte Chemie International Edition **52**, 8666-8670 (2013).

5. Aradhya, S. V, Meisner, J. S., Krikorian, M., Ahn, S., Parameswaran, R., Steigerwald, M. L., Nuckolls, C. & Venkataraman, L. Dissecting contact mechanics from quantum interference in single-molecule junctions of stilbene derivatives. Nano letters **12,** 1643–1647 (2012).

6. Cao, Y., Dong, S., Liu, S., Liu, Z. & Guo, X. Toward functional molecular devices based on graphene-molecule junctions. Angewandte Chemie International Edition **52,** 3906–3910 (2013).

7. Kudernac, T., Katsonis, N., Browne, W. R. & Feringa, B. L. Nano-electronic switches: Light-induced switching of the conductance of molecular systems. Journal of Materials Chemistry **19,** 7168–7177 (2009).

8. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Chen, Y., Wang, Y., Weerawarna, S. A., Dibble, P. W., Marsella, M. J., Almutairi, A. & Wang, Z. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes . Two and Three Way π-Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **125,** 2974–2988 (2003).

9. Pauling, L. The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules. The Journal of Chemical Physics **4,** 673–677 (1936).

10. Vogler, H. Calculations of Proton Shieldings in Conjugated Hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society **100,** 7464–7471 (1978).

11. Haddon, R. C. Unified Theory of Resonance Energies,. Journal of the American Chemical Society **101,** 1722–1728 (1979).

12. Cerfontain, H., Koeberg-Telder, A., Bakker, B. H., Mitchell, R. H. & Tashiro, M. Photoreactions of trans-10b,10c-Dimethyl-10b-10c-dihydropyrenes. Liebigs Annalen 873–878 (1997).

13. Markussen, T., Stadler, R. & Thygesen, K. S. The Relation between Structure and Junctions. Nano Letters **10,** 4260–4265 (2010).

14. Walczak, K. The role of quantum interference in determining transport properties of molecular bridges. Central European Journal of Chemistry **2,** 524–533 (2004).

15. Quek, S. Y., Kamenetska, M., Steigerwald, M. L., Choi, H. J., Louie, S. G., Hybertsen, M. S. & Neaton, J. B. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. Nature Nanotechnology **4,** 230–234 (2009).

16. Seminario, J. M., Zacarias, A. G. & Tour, J. M. Molecular Alligator Clips for Single Molecule Electronics . Studies of Group 16 and Isonitriles Interfaced with Au Contacts. Journal of the American Chemical Society **121,** 411–416 (1999).

17. Venkataraman, L., Klare, J. E., Tam, I. W., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S. & Steigerwald, M. L. Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance. Nano Letters **6,** 458–462 (2006).

18. Xu, B. & Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated. Science **1221,** 1221–1223 (2013).

19. Kamenetska, M., Quek, S. Y., Whalley, A. C., Steigerwald, M. L., Choi, H. J., Louie, S. G., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S., Neaton, O. J. B. & Venkataraman, L. Conductance and Geometry of Pyridine-Linked Single-Molecule Junctions. Journal of the American Chemical Society **132,** 6817–6821 (2010).

20. Reichert, J., Ochs, R., Beckmann, D., Weber, H. B., Mayor, M. & Löhneysen, H. Driving Current through Single Organic Molecules. Physical Review Letters **88,** 176804-176808 (2002).

21. Weisbecker, S., Merritt, V. & Whitesides, G. M. Molecular of Aliphatic Thiols on Gold Golloids. Langmuir **12,** 3763–3772 (1996).

22. Emberly, E. G. & Kirczenow, G. Theory of Electrical Conduction Through a Molecule. Annals of the New York Academy of Sciences **852,** 54–67 (1998).

23. Venkataraman, L., Klare, J. E., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S. & Steigerwald, M. L. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. Nature **442,** 904–907 (2006).

24. Basch, H., Cohen, R. & Ratner, M. A. Interface Geometry and Molecular Junction Conductance: Geometric Fluctuation and Stochastic Switching. Nano Letters **5,** 1668–1675 (2005).

25. He, J., Chen, F., Liddell, P. a, Andréasson, J., Straight, S. D., Gust, D., Moore, T. a, Moore, A. L., Li, J., Sankey, O. F. & Lindsay, S. M. Switching of a photochromic molecule on gold electrodes: single-molecule measurements. Nanotechnology **16,** 695–702 (2005).

26. Meng, F., Hervault, Y.-M., Norel, L., Costuas, K., Van Dyck, C., Geskin, V., Cornil, J., Hng, H. H., Rigaut, S. & Chen, X. Photo-modulable molecular transport junctions based on organometallic molecular wires. Chemical Science **3,** 3113–3318 (2012).

27. Whalley, A. C., Steigerwald, M. L., Guo, X. & Nuckolls, C. Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. Journal of the American Chemical Society **129,** 12590–12591 (2007).

28. Kronemeijer, A. J., Akkerman, H. B., Kudernac, T., van Wees, B. J., Feringa, B. L., Blom, P. W. M. & de Boer, B. Reversible Conductance Switching in Molecular Devices. Advanced Materials **20,** 1467–1473 (2008).

29. Hong, W., Manrique, D. Z., Moreno-garcía, P., Gulcur, M., Mishchenko, A., Lambert, C. J., Bryce, M. R. & Wandlowski, T. Single Molecular Conductance of Tolanes: Experimental and Theoretical Study on the Junction Evolution Dependent on the Anchoring Group. Journal of the American Chemical Society **134,** 2292–2304 (2012).

30. research highlights. Nature Nanotechnology **5,** 476 (2010).

31. Kaliginedi, V., Moreno-García, P., Valkenier, H., Hong, W., García-Suárez, V. M., Buiter, P., Otten, J. L. H., Hummelen, J. C., Lambert, C. J. & Wandlowski, T. Correlations between molecular structure and single-junction conductance: a case study with oligo(phenylene-ethynylene)-type wires. Journal of the American Chemical Society **134,** 5262–5275 (2012).

32. Li, X., He, J., Hihath, J., Xu, B. & Lindsay, S. M. Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule-Electrode Contacts. Journal of the American Chemical Society **128,** 2135–2141 (2006).

33. Venkataraman, L., Klare, J. E., Tam, I. W., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S. & Steigerwald, M. L. Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance. Nano letters **6,** 458–462 (2006).

34. Imry, Y. & Landauer, R. Conductance viewed as transmission. Reviews of Modern Physics **71,** 306–312 (1999).

35. Cuevas, J. C., Scheer, E., Yeyati, A. L., Ludophk, B. & Martı, A. The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact. Nature **394,** 154–157 (1998).

36. Yanson, A. I. & Ruitenbeek, J. M. Van. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. Nature **395,** 783–785 (1998).

37. Agraït, N., Yeyati, A. L. & Ruitenbeek, J. M. Van. Quantum properties of atomic-sized conductors. Physics Reports **377,** 81–279 (2003).

38. Hong, W., Valkenier, H., Mészáros, G., Manrique, D. Z., Mishchenko, A., Putz, A., García, P. M., Lambert, C. J., Hummelen, J. C. & Wandlowski, T. An MCBJ case study: The influence of π-conjugation on the single-molecule conductance at a solid / liquid interface. Beilstein Journal of Nanotechnology **2,** 699–713 (2011).

39. Zuo, G., Cheng, Z., Chen, H., Li, G. & Miao, T. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. Journal of Hazardous Materials **128,** 158–163 (2006).

40. Fang, M. M., Yan, N. & Zhang, Y. M. Biodegradation of pyridine under UV irradiation. Huan Jing Ke Xue **33,** 488–494 (2012).

41. Roldan, D., Kaliginedi, V., Cobo, S., Kolivoska, V., Bucher, C., Hong, W., Royal, G. & Wandlowski, T. Charge transport in photoswitchable dimethyldihydropyrene-type single-molecule junctions. Journal of the American Chemical Society **135,** 5974–5977 (2013).

42. Ganji, M. D. Azopyridine Molecular Conductor: A Superior Device for Molecular Switch Technology. Electronic Materials Letters **8,** 565–570 (2012).

43. Darwish, N., Díez-pérez, I., Silva, P. Da, Tao, N., Gooding, J. J. & Paddon-row, M. N. Observation of Electrochemically Controlled Quantum Interference in a Single Anthraquinone-Based Norbornylogous Bridge Molecule. Angewandte Chemie International Edition **51,** 3203–3206 (2012).

44. Li, C., Mishchenko, A., Pobelov, I. & Wandlowski, T. Charge Transport with Single Molecules-An Electrochemical Approach. Chimia **64,** 383–390 (2010).

45. Feringa, B. L. & Browne, W. R. Ed. Molecular Switches, Vol. I & II. (Wiley-VCH, Manheim, 2011).

46. Kim, Y., Hellmuth, T. J., Sysoiev, D., Pauly, F., Pietsch, T., Wolf, J., Erbe, A., Huhn, T., Groth, U., Steiner, U. E. & Scheer, E. Charge Transport Characteristics of Diarylethene Photoswitching Single-Molecule Junctions. Nano Letters **12,** 3736–3742 (2012).

Conclusion générale

Des travaux pluridisciplinaires ont été réalisés au cours de ce travail, qui va de la synthèse organique à la fabrication de matériaux moléculaires et l'étude d'un dispositif optoélectronique. Nos résultats montrent que le motif DHP est une véritable plateforme modulable parfaitement adaptée pour la conception de matériaux et dispositifs optiquement actifs. Plusieurs perspectives intéressantes ont ainsi été mises en évidence.

Tout d'abord, nous avons préparé des dérivés nouveaux du trans-diméthyldihydropyrène comportant des groupements pyridine et terpyridine. En particulier, nous avons mis en évidence que la quaternisation du groupement pyridine par un groupement méthyle améliore grandement les propriétés photochromes du système DHP-CPD. Ce résultat est très intéressant puisqu'il est maintenant possible de remplacer le groupement méthyle par des unités fonctionnelles plus élaborées, ce qui donnera a priori un accès facile à des dérivés et des matériaux multifonctionnels nouveaux dont les propriétés de photochromismes seront certainement préservées. Cette hypothèse a été validée au cours de l'étude présentée dans le chapitre III puisque nous avons montré que l'association de complexes métalliques à l'unité photochrome DHP par un lien de type pyridinium est une stratégie prometteuse pour conduire à des assemblages possédant des propriétés optiques et rédox très variées.

Des films minces de type métallopolymères ont également été préparés en utilisant des techniques d'auto-assemblage couche par couche et il s'est avéré une nouvelle fois que l'introduction de groupements pyridinium sur l'unité DHP donne les meilleurs résultats en termes de photochromisme. Il reste toutefois à mieux caractériser ces films notamment en approfondissant les résultats obtenus et en effectuant une analyse electrochimique et morphologique. Surtout, cette étude devra être optimisée afin d'améliorer les propriétés photochromes des films, du point de vue de leur stabilité ainsi que les taux et les vitesses d'isomérisation. Ceci pourra être réalisé par exemple en diluant les chaines polymères sur la surface afin de limiter les phénomènes d'encombrements stériques et aussi en optimisant l'épaisseur du film. D'autres types de complexes pourront aussi être testés.

La dernière partie de ce travail a mis en évidence l'intérêt du motif DHP pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques. Des mesures stables et reproductibles de conductances moléculaires ont pu être effectuées avec différences marquées entre les formes "ON" et "OFF". Ce travail devra être poursuivi et il sera notamment intéressant "d'agrémenter" et de complexifier le dispositif. Sur la base de nos premiers résultats, ceci pourra être réalisé par l'introduction de groupements électroattracteurs sur le motif DHP qui devrait permettre une amélioration des vitesses de conversion. De même, l'association à l'unité DHP de complexes métalliques devrait permettre d'introduire un comportement original au sein du dispositif.

Chapitre V : Partie Expérimentale

1. General experimental conditions and instrumentation

1.1. Solvents and reagents

All solvents were purchased and used as received except THF and diethyl ether that were distillated over sodium/benzophenone under argon. Water was purified by reverse osmometry with an Elgastat purification system (5 MΩ.cm). The purchased organic and inorganic reagents used in the procedures described below were used without further purification. All evaporations were carried out under reduced pressure with a rotary evaporator, and all organic extracts were washed with water and dried over anhydrous $MgSO_4$ or Na_2SO_4 as appropriate. Silica gel (SiGel) refers to Merck silica gel, 60-200 μm. Indium Tin Oxide (ITO) coated glass (30 Ω on glass 1.1 mm, precut 10 x 30 mm) was obtained from SOLEM S.A. (Palaiseau, France).

1.2. Spectrometry and spectroscopy

1.2.1. Nuclear Magnetic Resonance

^{1}H-NMR and^{13}C-NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 MHz or 500 MHz spectrometer in $CDCl_3$ or CD_3CN. ^{1}H and ^{13}C chemical shifts (ppm) are referenced to residual solvent peaks. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts (δ) in ppm. The abbreviations used are : s = singlet, d = doublet, t = triplet.

1.2.2. Infrared spectroscopy

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer GS 2000 spectrophotometer with samples as solids using a Golden Gate ATR accessory.

1.2.3. UV/Visible spectroscopy

UV/Visible absorption spectra were recorded using a Varian Cary 50 Scan UV/Visible spectrophotometer equipped with a temperature controller unit. The measurements over the

spectral range from 200 to 800 nm were carried out in quartz cells having an optical path length of 1 cm.

1.2.4. Emission spectroscopy

Emission spectra were recorded in CH_3CN at room temperature on a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer. Samples were placed in 1 cm path length quartz cubes. Emission quantum yields φ were determined at room temperature in acetonitrile solutions (λ_{ex} = 430 nm) using the optically dilute method $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2-bipyridine) in air-equilibrated aqueous solution was used as quantum yield standard ($\varphi = 0.028$)[1] according to the Equation 3 :

$$\Phi_s = \Phi_{ref} \ (I_s/I_{ref})(A_{ref}/A_s) \ (n_s/n_{ref})^2 \qquad \text{Equation 3}$$

Where s and ref denote the sample and reference, respectively, I is the integrated emission intensity, A is the absorption at the excitation wavelenght and η is the refractive index of the solvent[2].

1.2.5. Mass spectroscopy analysis

Mass spectrometry analyses were carried out at the DCM mass spectrometry facility with a Finnigan Polaris Q (ThermoQuest) or a Esquire 3000 Plus (Bruker Daltonics). The techniques used were desorption/chemical ionization (DCI, NH_3/isobutene or methane) or electrospray ionization (ESI).
High-resolution mass spectrometry analyses were conducted using the HRMS, Bruker maXis mass spectrometer and were performed in positive Electrospray Ionisation (ESI+) mode by the Mass Spectrometry Service of ICOA (Institut de Chimie Organique et Analytique), Orléans, France.

1.2.6. Photo-Opening Isomerization Quantum Yields Measurement

Potassium ferrioxalate actinometer or DHP (**1f**) was used as a primary or secondary standard to determine photo-opening isomerization quantum yield of the compounds. The change in absorption upon irradiation at 480 nm (band-pass filter) during specific time periods for all the compounds was compared to the change in absorption for the actinometer irradiated at the

same wavelength. The monitoring wavelengths were selected according the studied samples. The compounds were dissolved in acetonitrile; the concentration was such that the absorbance at 480 nm was higher than 2. The solution of the actinometer was 0.15 M in a 0.05 M H_2SO_4 aqueous solution. After each irradiation, 8 µL of the irradiated solution was placed into a 2 mL volumetric flask. A 100 µL amount of sodium acetate buffer solution (pH = 3.5) and 16 µL of 0.01 M 1,10-phenanthroline aqueous solution were then added, and the volume was completed with distilled water. The photoreduction of the actinometer was followed at 510 nm. The absorption spectra for each compound were recorded after each irradiation time without further handling and the total time was such that the isomerization of the compound was less than 10%. The ring-opening quantum yields (Φ) were calculated according to equation 4 :

$$\Phi_s = (\Phi_{ref}\, \varepsilon_{ref}\, \Delta A_s\, t_{ref})/(\varepsilon_s\, \Delta A_{ref}\, t_s) \qquad \text{Equation 4}$$

Where s and ref denote the sample and reference respectively, Φ is the quantum yield of the photochemical reaction, ε is the molar extinction coefficient at the monitoring wavelength, ΔA is the change in absorbance at the monitoring wavelength, V is the volume of solution, and t is the irradiation time.

1.2.7. Elemental analysis

Elemental analysis (C, H, N) were carried out on a Perkin-Elmer 240 at the Analysis Service of DCM (Département de Chimie Moléculaire), Grenoble - France.

1.2.8. Cristallography

Crystals of **5f** were obtained by slow evaporation of a solution of **5f** dissolved in a mixture of $CHCl_3$:CH_3CH_2OH (1:1).

Single crystal X-Ray diffraction experiments were carried out at the DCM facility. Data were collected at 200 K on a Bruker AXS Enraf-Nonius Kappa CCD diffractometer using the Mo-Ka graphite monochromated radiation. Intensity data were collected for Lorentz-polarization effects and absorption with the Olex 2 package. Structures solutions and refinements were performed with rhe SHELX software by directs methods. All non-hydrogen were refined by full matrix least-squares with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were

introduced at calculated positions as riding atoms. Cristallographic structures were drawn with the Mercury 2.4 software.

1.2.9. Electrochemistry

Electrochemical measurements (cyclic voltammetry, CV) were conducted under an argon atmosphere (Jaram glove box or argon stream) with a standard one-compartment, three-electrode electrochemical cell using either a CH-Instrument 660B or a Biologic SP300 potentiostat.

In homogeneous solution CH-instrument vitreous carbon (Ø = 3 mm) or platinium (Ø = 2 mm) working electrodes were used for CV experiments. Voltamperometry with a rotating disc electrode (RDE) was carried out with a radiometer equipment (CTV101 radiometer analytical) at a rotation of 600 $rad.min^{-1}$ using a glassy carbon disc (active surface area 0.07 cm^2). Electrodes were polished with 1 μm diamond paste (Mecaprex Presi) prior to each recording. ITO substrates were used as working electrodes with a surface of ca.1cm^2 for voltammetry experiments on thin films. Counter-electrode was a platinium wire immerged directly in the solution. A CH-instrument AgCl|Ag|KCl aqueous saturated electrode or a $AgNO_3$/Ag (10^{-2} M + TBAP 10^{-1} M in CH_3CN) electrode was used as a reference electrode. These reference electrodes were calibrated after each experiment with respect to the potential of the Ferrocenium/Ferrocene (Fc^+/Fc) redox couple. They were found at 0.450 and V 0.431 V for Ag|AgCl|KCl aqueous saturated in CH_3CN and in CH_2Cl_2 respectively and at 0.089 V for $AgNO_3$/Ag saturated in CH_3CN. All the potentials in the text are given against the potential of the Ferrocenium/Ferrocene (Fc^+/Fc) redox couple. Anhydrous CH_2Cl_2, CH_3CN or DMF were used as solvents. Tetra-n-butylammonium perchlorate (TBAP) was used as supporting electrolyte with a concentration of 0.1 M. An automatic ohmic drop compensation procedure was systematically implemented prior to recording CV data. All the experiments were carried out at room temperature.

1.2.10. Contact Angle Measurements

Contact-angle (CA) measurements were carried out on a Digidrop Contact Angle Meter from GBX-Scientific Instruments and using distilled water as wetting agent. The static CA was measured by placing a water drop (10 μL) from a syringe needle onto the sample surface. Pictures of droplets on substrate were treated with the Digidrop software provided with the instrument. Each data point represents the average of the values from 3 positions.

1.3. Irradiation procedures

All the irradiation experiments realized in solution were performed under inert atmosphere. The samples were irradiated in different cells (classical UV/Visible quartz cells, NMR tubes or electrochemical cells) that corresponded to the kind of coupled experiments. The concentration used for UV/Visible spectroscopy, electrochemistry and NMR experiments were 2 x 10^{-5} M, 1 mg/mL and 5 mg/mL respectively, unless otherwise stated.

The visible irradiations for making the isomerization of the "closed" (DHP) isomers to their corresponding "open" (CPD) forms were carried out with a Xe-Hg lamp (500W, unless otherwise specified), using a 490 nm cut-off filter unless otherwise stated and the samples were placed in an ice/water bath in order to limit the reverse thermal reaction. The back isomerization investigated by UV irradiations at room temperature using a hand-held chromatography lamp (7W) with a wavelength of 254 nm or 366 nm, according to the considered experiment. Samples were placed at a distance of 15 cm of the visible lamp and at a distance of 3 cm of the UV lamp.

For the NMR characterizations, the samples were prepared in Jaram glove box with carefully degassed deuterated solvent or by freeze-pump-thaw techniques on a vaccum line using specific NMR tube. For the UV/Visible spectroscopy characterizations, argon was bubbled for 30 minutes under stirring before the solution was transferred to the quartz cell. The quartz cell was then capped under argon. The solutions for electrochemical experiments were degassed by bubbling argon until no oxygen was detected by cyclic voltammetry. The cell was then kept under argon during all the experiments.

The conversion between the DHP and the CPD isomers was investigated from UV/Visible and NMR experiments. Intermediate spectra were recorded at different times depending on the isomerisation process velocity. It was considered that the photo-stationary state was reached when no evolution was observed in three consecutive intermediate spectra**.** The ratio between the DHP and the CPD forms was determined ^{1}H-NMR from the relative integration of the characteristic resonance peaks of the internal methyl groups of the two forms. This ratio was also determined with UV/Visible spectroscopy by comparing the intensity of the absorption bands characteristic of the DHP isomer (visible region) before and after irradiation.

The photo-isomerisation fatigue was studied by UV/Visible spectroscopy. Spectra were recorded upon repeated irradiation cycles in the visible and UV region alternatively, up to 60 cycles. The irradiation times in the visible or UV region at each cycle were chosen in order to reach the maximum conversion between photo-states. Assuming that this point does not

strongly depend on the concentration in DHP or CPD derivatives in a given concentration range, the minimum times were determined from separated UV/Visible experiments, then 2 more minutes for the visible irradiations and 1 more minute for the UV irradiation were added in order to ensure that the maximal conversion between species was reached. Solid isolated substrates were irradiated as above described but in air atmosphere.

1.4. Thermal isomerisation process study

Kinetic parameters corresponding to the thermal conversion process from CPD to DHP species were estimated by UV/Visible spectroscopy measurements conducted at different temperatures. From 3 up to 5 different temperatures were considered in the range 298 K and 328 K.

2 x 10^{-5} M solutions in acetonitrile (unless otherwise stated) of the given DHP derivatives were irradiated with visible light (at $\lambda \geq 490$ nm, 5°C, 25 mL) in order to generate the corresponding CPD forms with the maximum conversion percentage. Aliquots of these solutions were then taken and the evolution of the absorption at the wavelength of maximum absorption of the DHP forms (for instance, for **6f**(PF_6), $\lambda = 337$ nm), was monitored over time at different temperatures. The choice of the wavelength of maximum absorption is justified because it is there where bigger differences are appreciated in the evolution of the spectra and thus it minimizes the incertitude of the measurement. The concentrations in DHP or CPD derivatives were determined using the Lambert Beer law (Equation 5), where A is the absorption, ε is the molar absorptivity, L is the path length and C is the molar concentration. In order to determine the molar absorptivity of the CPD forms (ε_{CPD}) the Equation 6 is used, where A is the absorbance at the photostationary state, C_T is the total concentration and % is the conversion percentage. In equations 6, 7, 8 and 9, the corresponding species are noticed as subscript and χ is the concentration ratio. The total concentration (C_T) is obtained from the initial scan, before irradiation, in the solution containing the closed DHP compound only.

$$A = \varepsilon.L.C \qquad \text{Equation 5}$$

$$\varepsilon_{CPD} = [A - (\varepsilon_{DHP}\, C_T\, (1 - \%))]/(C_T\, \%) \qquad \text{Equation 6}$$

$$A = \varepsilon_{DHP}\, L\, C_{DHP} + \varepsilon_{CPD}\, L\, C_{CPD} \qquad \text{Equation 7}$$

$$C_T = C_{DHP} + C_{CPD} \qquad \text{Equation 8}$$

$\chi_{CPD} = (C_{CPD}/C_T)$ Equation 9

The thermal isomerisation process is characterized by a first order kinetic[3], leading to the kinetic equation 10 which gives the integrated equation 11. The rate constant (k) can be obtained from the slope of the graph: Ln [CPD] or Ln(χ_{CPD}) vs time.

$v = -d[CPD]/dt = k[CPD]$ Equation 10

$Ln[CPD] = - kt + Ln[CPD]_0$ Equation 11

The half-lives ($t_{1/2}$) of the CPD forms at the temperatures, in which the thermal conversion was measured, can be determined using equation 12.

$t_{1/2} = (Ln2)/k$ Equation 12

The activation energy of the process (E_a) can be determined from the Arrhenius equation (Equation 13) using rate constants k measured at different experimental temperatures (A_f being the frequency factor):

$ln(k) = (-E_{act}/R)(1/T) - ln(A_f)$ Equation 13

1.5. Conductivity studies

The procedure that is described below is extracted from that of Wandlowski et coll.[4] The conductivity study of a single molecule was performed using the Mechanically Controlled Break Junctions (MCBJ) technique. A scheme of this technique is given in chapter IV. MCBJ experiments are based on the opening and closing of nanogaps formed by notching a freely suspended, horizontally supported gold wire (99.999%, Goodfellow, 100 μm in diameter) in a sample-molecule-containing solution, as controlled by the vertical movement of a pushing rod. The motion control is based on a combination of a stepper motor (Accu-coder 95511, Encoder 5264 Production, 500 nm s^{-1}) with a resolution of 5 nm per step and a moving distance of up to 1 cm, and a piezo stack on top (8 μm moving distance). The tunneling current between the two ends of the "broken wire", which act at a given bias voltage (0.1 V)

as working electrodes WE_1 and WE_2, was utilized as a feedback signal. The pushing process started with the stepper motor. Once a current decrease was detected, which represents the breaking of the gold−gold contact, the stepper motor was paused, and the z- motion control was switched to the piezo stack. The voltage output of the piezo stack communicates with an onboard trigger. The latter senses the transport respective tunneling current and leads to the conductance. When the conductance reaches the noise threshold ($G < 10^{-8}G_0$, where G is the measured conductance and G_0 is the quantum conductance) or the high contact limit (set to $10G_0$), the voltage ramp for the piezo stack stops for a preset time of 0.5 s, and subsequently decreases or increases, respectively. The cycle is repeated more than 2000 times to obtain statistically relevant data.

The MCBJ controlling unit is based on a lab-built bipotentiostat with two bipolar tunable logarithmic I−V converters as current measuring units, which are operated by a custom-designed micro-controller[5]. The unit provides three analog signals. The first one controls the potential of WE_1, which is used for advanced electrochemical experiments and it wasn't used in our experiments. The second one controls the voltage difference between the two working electrodes WE_1 and WE_2 (bias voltage V_{bias}), which drives the current through the two gold electrodes for the conductance measurements. The third channel controls the voltage output of the piezo stack in the range of 0−50 V, allowing the displacement of the piezo stack up to 8 μm with rates ranging from 3 to 3000 nm s^{-1}, which translates into lateral pulling (pushing) rates between the two gold leads of 0.1−100 nm s^{-1}, with a positional precision better than 0.05 nm. The distance between the two gold electrodes in the MCBJ setup was calibrated with complementary STM-BJ (Scanning Tunneling Microscopy Break Junctions) experiments assuming that the tunneling decay is identical under the same experimental conditions. The entire setup was placed in two Faraday boxes, one for the mechanical unit and the other for the controller unit in order to avoid electronic cross-talk between the different functional parts. The full technical description of the setup is reported by Hong et al.[6] The sample templates were spring steel sheets (30 mm × 10 mm × 0.2 mm), which were cleaned in boiling 25% nitric acid (Merck AG, 65%, pro analysis) and Milli-Q water (18.2 MΩ cm−1, 2 ppb TOC), and dried in a stream of argon. A gold wire (Goodfellows 99.999%, 100 μm diameter) was fixed on these sheets with two drops of preheated epoxy (Stycast 2850FT with catalyst 9) and cured overnight at 60°C. The freely suspended part of the gold wire (less than 500 μm) was notched with a scalpel blade to fabricate a constriction point. The as-prepared sample sheets were cleaned in boiling Milli-Q water for 15 min, rinsed with isopropanol (Aldrich, pro analysis), dried with argon, and mounted on the sample holder of the MCBJ

setup. Finally, the precleaned Kel-F liquid cell was installed on top of the sample with a Kalrez O-ring to avoid leakage of the solution. The closed liquid cell was flushed with argon through an inert cycling system to remove oxygen, and the test-molecule-containing solution was pumped into the cell in several cycles. Finally, the input and output valves for solution and gas purging were closed, and the experiment started.

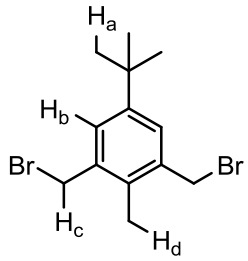
1.6. Coordinative layer by layer supramolecular assembly of thin films

The procedure used for the building of the films is schematized in chapter III. ITO coated surfaces were used as substrates. They were cleaned by rinsing them with large amounts of ethanol and dried under an air stream. The first anchoring layer was spontaneously formed by dipping the ITO surfaces overnight and at room temperature into a 1 mM chloroform solution of 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl)benzoic acid (PPTB). The substrates were then washed with large amounts of ethanol and dried under an air stream. Using the layer-by-layer method (LbL), the subsequent self-assembled layers onto the previously pre-functionalized ITO surfaces were formed by alternative dipping the pre-functionalized ITO surfaces into ethanol solutions (0.1 M) of metal ions as their tetrafluoroborate salts and into diluted 1:1 (vol:vol) chloroform:ethanol solutions of terpyridine derivatives (1 mM) in ambient air. The dipping time was 10 min in each solution (unless stated otherwise). Between each dipping step, the functionalized surface was carefully rinsed with ethanol. The dipping and rinsing steps were performed at room temperature

2. Syntheses

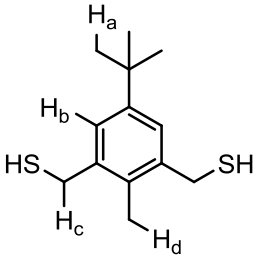
The synthesis of 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**1f**) from 4-tert-butyl-toluene was performed following slight modifications of the procedure described by Mitchell.[7]. The synthesis pathway is shown in chapter II. 4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene and 4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene were synthesized, using the syntheses previously described by our group[8]. 4'-(4-Bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine was synthesized following the protocol published by Johansson et al[9].

2,6-bis(bromomethyl)-4-tert-butyltoluene.



A mixture of 4-t-butyltoluene (55.5 g, 65 mL, 0.375 mol), 1,3,5-trioxane (30 g, 0.335 mol), $ZnBr_2$ (8.5 g, 33.5 mmol) and 33% HBr in glacial acetic acid (150 mL, to which 2.5 mL of acetic anhydride had been added) were mechanically stirred at 85°C for 4 days. The mixture was then cooled to room temperature and poured onto 0.5 L of crushed ice/water. An orange product precipitated. The precipitate was extracted with dichloromethane (4x100 mL), the organic phase was washed with brine (1x150 mL), dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The slightly orange powder was recrystallyzed from ethanol to yield 2,6-bis(bromomethyl)-4-tert-butyltoluene as a colourless product. Yield 53% (62.85 g). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 7.33 (s, 2H, b), 4.56 (s, 4H, c), 2.43 (s, 3H, d), 1.34 (s, 9H, a). Product reference [7].

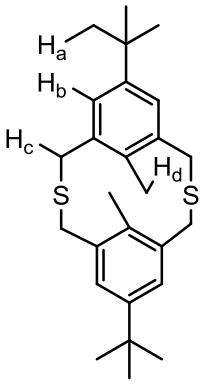
2,6-bis(mercaptomethyl)-4-tert-butyltoluene.



The 2,6-bis(bromomethyl)-4-t-butyltoluene (16.8 g, 0.05 mol) was added to a stirred solution of thiourea (7.5 g, 0.098 mol) in 95 % aq. ethanol (63.5 mL) at 40°C. The mixture was then refluxed for 8 hours. The reaction mixture was then cooled to room temperature and degassed by bubbling argon. A de-aerated solution of NaOH (13.5 g) in water (225 mL) was then added under an inert atmosphere. The resulting solution was refluxed, under an argon atmosphere for 12 hours. The reaction mixture was then cooled with an ice/water bath. A solution prepared from of sulphuric acid (17.5 g) and ice (25 g) was slowly added to the vigorously stirred reaction mixture and the precipitation of a white solid was observed. The cooled mixture was then extracted 3 times with ether (400 mL total). The organic extracts were combined and washed with brine (1x100 mL), dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude product was recrystallized in ethanol to yield 7.28 g (yield

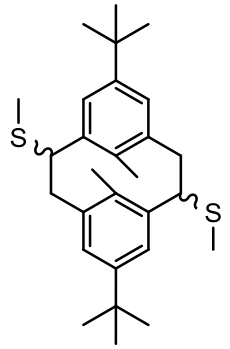
60%) of 2,6-bis(mercaptomethyl)-4-tert-butyltoluene as colourless and highly hygroscopic crystals.^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 7.15 (s, 2H, b), 3.75 (d, J = 6 Hz, 4H, d), 2.38 (s, 3H, e), 1.7 (t, J = 7 Hz, 2H, c), 1.3 (s, 9H, a). Product reference [7].

6,15-di-tert-butyl-anti-9,18-dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophane.



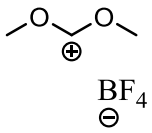
A deaerated solution of KOH (7 g, 0.125 mol) in water (150 mL) under inert atmosphere were then added de-aerated ethanol (1,350 L) and $NaBH_4$ (≈1 g). To this solution, a mixture of 2,6-bis(bromomethyl)-4-t-butyltoluene (7.5 g, 22.3 mmol) and 2,6-bis(mercaptomethyl)-4-t-butyltoluene (5.04 g, 22.3 mmol) in 700 mL of de-aerated toluene was then added dropwise using a peristaltic pump under an argon atmosphere with vigorous stirring. The addition was complete in 40 h and the resulting solution was then stirred for 1 hour. The mixture was filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure in order to evaporate ethanol and toluene. The precipitate was added to the resulting aqueous solution which was extracted with CH_2Cl_2. The aqueous fraction was neutralised with a diluted solution of HCl (0.1 M) and re-extracted with CH_2Cl_2. The combined organic extracts were washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The white crude powder was purified by column chromatography on silica gel using a dichloromethane: pentane mixture from 5:95 (vol:vol) up to 25:75 as eluent to afford 6.09 g (yield 70%) of a white solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 7.29 (s, 4H, b), 3.67 (s, 8H, c), 1.33 (s, 18H, a), 1.3 (s, 6H, d). Product reference [7].

Isomer mixture of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane.



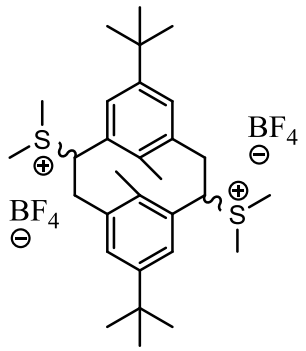
N-butyl lithium (14 mL, 0.035 mol, 2.5 M in hexane) was slowly added through a syringe over a few minutes to a cooled (ice-bath) stirred solution of the 6,15-di-tert-butyl-anti-9,18-dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophane (3.73 g, 9.03 mmol) in distilled THF (400 mL) under argon. After stirring for 1 h, CH_3I (18.5 mL, 0,13 mol) was then added. The solution was kept under stirring for 30 min. The mixture was then poured into an ice-water bath and the solution was then extracted with CH_2Cl_2 (3x50 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure to give 3.98 g (quantitative yield) of yellow oil consisting of a mixture of several isomers of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane, suitable for direct use in the next step. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 7.8-7.7 (m), 7.3 -7.1 (m), 4.1-4.0 (m), 3.3-3.1 (m), 2.7-2.0 (m), 2.15 (s), 1.3-1.2 (s), 0.7-0.5 (s). Product reference [7].

Dimethoxycarbonium tetrafluoroborate or Borch reagent.



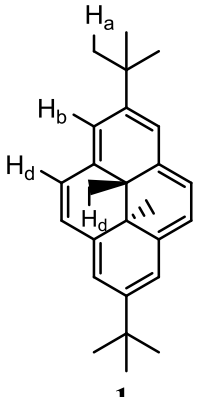
BF_3-CH_3CH_2O (15 mL, 11.79 mmol) was added dropwise to a vigorously stirred solution of trimethyl orthoformiate (12.9 mL, 11.79 mmol) in dry CH_2Cl_2 (60 mL) at -30°C, under argon. When the addition was finished, the mixture was warmed up to 0°C and was stirred for an additional period of 30 min at 0°C. Upon cooling down to -30°C, the product solidifies and the supernatant was removed. The white solid was washed 3 times with aliquots of dry CH_2Cl_2 at -30°C. 1.91 g (quantitative yield) of dimethoxycarbonium tetrafluoroborate was obtained. Due to its instability, analyses were not performed. The product was stored at -50°C until use. Product reference [10].

Isomer mixture of tetrafluoroborate of 1,1-di-thio-di-methyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane.



A solution of isomer mixture of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane (16.24 g, 0.0369 M) in 50 mL of dry CH_2Cl_2 was added dropwise to a suspension of dimethoxycarbonium tetrafluoroborate (1.91 g, 11.79 mmol, 3.72 molar equivalents) in a minimum amount of CH_2Cl_2 (5 mL) at -30°C under argon with stirring. The mixture was then stirred at room temperature for 12 hours under an argon atmosphere. 100 mL of ethyl acetate were added and the resulting solution was stirred for 1 hour. A white powder precipitated. The solid was collected by filtration and dried under vacuum to afford 18.32 g of an isomer mixture of tetrafluoroborate of 1,1-di-thio-di-methyl-5,13-di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane as a white solid (quantitative yield). ^{1}H NMR (400 MHz, d6-DMSO) δ/ppm : 7.6-7.3 (m), 4.7-4.6 (m), 4.1-3.9 (m), 3.6-2.6 (m), 3.4 (s), 3.0-2.9 (s), 1.4-1.3 (s), 0.8-0.7 (s). Product reference [7].

2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (1f).

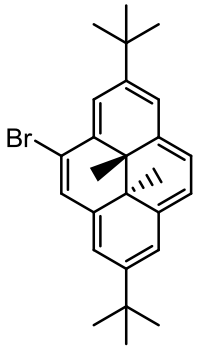


1f

t-BuOK (8.402 g, 71,2 mmol) was added to a warm (40°C) solution of the isomer mixture of tetrafluoroborate of 1,1-di-thio-di-methyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2] metacyclophane (16 g, 32 mmol) in distilled THF (120 mL) and DMSO (10 mL) with stirring under an argon atmosphere. The mixture was then stirred under reflux for 12 h. After cooling, CH_2Cl_2 (200 mL) and water (200 mL) were added. The mixture was carefully acidified with

diluted aqueous HCl (0.1 M) until the aqueous fraction reached a pH = 2. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 until it became colourless. The combined green organic extracts were washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The green crude solid was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent to afford 7.0 g (yield 85%) of **1f** as green crystals. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.55 (s, 4H, b), 8.45 (s, 4H, c), 1.7 (s, 18H, a), -4.03 (s, 6H, d); IR (ATR) ν/cm^{-1} : 667, 872, 1198, 1224, 1342, 1356, 1379, 1389, 1436, 1448, 2865, 2897, 2925, 2945, 2955, 2969, 3037 cm^{-1}. Product reference [7].

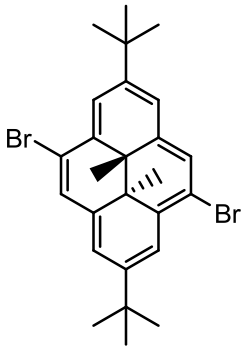
4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c-dihydropyrene.(10f)



10f

To a solution containing **1f** (350 mg, 1.02 mmol) in 190 mL of dry CH_2Cl_2 at -40°C was slowly added (1 hour) with stirring under an argon atmosphere a solution containing N-bromosuccinimide (181 mg, 1.02 mmol) in dry DMF (35 mL) at -40°C. After addition, the solution was kept under stirring 1 hour at room temperature. Cyclohexane (80 mL) and water were then added. The organic phase was collected, washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane:CH_2Cl_2 (6:1, vol:vol) as eluent to afford 4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c-dihydropyrene (**10f**) as dark green crystals. (411mg, yield 90 %) ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.81 (d, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.54 (d, 2H, J = 1.7 Hz), 8.48 (bs, 1H), 8.47 (s, 2H), 1.71 (s, 9H, t-Bu), 1.68 (s, 9H, t-Bu), -3.91 (s, 3H, -CH_3), -3.92 (s, 3H, -CH_3). Product reference [8].

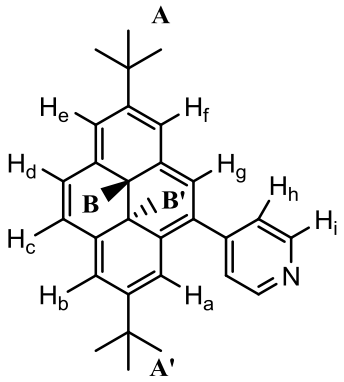
4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene (11_f)



11_f

To a solution containing **1_f** (400 mg, 1.16 mmol) in 140 mL of dry DMF and 20 mL of CCl_4 at -60°C was slowly added (1 hour) with stirring under argon atmosphere a solution containing N-bromosuccinimide (434.3 mg, 2.44 mmol) in dry DMF (40 mL) at -60°C. After addition, the solution was stirred 1 hour at -40°C and then 1 hour more at room temperature. Cyclohexane (80 mL) was added and the mixture was poured into a mixture of water/ice (300 mL). The green organic phase was collected, washed with brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. The product was separated from a small amount of the more soluble, 4,10-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene (**11_f**), by fractional recrystallization from hexanes, as dark green crystals. (411 mg, yield 71%) ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.83 (d, J = 1.1 Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.49 (bs, 2H), 1.70 (s, 18H, t-Bu), -3.80 (s, 6H, $-CH_3$). Product reference [7].

2,7-di-tert-butyl-4-(4-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (4_f).

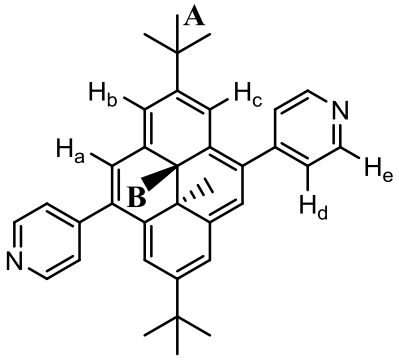


4_f

4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**10_f**) (0.100 g, 0.236 mmol) and 4-pyridinylboronic acid (32 mg, 0.26 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled THF (6 mL). A solution of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) in water (2

mL) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (35 mg, 0.03 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with CH_2Cl_2 (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous $MgSO_4$ and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted monobromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 50 mg of **4f** as a dark brown solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.86 – 8.81 (m, 2H, i), 8.62 (s, 1H, a), 8.60 – 8.54 (m, 3H, b, e, f), 8.49 (s, 2H, c, d), 8.46 (s, 1H, g), 7.82 – 7.79 (m, 2H, h), 1.70 (s, 9H, A), 1.61 (s, 9H, A'), -3.85 (s, 3H, B), -3.86 (s, 3H, B').^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 152.49, 148.16, 147.04, 146.63, 137.75, 137.00, 136.30, 133.15, 131.40, 126.53, 123.97, 123.75, 123.60, 122.00, 121.83, 121.52, 119.00, 36.37, 36.16, 32.04, 31.93, 30.33, 29.73, 14.98, 14.57. HRMS: m/z: calcd for $C_{31}H_{35}N + H^+$: 422.2841 [M+H$^+$], found: 422.2842. IR (ATR) ν/ cm^{-1} : 670, 887, 1230, 1345, 1357, 1382, 1406, 1461, 1595, 2864, 2899, 2947. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 650 (0.1), 482 (0.8), 386 (3.9), 346 (6.5), 247 (1.0).

2,7-di-tert-butyl-4,9-di(4-pyridil)-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene (5f).

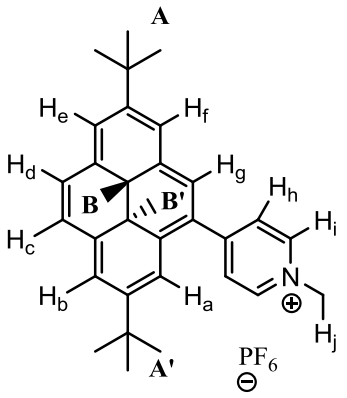


5f

A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11f**) (0.100 g, 0.2 mmol), 4-pyridinylboronic acid (52 mg, 0.42 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (2 mL) of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (35 mg, 0.03 mmol) were added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 48 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until

dryness. The solid residue was dissolved in CH_2Cl_2 (50 mL) and the solution is washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$ and evaporated under reduced pressure. The crude solid product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent After having eluted the first fraction which was the unreacted dibromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) to afford **5f** as a dark brown solid (40 mg, yield 40%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8.85 (m, 4H, e), 8.64 (s, 2H, c), 8.60 (s, 2H, b), 8.48 (s, 2H, a), 7.78 (m, 4H, d), 1.61 (s, 18H, A), -3.68 (s, 6H, B). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 150.49, 149.90, 147.41, 137.02, 133.02, 133.28, 132.31, 126.07, 124.75, 122.31, 120.01, 36.36, 31.89, 30.37, 15.03. MS (ESI+): m/z 499.4 ([M+H$^+$]. HRMS: m/z: calcd for $C_{36}H_{38}N_2$ + H^+: 499.3107 [M+H$^+$], found: 499.3105. Anal. Calc. for $C_{36}H_{38}N_2 \cdot 0.5H_2O$: C, 85.16; H, 7.74; N, 5.52; found: C, 85.16; H, 7.96; N, 5.10. IR (ATR) ν/ cm^{-1} : 667, 674, 801, 912, 1213, 1231, 1346, 1356, 1379, 1406, 1462, 1477, 1541, 1593, 2865, 2961. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 656 (0.1), 489 (0.7), 392 (4.1), 352 (4.8), 247 (1.7). Product reference [11]

2,7-di-tert-butyl-4-(N-methylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate (6f(PF6)).

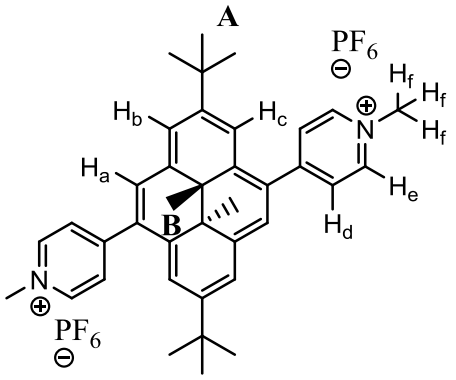


6f(PF_6)

20 mg of **4f** (0.047 mmol) were dissolved in 20 mL diethyl ether. 1 mL of CH_3I was then rapidly added and the solution was refluxed for 4 hours. Upon cooling down to room temperature, the precipitate formed (iodide salt) was filtered off, washed with diethyl ether and dissolved in 20 mL CH_3OH. The hexafluorophosphate salt of **6f** was then precipitated upon addition of a saturated aqueous solution of NH_4PF_6. The orange powder was then collected by filtration, washed with cold water and dried under vacuum. (yield 89%, 22 mg, 42μmol). ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ/ppm: 8.80 (s, 1H, b), 8.77 (m, 2H, e and f), 8.73 (d, J = 6.3 Hz, 2H, i), 8.71 (s, 1H, a), 8.65 (d, J = 7.6 Hz, 1H, c), 8.63 (s, 1H, g), 8.61 (d, J = 7.6

Hz, 1H, d), 8.43 (d, J = 8.61 Hz, 2H, h), 4.39 (s, 3H, j), 1.69 (s, 9H, A), 1.64 (s, 9H, A'), -3.85 (s, 3H, B), -3.89 (s, 3H, B'). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ/ppm:158.55, 148.62, 147.01, 144.13, 143.49, 138.79, 138.42, 136.75, 135.81, 133.26, 128.89, 126.81, 124.61, 123.73, 123.20, 122.79, 121.65, 47.14, 35.80, 35.42, 30.72, 30.47, 30.09, 28.97, 14.08, 13.67. HRMS: m/z: calcd for $C_{32}H_{38}N^+$: 436.2999 [M-PF_6^-], found: 436.2998. IR (ATR) ν/cm^{-1} : 671, 829, 884, 1200, 1215, 1232, 1345, 1359, 1382, 1460, 1518, 1597, 1640, 2864, 2903, 2948. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 666 (0.2), 510 (0.7), 416 (2.4), 337 (5.2), 251 (1.3)

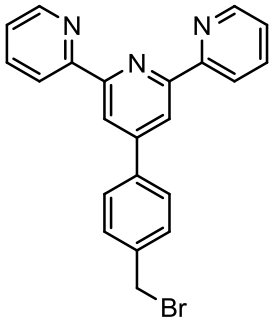
2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-methylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($7_f(PF_6)_2$).



$7_f(PF_6)_2$

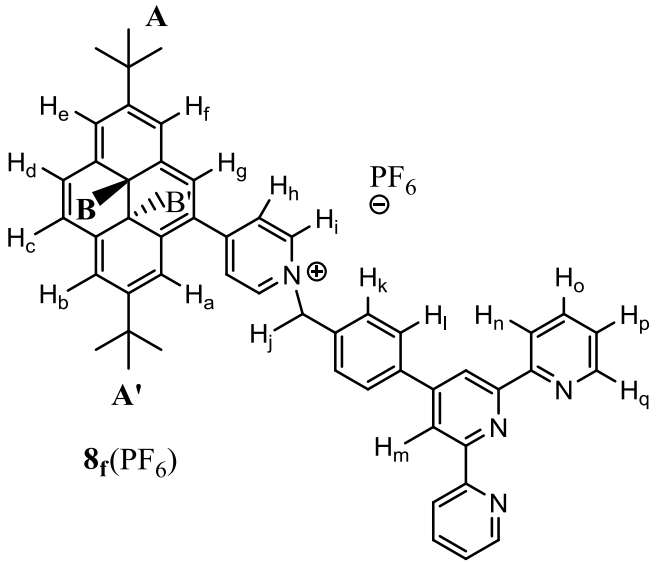
35 mg of $\mathbf{5_f}$ (0.070 mmol) were dissolved in 20 mL CH_2Cl_2. 1 mL of CH_3I was then rapidly added and the solution was refluxed for two hours. Upon cooling down to room temperature, the precipitate (iodide salt) was filtered off, washed with cold CH_2Cl_2 and dissolved in 40 mL CH_3OH. Addition of a saturated aqueous solution of NH_4PF_6 precipitated the hexafluorophosphate salt of $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$ as a red-brown solid that was collected by filtration, washed with cold water and CH_3OH and dried under vacuum. Crystals could be obtained by slow diffusion of diethyl ether into a CH_3CN solution of $\mathbf{7_f}(PF_6)_2$. (yield 92%, 45 mg, 64.4 μmol). ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ/ppm : 8.90 (s, 2H, b), 8.79 (d, J = 6.3 Hz, 4H, e), 8.74 (s, 2H, a), 8.71 (s, 2H, c), 8.44 (d, J = 6.3 Hz, 4H, d), 4.43 (s, 6H, f), 1.65 (s, 18H, A), -3.62 (s, 6H, B).^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ/ppm : 157.94, 149.50, 144.44, 137.43, 133.35, 128.97, 128.87, 124.45, 123.94, 119.94, 47.34, 35.87, 30.40, 30.01, 14.04. HRMS: m/z: calcd for $C_{38}H_{44}N_2^{2+}$: 264.1747[M-2PF_6^-], found: 264.1750. IR (ATR) ν/cm^{-1} : 672, 826, 910, 1199, 1218, 1238, 1334, 1350, 1361, 1379, 1478, 1523, 1567, 1590, 1641, 2865, 2905, 2950. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 680 (0.2), 528 (0.8), 421 (3.1), 332 (2.1), 259 (1.4)

4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine.



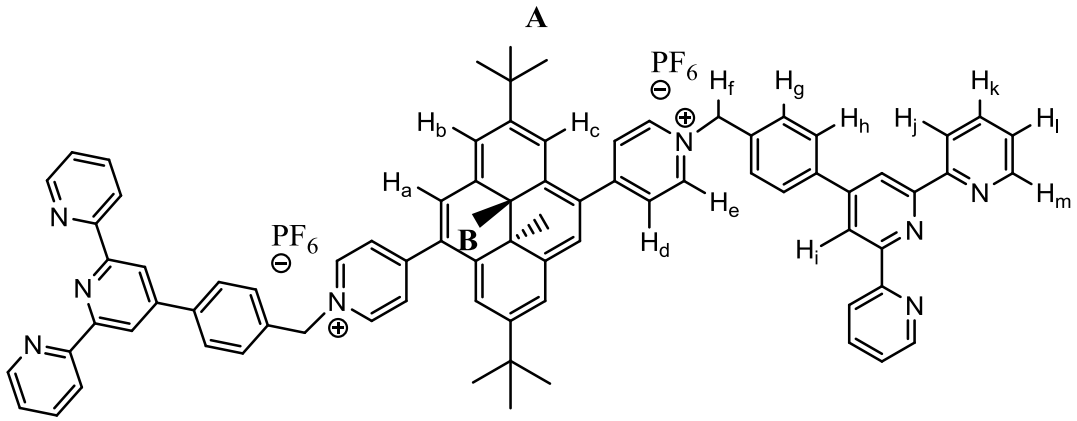
4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (2 g, 6.18 mmol), N-bromosuccinimide (1.12 g, 6.29 mmol) and 2-2'-Azoisobutyronitrile (45 mg, 0.27 mmol) were dissolved into 40 mL of degassed CCl_4. The mixture was then stirred under reflux in an inert atmosphere for 4 hours. It was cooled down to room temperature and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and an orange solid precipitated. The yellow-orange crude was recrystallized in a 1:2 (vol:vol) acetone:ethanol mixture. The crystals were collected, washed 3 times with a cold 1:2 acetone:ethanol mixture and dried under vacuum. 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine was obtained as white crystals (yield 82%, 1.81 g, 5.07 mmol). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8.73 (m, 4H), 8.65 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.73 (m, 4H), 7.91 (m, 4H), 7.56 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.38 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1 Hz, 2H), 4.58 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ/ppm: 156.07, 155.95, 149.50, 149.09, 138.62, 138.57, 136.94, 129.63, 127.76, 123.89, 121.38, 118.82, 32.96. MS, m/z: 324.15, 404.05, 401.05, 405.06. Product reference [9,12].

2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($8_f(PF_6)$).



A degassed solution of 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (57 mg, 0.142 mmol) in 5 mL of CH_2Cl_2 was added dropwise to a degassed solution of **4f** (50 mg, 0.18 mmol) in CH_3CN (40 mL),. The resulting solution was stirred and refluxed under an inert atmosphere for 12 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Diethyl ether was then added and **8f**(Br) precipitated. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH_3OH. Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF_6 solution, **8f**(PF_6) precipitated as a red powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum (yield 42%, 44 mg). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8.94 (d, 2H, J = 6.5 Hz, i), 8.82 (m, 8H, b, m, a, e, f and q), 8.75 (m, 3H, c, n), 8.67 (m, 2H, d and g), 8.53 (d, 2H, J = 6.5 Hz, h), 8.12 (d, 2H, J = 8 Hz, l), 8.01 (t, 2H, o), 7.82 (d, J = 8 Hz, 2H, k), 7.50 (t, 2H, p), 5.94 (s, 2H, j), 1.69 (s, 9H, A), 1.64 (s, 9H, A'), -3.85 (s, 3H, B), -3.89 (s, 3H, B'). (100 MHz, CD_3CN) δ /ppm: 160.22, 157.36, 156.59, 150.37, 150.22, 150.08, 148.38, 144.68, 140.83, 140.05, 138.30, 138.04, 137.11, 135.22, 134.76, 131.22, 130.58, 129.22, 127.98, 126.10, 125.41, 125.08, 124.67, 124.23, 123.05, 122.10, 119.49, 118.94, 64.07, 37.19, 36.75, 31.98, 31.84, 31.48, 30.27, 15.42, 15.08. MS (ESI+): m/z 743.6 $[M\text{-}PF_6^-]^{2+}$ IR (ATR) ν/cm^{-1} : 660, 670, 684, 737, 785, 829, 990, 1038, 1117, 1159, 1210, 1232, 1345, 1389, 1442, 1466, 1507, 1547, 1567, 1583, 1601, 1629, 2958.UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 672 (0.1), 524 (0.5), 423 (1.6), 337 (3.3), 275 (2.9), 253 (3.3)

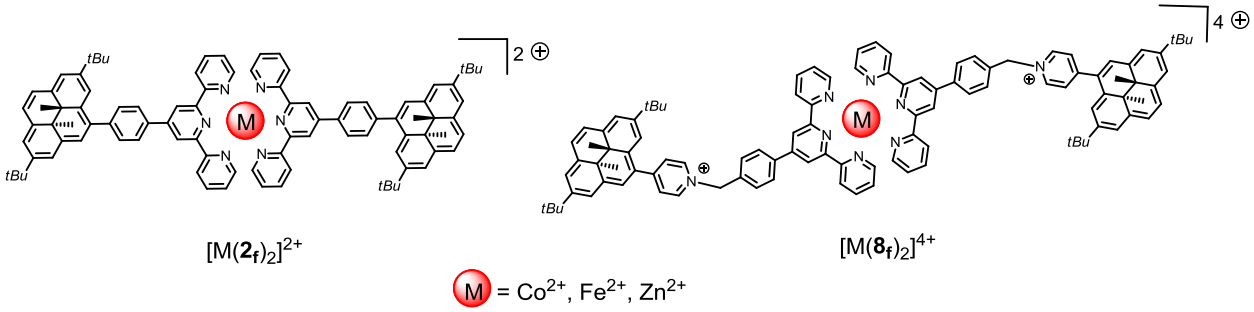
2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($9_f(PF_6)_2$).



$9_f(PF_6)_2$

To a degassed suspension of **5f** (50 mg, 0.1 mmol) in CH_3CN (20 mL), 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (100 mg, 0.25 mmol) was added . The resulting mixture was stirred and refluxed, under an inert atmosphere for 12 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Diethyl ether was then added and $9_f(Br)_2$ precipitated. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH_3OH. Upon dropwise addition of an aqueous concentrated KPF_6 solution, $9_f(PF_6)_2$ precipitated as a red powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum (yield 77%, 110 mg). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8.99 (d, 4H, J = 7 Hz, e), 8.93 (s, 2H, b), 8.85 (m, 4H, i), 8.83 (s, 2H, c), 8.76 (m, 8H, j and m), 8.75 (s, 2H, a), 8.54 (d, 4H, J = 7 Hz, d), 8.14 (d, 4H, J = 8.12 h), 8.03 (m, 4H, k), 7.85 (d, 4H, J = 8.12 Hz, g), 7.50 (m, 4H, l), 5.98 (s, 4H, f), 1.68 (s, 18H, A), -3.59 (s, 6H, B). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ/ppm: 159.92, 157.28, 156.54, 151.07, 150.36, 150.05, 144.94, 140.87, 138.91, 135.08, 134.73, 131.33, 130.75, 130.12, 129.22, 125.28, 123.39, 122.10, 121.44, 119.45, 64.35, 49.91, 37.20, 31.68, 31.39, 15.39. MS (ESI+): m/z 571.5 $[M-2PF_6^-]^{2+}$. IR (ATR) ν/cm^{-1} : 660, 687, 738, 787, 835, 991, 1120, 1151, 1214, 1239, 1391, 1468, 1509, 1567, 1584, 1632, 2956, 3058. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 686 (0.2), 537 (0.7), 427 (2.4), 322 (3.3), 276 (7.9), 252 (7.9)

[M(L)$_2$](BF$_4$)$_2$; M= Co, Fe or Zn ; L= 2$_f$ or 8$_f$(PF$_6$).



The five complexes have been prepared following the same experimental. Approximately 10^{-5} moles of ligand (**2$_f$** or **8$_f$**(PF$_6$)) were dissolved in 10 ml of desoxygenated acetonitrile (argon bubbling during 20 minutes). As the ligand **2$_f$** is not very soluble in acetonitrile, some drops of dichloromethane were added in order to solubilise it completely. A half molar equivalent of metallic sal was then added to the ligand solution, by adding a precise volume (1 mL approximatelly) of the concentrated mother solution. The mixture was heated under reflux during 2 hours at 70°C. The solution was concentrated to 1 mL under reduced pressure. The complex was then precipitated by adding 15 mL of diethyl ether. The solution was filtered off and the precipitated was washed with with 5 mL of diethyl ether. The obtained powder was then dried under vacuum.

Fe(8$_f$)$_2$(PF$_6$)$_2$(BF$_4$)$_2$: 14.8 mg (7.21 10^{-6} mol, yield: 86%) violet solid. ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, CD_3CN) δ/ppm: -3.84 (s, 6H), -3.79 (s, 6H), 1.69 (s, 18H), 1.71 (s, 18H), 6.03 (s, 4H), 7.11 (t, 4H), 7.20 (d, 4H), 7.93 (t, 4H), 8.01 (d, 4H), 8.48(d, 4H), 8.67 (m, 14H), 8.83(m, 8H), 9.01 (d, 4H), 9.23 (s, 4H). MS (ESI+): m/z 916.9; [M-2BF_4^-]$^{2+}$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]) 283 (21.1), 338 (12.0), 426 (4.5), 531 (2.3), 568 (2.8), 671 (0.6). Anal. Calc. for $C_{106}H_{102}FeN_8P_4F_{24}$ calculated: C: 59.89, H: 4.93, N: 5.27 ; found: C: 59.73, H: 5.93, N: 5.27.

Co(8$_f$)$_2$(PF$_6$)$_2$(BF$_4$)$_2$: 15.8 mg (6.78 10^{-6} mol, yield: 90 %) violet solid. MS (ESI+): m/z 918.4; [M-2BF_4^-]$^{2+}$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]): 283 (21.3), 337 (12.1), 424 (4.5), 527 (1.5), 672 (0.5). Anal. Calc. for $C_{106}H_{102}CoN_8P_4F_{24}$ calculated: C: 59.81, H: 4.92, N: 5.26; found: C: 60.33, H: 4.98, N: 5.63.

Zn(8$_f$)$_2$(PF$_6$)$_2$(BF$_4$)$_2$: 5.5 mg (2.67 10^{-6} mol, yield: 48 %) brown solid. ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, CD_3CN) δ/ppm: -3.85 (s, 6H), -3.80 (s, 6H), 1.68 (s, 18H), 1.71 (s, 18H), 5.99 (s, 4H), 7.42 (t, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 8.19 (t, 4H), 8.34 (d, 4H), 8.65 (m, 14H), 8.82 (m,

8H), 8.96 (d, 4H), 9.01 (s, 4H). MS (ESI+): m/z 921.4; $[M-2BF_4]^{2+}$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]): 270 (20.4), 339 (7.9), 424 (3.0), 528 (1.0), 669 (0.3)

$Co(2_f)_2(BF_4)_2$: 8.7 mg (5.26 10^{-6} mol, yield : 67%) brown solid. MS (ESI+): m/z 1448.3; $[M-BF_4]^+$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]): 276 (11.0), 343 (3.17), 388 (1.53), 487 (0.40), 649 (0.09).

$Fe(2_f)_2(BF_4)_2$: 10.9 mg (6.61 10^{-6} mol, yield : 66 %) brown solid. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_3CN) δ/ppm: -3.79 (s, 6H), -3.77 (s, 6H), 1.69 (s, 18H), 1.74 (s, 18H), 7.19 (t, 4H), 7.33 (s, 2H), 7.35 (s, 2H), 8.01 (t, 4H), 8.31(s, 2H), 8.34 (s, 2H), 8.63(s, 4H), 8.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.74 (m, 6H), 8.77 (s, 4H), 8.80 (s, 2H), 8.86 (s, 2H), 9.43 (s,4H). MS (ESI+): m/z 1445.4 $[M-BF_4]^+$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]): 285 (5.8), 346 (11.8), 388 (6.9), 480 (2.1), 573 (3.2), 652 (0.4). Anal. Calc. for $C_{94}H_{90}P_2F_{12}FeN_6$ calculated: C: 68.51 H: 5.50, N: 5.09; found: C: 68.51, H : 5.71, N: 5.06.

$Zn(2_f)_2(BF_4)_2$: 8.8 mg (5.31 10^{-6} mol, yield: 58 %) brown solid. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_3CN) δ/ppm: -3.80 (s, 6H), -3.78 (s, 6H), 1.67 (s, 18H), 1.73 (s, 18H), 7.48 (t, 4H), 7.94 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 8.25 (m, 4H), 8.50(s, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.59 (s, 4H), 8.68 (s, 2H), 8.72 (m, 4H), 8.76 (s, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.83 (m, 4H), 9.19 (s, 4H). MS (ESI+): m/z 1455.4$[M-BF_4]^+$. UV/Visible (CH_3CN): λmax [nm] (ε [10^4 x L x mol^{-1} x cm^{-1}]): 278 (11.1), 346 (4.4), 389 (2.2), 486 (0.55), 648 (0.6).

3. Bibliographic references of chapter V

1. Nakamaru, N. Synthesis, Luminiscence Quantum Yields, and lifetimes of Trischelated Ruthenium (II) Mixed-ligand Complexes Including 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl. Bulletin Chemical Society of Japan **55,** 2697–2705 (1982).

2. Eaton, D. F. Reference Materials for fluorescence measurement. Pure and Applied Chemistry **60,** 1107–1114 (1988).

3. Zhang, P., Berg, D. J., Mitchell, R. H., Oliver, A. & Patrick, B. Platinum Complexes of Alkynyl-Substituted Dimethyldihydropyrenes. Organometallics **31,** 8121–8134 (2012).

4. Kaliginedi, V., Moreno-García, P., Valkenier, H., Hong, W., García-Suárez, V. M., Buiter, P., Otten, J. L. H., Hummelen, J. C., Lambert, C. J. & Wandlowski, T. Correlations between molecular structure and single-junction conductance: a case study with oligo(phenylene-ethynylene)-type wires. Journal of the American Chemical Society **134,** 5262–5275 (2012).

5. Meszaros, G., Li, C., Pobelov, I. & Wandlowski, T. Current measurements in a wide dynamic range—applications in electrochemical nanotechnology. Nanotechnology **18,** 424004 (2007).

6. Hong, W., Valkenier, H., Meszaros, G., Manrique, D. Z., Mishchenko, A., Putz, A., Garcia, P. M., Lambert, C. J., Hummelen, J. C., Wandlowski, T. & T. An MCBJ case study: The influence of π-conjugation on the single-molecule conductance at a solid/liquid interface. Beilstein Journal of Nanotechnology **2,** 699−713 (2011).

7. Mitchell, R. H., Ward, T. R., Chen, Y., Wang, Y., Weerawarna, S. A., Dibble, P. W., Marsella, M. J., Almutairi, A. & Wang, Z. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes. Two and Three Way π-Switches Based on the Valence Isomerization. Journal of the American Chemical Society **125,** 2974–2988 (2003).

8. Vilà, N., Royal, G., Loiseau, F. & Deronzier, A. Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands. Inorganic chemistry **50,** 10581–10591 (2011).

9. Johansson, O., Borgstro, M., Lomoth, R., Palmblad, M. & Bergquist, J. Electron Donor−Acceptor Dyads Based on Ruthenium (II) Bipyridine and Terpyridine Complexes Bound to Naphthalenediimide. Inorganic Chemistry **42,** 2908–2918 (2003).

10. Borch, F. Nitrilium Salts . A New Method for the Synthesis of Secondary Amines. The Journal of Organic Chemistry **34,** 627–629 (1969).

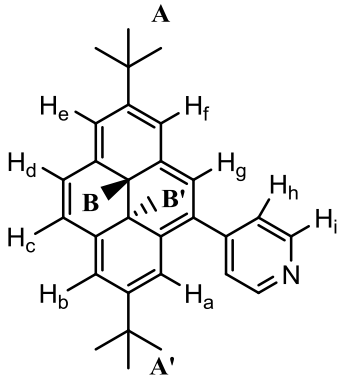
11. Roldan, D., Kaliginedi, V., Cobo, S., Kolivoska, V., Bucher, C., Hong, W., Royal, G. & Wandlowski, T. Charge Transport in Photoswitchable Dimethyldihydropyrene-Type Single-Molecule Junctions. Journal of the American Chemical Society **135,** 5974–5977 (2013).

12. Gasnier, A. Le cyclame, une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination: de la molécule switch au matériau moléculaire dynamique. Thèse de l'université de Grenoble. Université Grenoble I, France. (2008).

Annexes

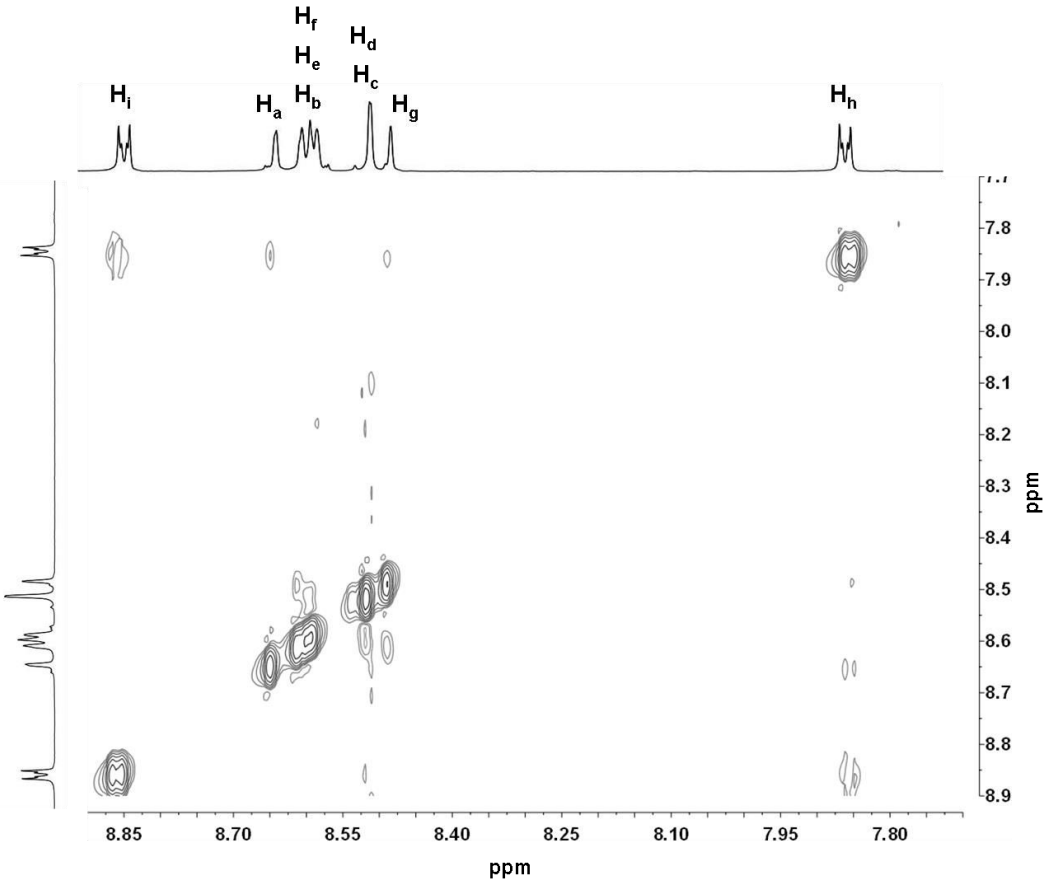
2D ^{1}H-NMR

- **2,7-di-tert-butyl-4-(4-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (4_f)**

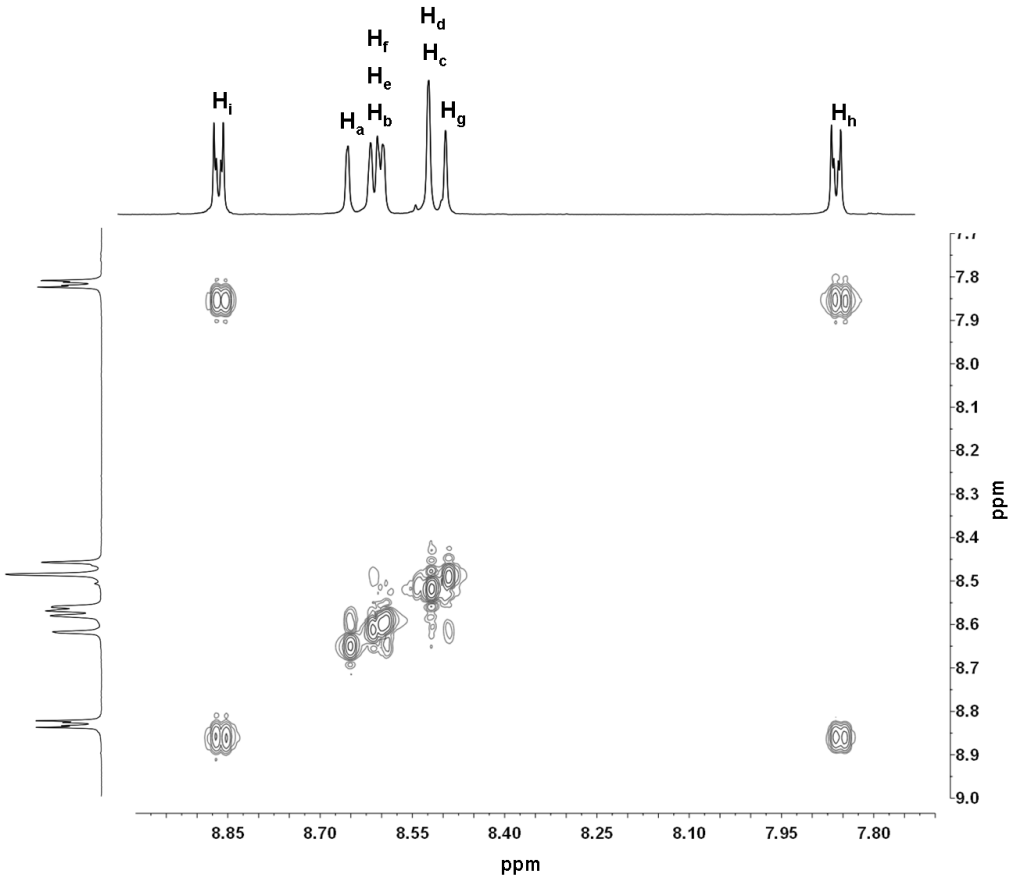


4_f

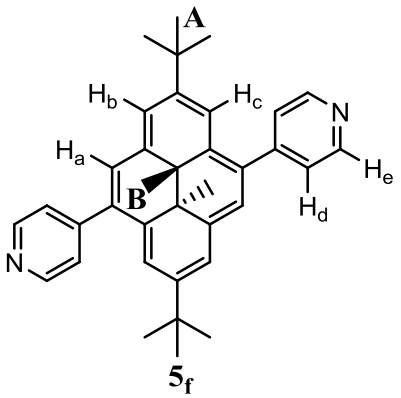
NOESY ^{1}H-^{1}H



COSY ^{1}H-^{1}H

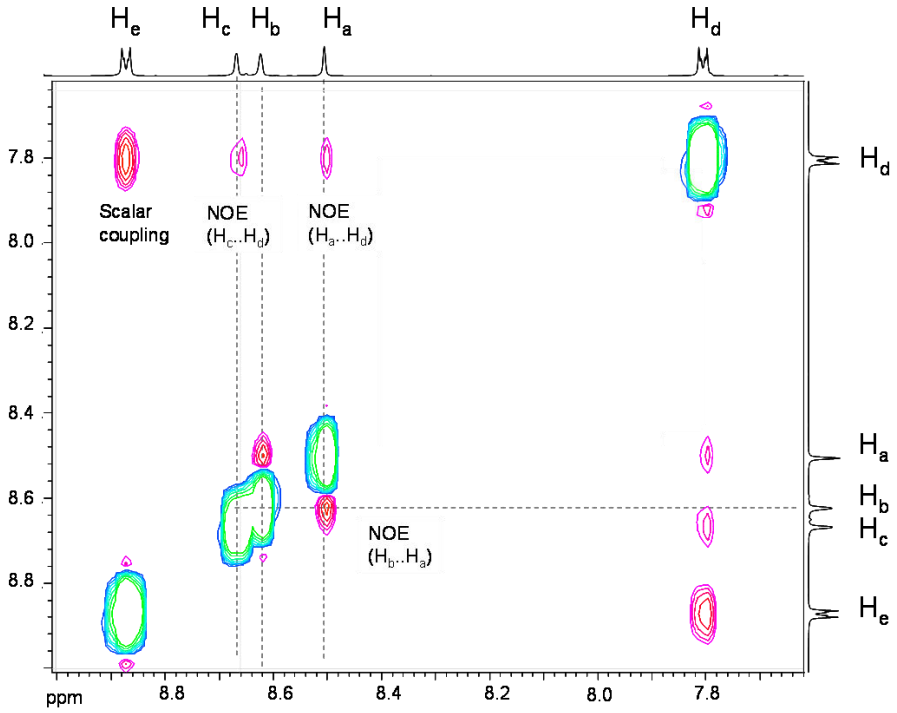


- **2,7-di-tert-butyl-4,9-di(4-pyridil)-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene (5_f)**

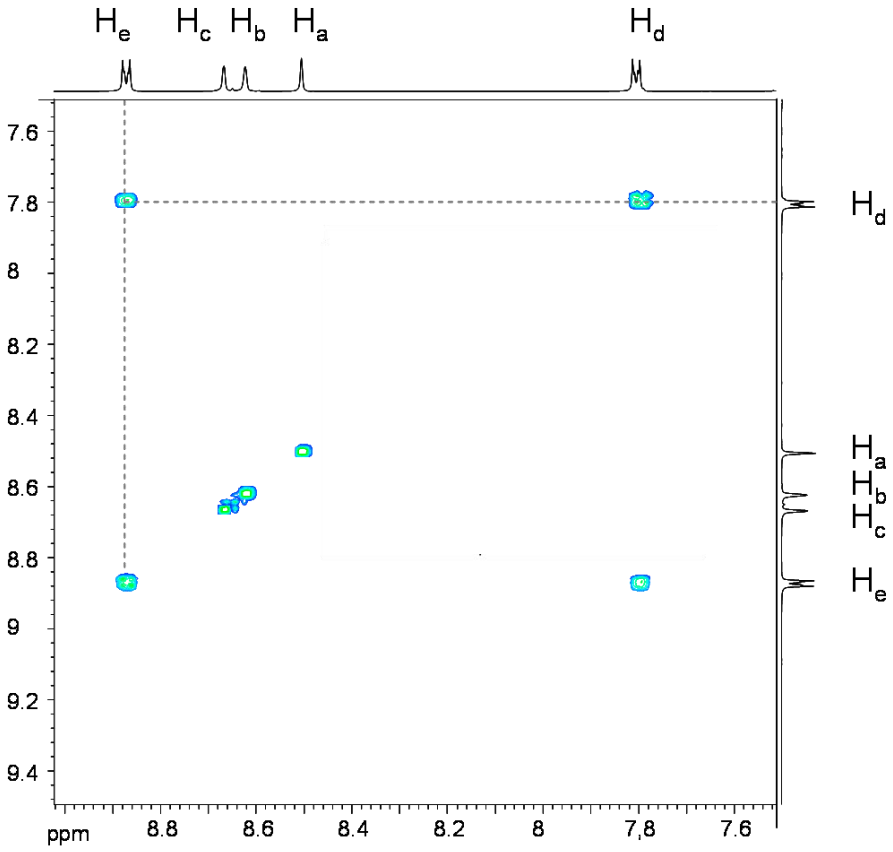


5_f

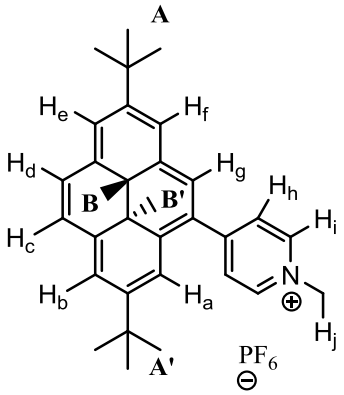
NOESY ^{1}H-^{1}H



COSY ^{1}H-^{1}H

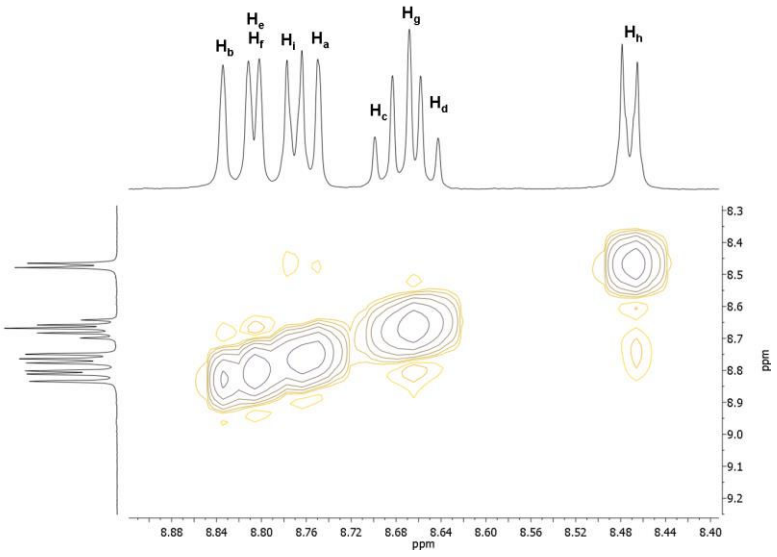


- **2,7-di-tert-butyl-4-(N-methylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($6_f(PF_6)$)**

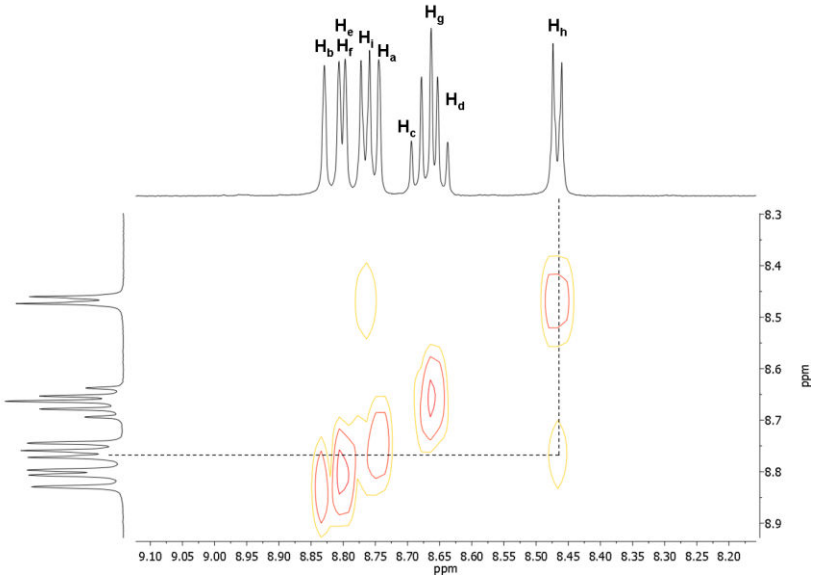


$6_f(PF_6)$

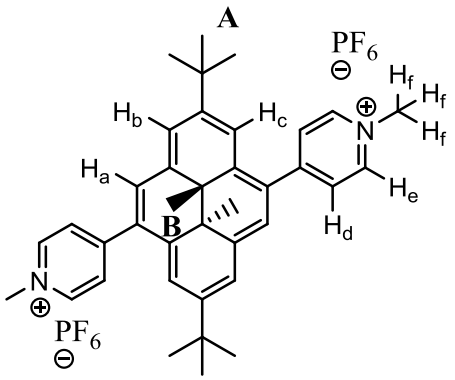
NOESY ^1H-^1H



COSY ^1H-^1H

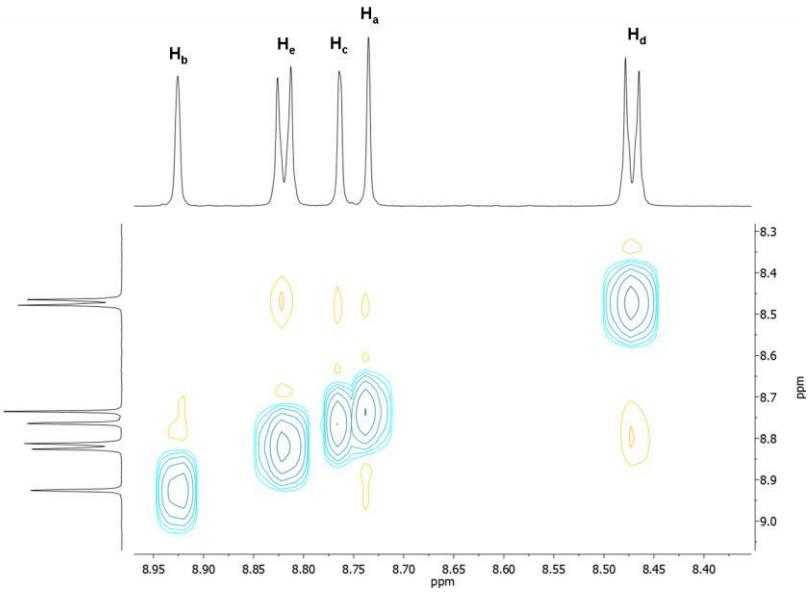


- **2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-methylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($7_f(PF_6)_2$).**

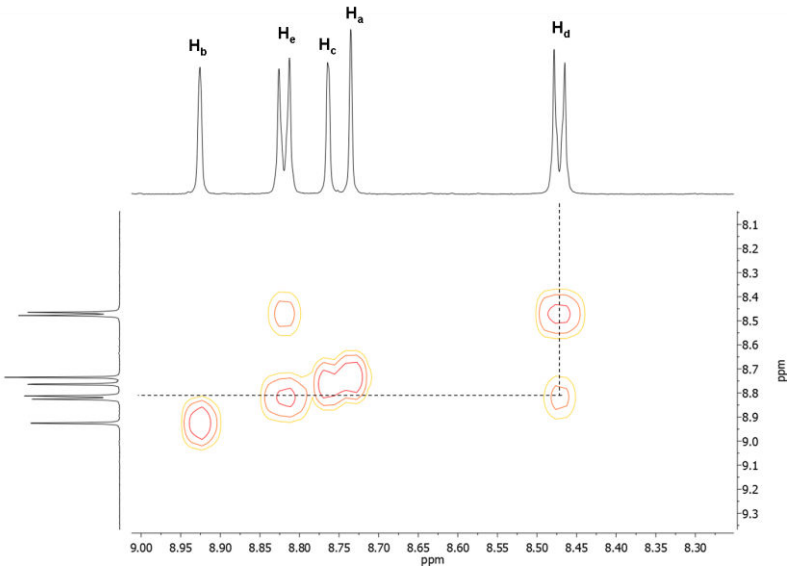


$7_f(PF_6)_2$

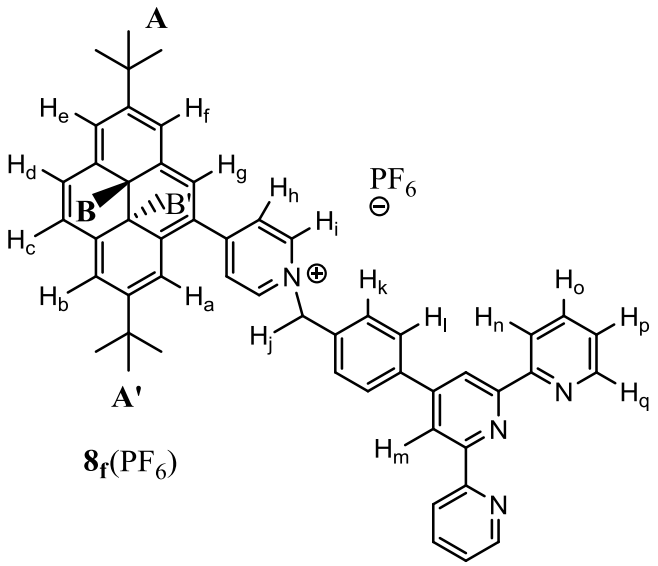
NOESY ^1H-^1H



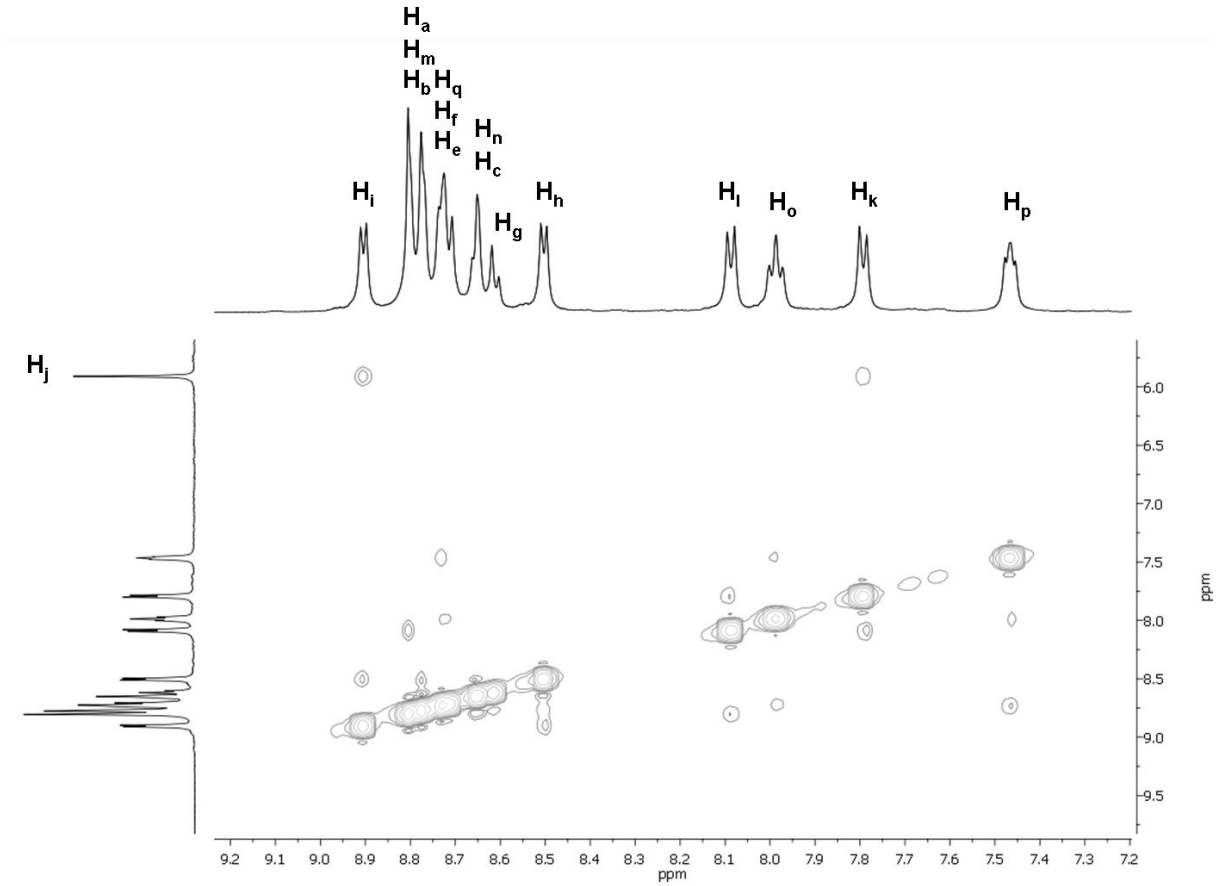
COSY ^1H-^1H



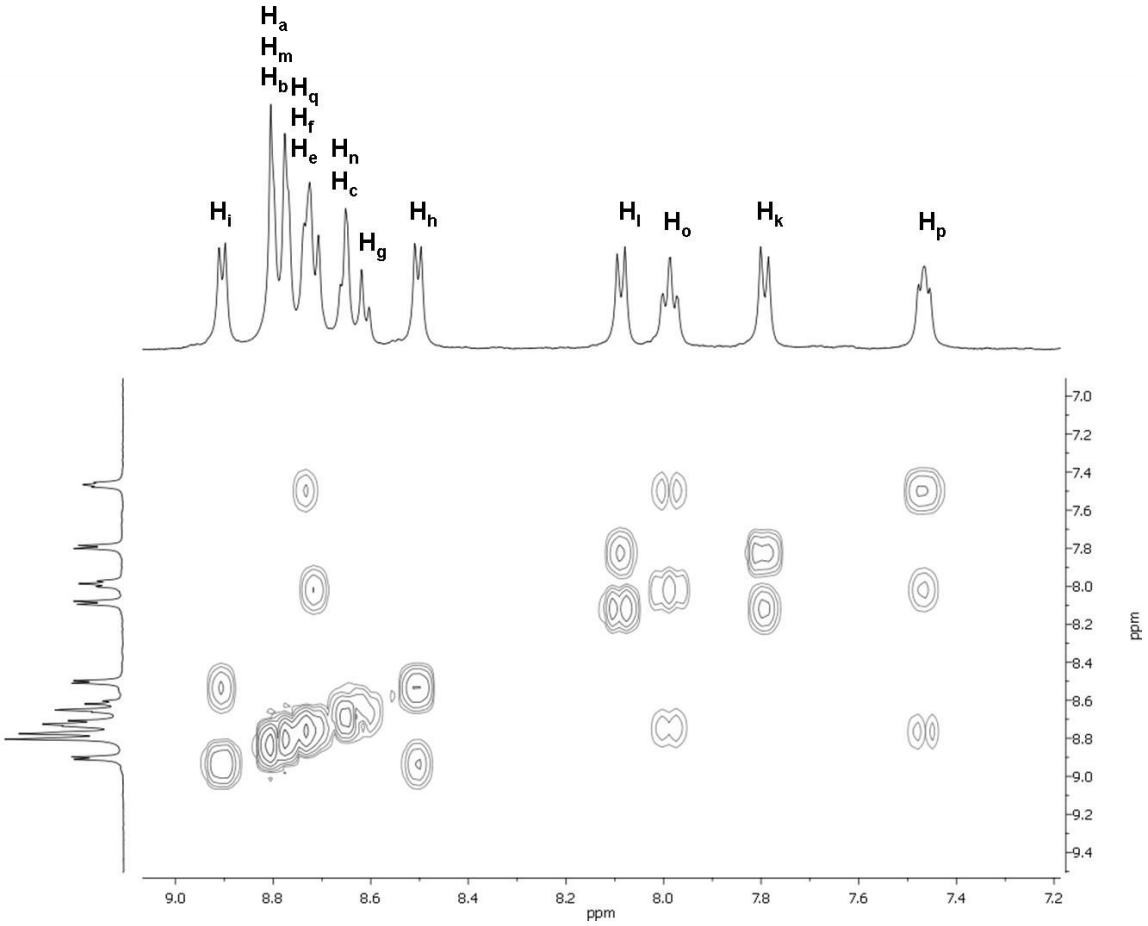
- **2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($8_f(PF_6)$)**



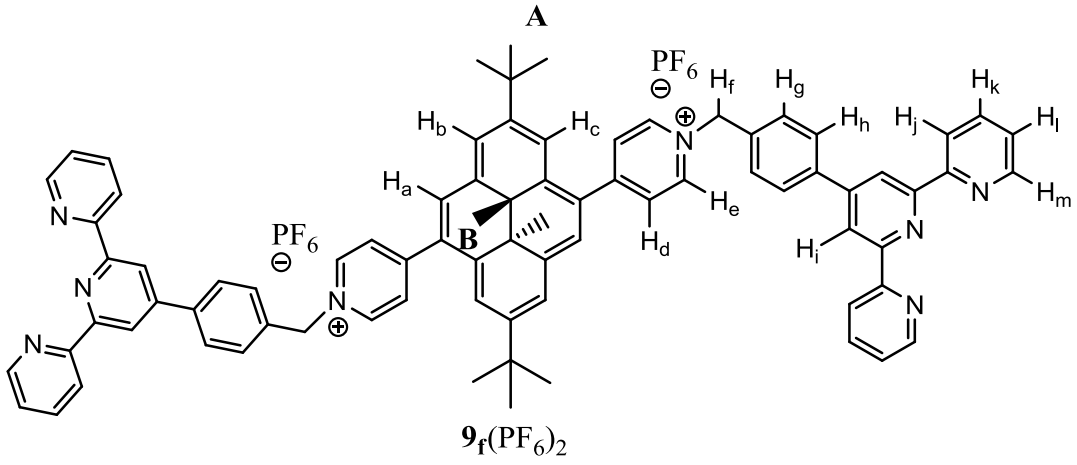
NOESY ^1H-^1H



COSY ^{1}H-^{1}H

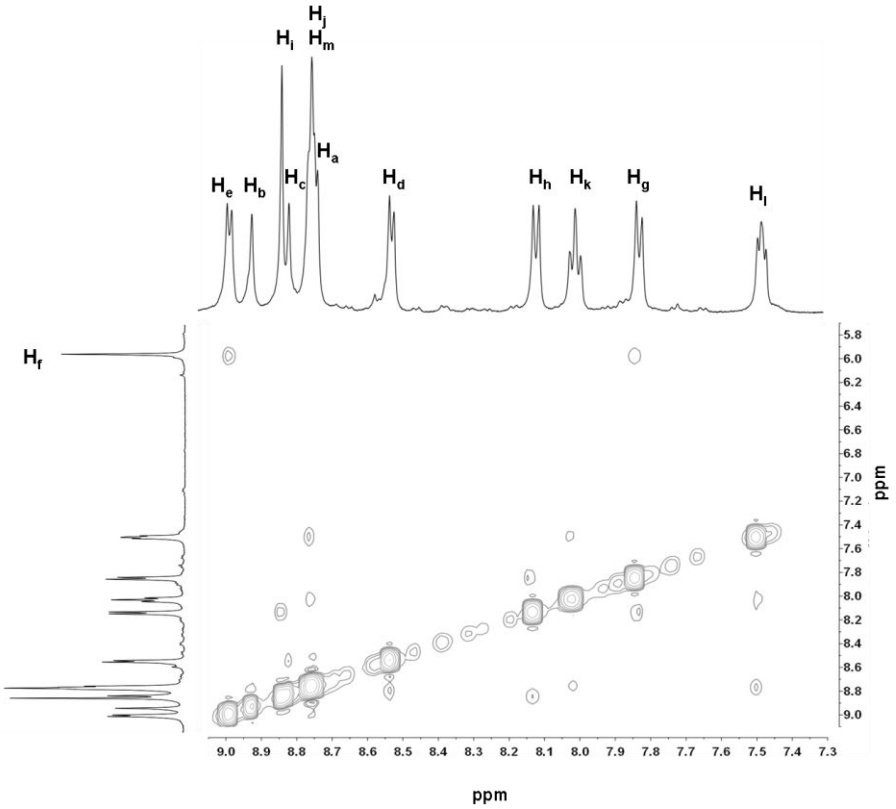


- **2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N--(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ($9_f(PF_6)_2$).**

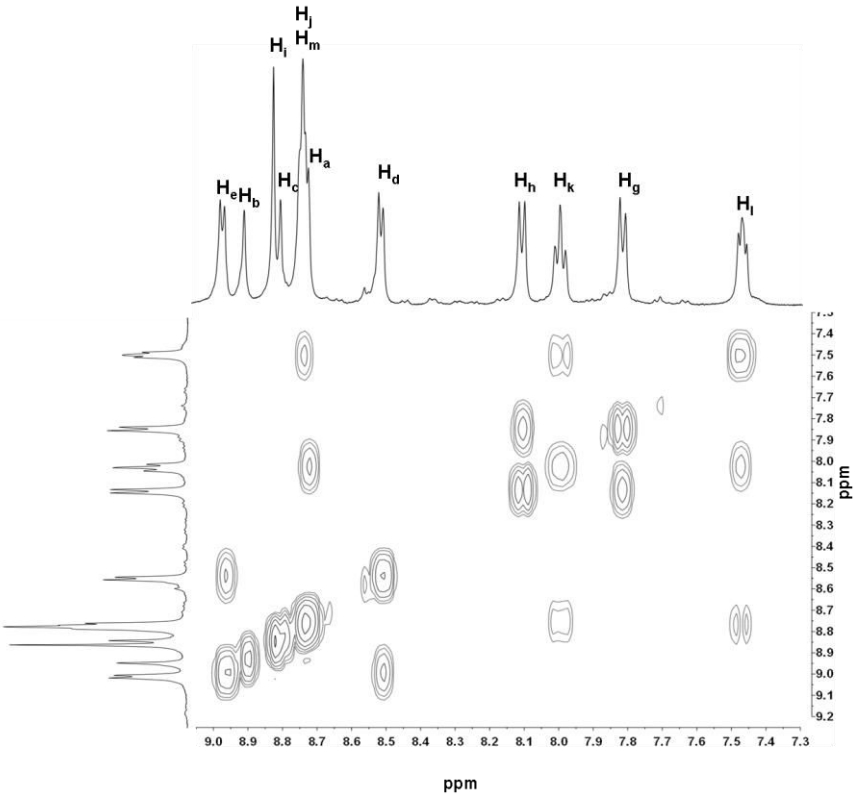


$9_f(PF_6)_2$

ROESY ^{1}H-^{1}H



COSY ^{1}H-^{1}H

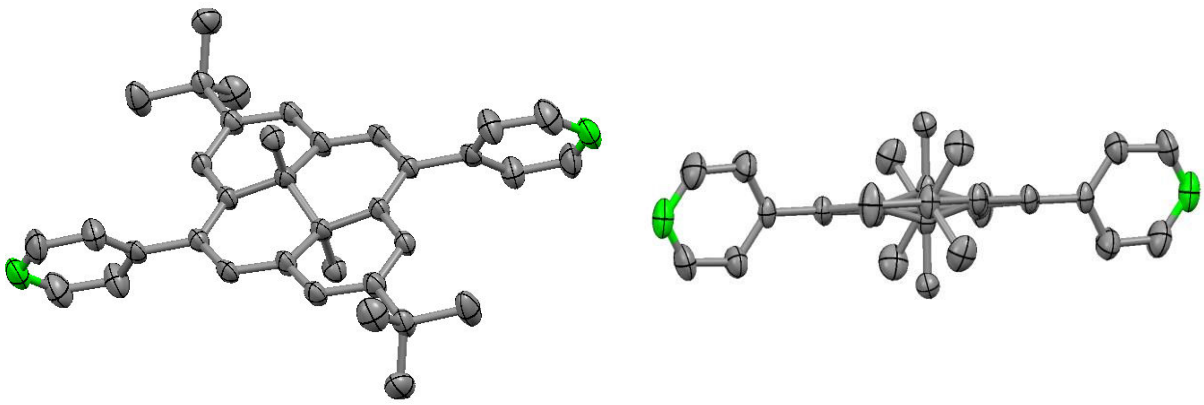


Crystal structure

Table S1. Crystal Data and Structure Refinement for **5f**.

Formula	$C_{36}H_{38}N_2$
Fw (g mol^{-1})	498.68
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a (Å)	6.3162(13)
b (Å)	8.9090(18)
c (Å)	13.174(3)
α (deg.)	71.49(3)
β (deg.)	87.80(3)
γ(deg.)	88.88(3)
V (Å^3)/Z	702.4(2)
Dx (g cm^{-3})	1.179
μ (cm^{-1})	18.07
Crystal dim. (mm)	0.37x0.24x0.24
T (K)	200
θ range for coll. (deg.)	1 - 25
nb. of rflns. coll.	14058
Data/restraints/parameters	2397/0/196
R (I) [a]all/R[I>2σ(I)]	8.86% / 6.51%
Goodness of fit S	1.183
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e Å^{-3})	0.671 / 1.235

[a]$R = \sum||I_o| - |I_c||/\sum|I_o|$.



Structure cristallographique de **5f**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% *(atomes d'hydrogène* non représentés pour des raisons de clarté).

Résumé :

Ce mémoire est consacré à la conception et la caractérisation de molécules, matériaux et dispositifs électroniques commutables incorporant le système photochrome diméthyldihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD).
La première partie est dédiée à la synthèse et à la caractérisation de photochromes originaux basés sur l'unité diméthyldihydropyrène. En particulier, la modification chimique de ce motif par des groupements électroattracteurs de type pyridinium induit une nette amélioration des cinétiques de conversion photoinduites tout en constituant une unité aisément fonctionnalisable. Dans une seconde partie, le motif photochrome est associé à des complexes métalliques dérivés du ligand terpyridine qui confèrent des propriétés rédox à l'architecture moléculaire. Ces assemblages sont mis en œuvre pour la conception de films minces organisés obtenus par auto-assemblage de métallopolymères sur des surfaces solides. Les complexes et les films étudiés possèdent des propriétés photochromes et une activité rédox particulièrement prometteuses pour la conception de matériaux et dispositifs moléculaires multicommutables. Enfin, nous présentons l'étude de la conductance des isomères DHP et CPD. Un dispositif électronique à molécule unique a ainsi été mis en œuvre en utilisant le motif photochrome fonctionnalisé par deux unités pyridine, utilisées comme fonctions d'ancrage dans le dispositif. Il apparaît que l'isomère DHP possède une conductance d'environ quatre ordres de grandeur supérieurs à celle de l'isomère CPD correspondant. Ces deux états peuvent être commutés de manière très reproductible par application de stimulus optiques et thermiques.

Title: Coordination complexes, molecular materials and electronic switching devices containing the dimethyldihydropyrene / cyclophanediene photochrome

Abstract:

This thesis is devoted to the design and characterization of switchable molecular systems (molecules, materials and electronic devices) incorporating the dimethyldihydropyrene / cyclophanediene (DHP/CPD) photochromic couple.
The first part deals with the synthesis and characterization of original photochromic molecules based on the dimethyldihydropyrene unit. In particular, the chemical functionalisation of these molecular systems with electron-withdrawal pyridinium groups leads to an improvement of the kinetics of photo-induced conversion while providing an easily functionalizable unit, for example with metal cations complexing units. In the second part, the photochromic core is covalently linked with metal complexes based on terpyridine derivatives, conferring redox-active properties to the molecular architecture. These assemblies are applied for the design of organized thin films obtained by self-assembly of metallopolymers on solid surfaces. The model complexes and films display photochromic properties and redox activity particularly promising for the design of responsive materials and molecular devices. Finally, we present the study of the conductance of the isomers DHP and CPD. A single molecule electronic device in which individual molecules are utilized as active electronic components has been implemented using the photochromic group functionalized with two pyridine units, used as anchoring functions. It appears that the DHP isomer has a conductance of about four orders of magnitude higher than the corresponding isomer CPD. These two states can be switched very reproducibly and reversibly upon application of optical and thermal stimulus.

Keywords: molecular switches, photochromes, dimethyldihydropyrene, coordination polymers, electrochemistry, molecular electronic devices