HAL
open science

Synthèse et étude de ligands diaryléthènes photochromes de type Salen : Compréhension de l'interaction métal-photochrome pour la commutation optique

Juliette Guérin

▶ **To cite this version:**

Juliette Guérin. Synthèse et étude de ligands diaryléthènes photochromes de type Salen : Compréhension de l'interaction métal-photochrome pour la commutation optique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. ⟨NNT : 2013PA112217⟩. ⟨tel-00979420⟩

HAL Id: tel-00979420

https://theses.hal.science/tel-00979420v1

Submitted on 16 Apr 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.

Autorisation HAL

HAL Authorization

DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI – PARIS-SUD

Présenté par

Madame Juliette GUÉRIN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS XI – PARIS-SUD

Spécialité : Chimie
École doctorale Chimie de Paris-Sud (ED 470)

Synthèse et étude de ligands diaryléthènes photochromes de type Salen : Compréhension de l'interaction métal-photochrome pour la commutation optique

Doctorat présenté et soutenu à Orsay le 15 octobre 2013 devant un jury composé de :

ISHOW Éléna	PR	Rapportrice
LÉAUSTIC Anne	MCF	Examinatrice
MÉTIVIER Rémi	CR CNRS	Examinateur
RIGAUT Stéphane	PR	Rapporteur
YU Pei	CR CNRS	Directeur de thèse
ZEHNACKER-RENTIEN Anne	DR CNRS	Examinatrice

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay
Bâtiments 410/420/430, Université Paris-Sud, UMR 8182 / 91 405 Orsay cedex - France

-Remerciements-

Loin d'être solitaire, le travail de recherche est le fruit de l'ensemble des contributions de nombreuses personnes. Sans ces personnes, mon doctorat n'aurait pas été aussi riche, car c'est à travers le travail collaboratif que j'ai pu me développer scientifiquement et par mes activités associatives que j'ai pu acquérir le recul nécessaire sur mon avenir professionnel et la place du doctorat dans la communauté universitaire et plus largement dans la société. Tout ce que j'ai pu réaliser durant ces trois années de doctorat, je le dois aux personnes que je remercie ci-dessous. Grâce à elles, j'ai pu faire de mon doctorat une expérience unique qui ne ressemble à aucune autre, beaucoup plus vaste que mon seul travail de recherche. Loin d'être une finalité, le doctorat a été le début de ma carrière, et je suis fière qu'elle se poursuive en tant que docteur de l'Université Paris-Sud.

Je remercie en premier lieu Jean-Pierre Mahy, directeur de l'ICMMO, et Talal Mallah, responsable du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI), pour m'avoir permis d'effectuer mon doctorat dans ce laboratoire.

Je remercie Pei Yu, mon directeur de thèse, qui a toujours été disponible pour moi et m'a laissée libre d'organiser mon emploi du temps à ma convenance. Ce fut essentiel pour que je puisse être présente aux différentes réunions que ma qualité de représentante des doctorants impliquait. Je le remercie également pour toutes les synthèses qu'il m'a aidée à réaliser et les conseils qu'il a pu me prodiguer. Je n'oublie pas non plus qu'il est resté jusqu'à la fin à mes côtés, en aout, afin de relire ce manuscrit. Merci à Anne Léaustic, qui m'a également encadrée, pour m'avoir accompagnée durant deux années d'enseignement. J'ai pu exercer cette activité dans de très bonnes conditions et cela n'en fut que plus plaisant. Merci aussi pour son aide scientifique : certaines parties de ce manuscrit n'auraient pas existé sans son aide et je la remercie de l'investissement qu'elle a fourni pour que mon travail ne perde pas sa cohérence.

Merci à Eléna Ishow et Stéphane Rigaut pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail lors de la soutenance. Merci également à Rémi Métivier et Anne Zehnacker-Rentien pour avoir accepté d'être examinateurs. J'ai toute confiance dans la qualité de leur jugement et j'ai hâte de pouvoir échanger avec eux lors de la soutenance.

Merci également aux personnes avec qui j'ai pu collaborer dans d'autres laboratoires. Merci à Maylis Orio, du LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 1) pour les calculs quantiques et Michel Sliwa, également du LASIR, pour les expériences de spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde : c'est grâce à eux que mon second chapitre a pris toute sa substance. Merci à Rémi Métivier, du PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan), pour les mesures de rendements quantiques par photolyse continue, les mesures de temps de vie de fluorescence et pour m'avoir appris à lancer et analyser des calculs quantiques. Merci pour son accueil à Cachan et pour le temps qu'il m'a consacré. Merci à François Maurel, de l'ITODYS (UMR 7086 CNRS / Université Paris-Diderot), pour les calculs quantiques qu'il a pu réaliser : ils sont arrivés vite fait bien fait, parfaitement au bon moment pour se glisser dans le manuscrit. Merci également à Jérôme Berthet et Stéphanie Delbaere, du LASIR, pour les expériences de RMN qu'ils ont réalisées. Ce fut une collaboration ponctuelle mais productive et très bien menée. Toutes les personnes citées dans ce paragraphe font preuve de qualités scientifiques et humaines que j'ai particulièrement appréciées. Il a toujours été très productif de discuter avec elles et cela m'a, à de nombreuses reprises, permis d'ouvrir de nouvelles perspectives afin de faire avancer mon travail de recherche.

Je remercie également Jean-Pierre Baltaze et Amandine Dos Santos pour leurs conseils à propos des expériences de RMN. Merci également à Emilie Kolodziej, qui a pris le temps de m'aider pour une expérience de HPLC. Merci à Delphine Arquier et Tanya Inceoglu pour les analyses de masse haute résolution. Merci à Régis Guillot pour les structures RX sur monocristal qu'il a pu réaliser sur mes molécules, et pour m'avoir conseillée lors de mes recherches bibliographiques à partir de bases de données spécifiques. Merci à Eric Rivière pour les mesures RPE et pour la résolution de mes soucis informatiques. Merci également aux personnes qui m'ont accompagnée sur le plan administratif : Nelly Lecoeur, Michelle Jousset, Brigitte Dubois, Corinne Ruello, Annie Millet, etc.

Merci également à toutes les personnes qui ont travaillé sur la thématique des photochromes au LCI. Merci à Olivier Galangau et Gildas Gavrel, qui m'ont transmis une partie de leur expérience et qui ont été des voisins de paillasse très agréables. Merci pour toutes les discussions, scientifiques ou pas, qui m'ont accompagnée et qui m'ont fait passer de bons moments. Merci aux stagiaires qui nous ont aidés : Matthieu Testelin, Laurène Luu et Mégane Muschi. Ils ont, chacun, apporté leur contribution et j'espère que nous leur

aurons transmis, en échange, une partie de notre savoir-faire et de notre goût pour la recherche.

Je remercie également tous les membres du SAIC de l'Université Paris-Sud avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler durant un an. Merci à Grégory Peignon et Tania di Gioia pour m'avoir tout appris sur les brevets et la valorisation de la recherche publique. Merci également à tous les autres membres pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Je remercie les membres de l'association ADDOC, avec qui j'ai contribué à la vie de l'association. Merci aux bureaux 2011/2012 (Angélique, Jérémie, Alexandre et Benoît) et 2012/2013 (Adrien, Vivien, Dahdjim et Enguerrand), j'ai passé une année bien remplie à leurs côtés et je souhaite longue vie à cette association ! Merci également aux anciens : Elsa, Youg, Jean-Tristan, qui ont su nous transmettre leur expérience et qui continuent à nous soutenir encore aujourd'hui.

Je remercie également les membres de la CJC, association nationale de jeunes chercheurs. Ils m'ont ouvert les yeux sur les autres disciplines de doctorat et j'ai pu en apprécier les similitudes et les différences. Merci à la coord de m'avoir fait partager une aventure qu'il faut être au moins à moitié fou pour apprécier : merci à Jean-Tristan, Hubert, Thibaut, Cécilia et les deux nouvelles Aurélie et Joyce. J'espère que vous survivrez à cette expérience ! Merci également au groupe du GDD, qui a bien occupé mes weekends : Philippe, Valentin, Carole, Maria Angeles, Francesca, Ludo. Finalement, merci aussi aux autres nombreux actifs avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger. Je me suis sentie comme chez moi parmi eux, entourée de doctorants et jeunes docteurs de tous horizons que j'ai eu énormément de plaisir à découvrir.

Merci à mes collègues de bureau Marie-Laure et Sandra. J'ai eu beaucoup de plaisir à passer ces trois années avec elles. Sandra, merci pour la gym et pour tout ce que nous avons partagé. Merci également aux membres non permanents du LCI, avec qui j'ai partagé de bons moments, autour d'un déjeuner, un thé, une sortie amicale ou tout simplement au détour d'un couloir. Il y aurait trop de personnes à citer et je ne voudrais oublier personne. Merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires du LCI ! C'est grâce à vous que le LCI est un laboratoire aussi agréable et accueillant où il fait bon travailler et se détendre.

Pour terminer, je remercie mes proches, ma famille et mes amis. Sans ces moments de détente avec eux, comment faire pour garder l'équilibre ? Merci également à Jean-Noël de partager ma vie depuis plus de trois ans et d'avoir supporté docilement chacun des râles que j'ai pu émettre. Ma plus grande fierté aura été de lui faire comprendre (ou pas) mon sujet de thèse… Merci donc pour tous les moments qui m'ont fait oublier la chimie, les doctorants, la recherche, etc. Et si la chimie ne mène à rien, il sera toujours temps de se reconvertir dans l'informatique !

Table des Matières

Remerciements.....5

Liste des abréviations.....17

Introduction.....19

Chapitre I.Photochromes organiques : Différentes structures pour différentes applications 23

I. Panorama du photochromisme 25

1. Définition 25

2. Les principales familles de photochromes et leurs applications 26

2.1. L'isomérisation cis/trans 26

2.2. Le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT) 28

2.3. L'électrocyclisation 29

II. Le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT).....32

1. Définition 32

2. Compréhension et modulation de la fluorescence.....33

2.1. Effet du solvant.....33

2.2. Influence du pH 37

2.3. Transfert de proton couplé à un transfert d'électron 38

2.4. Substitutions du photochrome 39

2.5. Fluorophores hautement fluorescents à l'état solide 41

3. Quelques applications 44

3.1. Capteur.....44

3.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).....48

III. La cyclisation photo-induite des diaryléthènes 50
1. Historique 50
2. Optimisation des propriétés photochimiques et photophysiques 51
2.1. Stabilité thermique de la forme fermée 51
2.2. Rendement quantique 53
2.3. Fluorescence 56
2.4. Chiralité 60
2.5. Photophysique 62
3. Modulation de la réactivité chimique 67
3.1. Reconnaissance d'ions et de molécules d'intérêt 67
3.2. Activité catalytique 69
3.3. Photochromisme de seuil 71
3.4. Modulation de la conductivité électrique 75
3.5. Modulation des propriétés magnétiques 76
4. Autres applications 78
4.1. Les portes logiques 78
4.2. Les mémoires 79
IV. Conclusion 81
V. Objectifs du travail de recherche 82

Chapitre II.Complexation au plus près du cœur photochrome 83

I. Synthèse et caractérisation d'un ligand biphotochrome multifonctionnel comportant une sphère de coordination de type Salen 85

1. Synthèse et caractérisation 85
   1.1. Synthèse 85
   1.2. Structures RX 87
   1.3. Spectroscopie RMN 89
2. Spectroscopie stationnaire 92
   2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible 92
   2.2. Fatigabilité 94
   2.3. Stabilité thermique des formes fermées 1f et 2f 95
   2.4. Spectroscopie de fluorescence 97
3. Spectroscopie résolue en temps 101
   3.1. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde du photochrome 1o 101
   3.2. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde de la référence 2o ...109
   3.3. Temps de vie de fluorescence 110
   3.4. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde 111
4. Conclusion 114

II. Complexation du ligand biphotochrome de type Salen 115

1. Photochromisme de seuil et complexation par le Cu(II) ou le Ni(II) 115
   1.1. Principe 115
   1.2. Synthèse et structure RX 116
   1.3. Propriétés optiques 116
   1.4. Propriétés photochromes et de fluorescence 117
   1.5. Modélisation moléculaire 118
2. Détection et libération de métaux par la complexation du Zn(II) 125
   2.1. Principe 125
   2.2. Synthèse et structure RX 125
   2.3. Spectroscopie ^{1}H RMN 127
   2.4. Spectroscopie d'absorption et de fluorescence 133

3. Détection des ions fluorures 138
3.1. Principe 138
3.2. Détection des ions fluorures par spectroscopie d'absorption UV-Visible 138
3.3. Le suivi de la réaction photochimique 140
4. Sonde fluorescente pour la détection des métaux 141
4.1. Principe 141
4.2. Synthèse 142
4.3. Détection des ions Cu(II) et Zn(II) par extinction de la fluorescence 142
4.4. Conclusion et perspectives 147
5. Conclusion 148
III. Autres sphères de coordination : synthèses et caractérisations des ligands et complexes 149
1. Sphère de coordination contenant des groupements acides carboxyliques 149
1.1. Principe 149
1.2. Synthèse 149
1.3. Complexation en solution des ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II) 150
1.4. Complexe de Cu(II) isolé 157
2. Conclusion et perspectives 158
IV. Conclusion du chapitre 160

Chapitre III.Complexation à la périphérie du cœur photochrome : Synthèses et caractérisations des ligands et complexes 161

I. Ingénierie des ligands 163

1. Choix des ligands 163

1.1. Enjeu de la variation des groupements extrêmes R 164

1.2. Enjeu de la nature de l'hétérocycle 164

1.3. Enjeu de la position de la sphère de coordination 164

2. Stratégie de synthèse 166

2.1. Photochromes « salicylaldéhyde latéral » 9a-e 167

2.2. Photochrome « salicylaldéhyde central » 10 169

II. Synthèse et étude des photochromes « salicylaldéhyde » 170

1. Synthèse 170

1.1. Photochromes « salicylaldéhyde latéral » 9a-e 170

1.2. Photochromes « salicylaldéhyde central » 10 174

2. Etude comparée des photochromes « salicylaldéhyde » 175

2.1. Variation des groupements extrêmes R 175

2.2. Nature de l'hétérocycle 183

2.3. Position de la sphère de coordination 186

III. Synthèse et étude de la complexation 188

1. Synthèse d'un complexe de Ni(II) 188

2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du complexe de Ni(II) 188

3. Etude en solution de l'interaction ligand-Ni(II) 190

3.1. Ligand 7c 190

3.2. Ligand 8 191

IV. Conclusion générale du chapitre 193

Chapitre IV.Photogénération d'un fort accepteur d'électrons et son utilisation dans l'oxydation photo-induite des complexes métalliques 195

I. Enjeux et choix du système 197

II. Synthèse et spectroélectrochimie 200

1. Propriétés photochromes 200
2. Propriétés électrochimiques 201
3. Propriétés spectroélectrochimiques 202
4. Modélisation moléculaire 203
5. Réaction photo-induite parasite 204

III. Modulation du degré d'oxydation d'un complexe 206

1. Choix des complexes à oxyder 206
2. Mélange photochrome – substrat 207
   - 2.1. Complexe de cuivre 207
   - 2.2. Complexe de nickel 209
   - 2.3. Spectroscopie RPE 211
3. Synthèse et étude d'un sel photochrome – substrat 214
   - 3.1. Synthèse et caractérisation 214
   - 3.2. Suivi spectroscopique des réactions photo-induites 216

IV. Conclusion du chapitre 218

Conclusion Générale et Perspectives 221

Annexe 225

I. Instrumentation 227
II. Protocoles expérimentaux 236
III. Calculs quantiques 276
IV. Données cristallographiques 279

Références bibliographiques 283

Résumé 293

-Liste des abréviations-

abs	:	Absorbance
AcOEt	:	Acétate d'éthyle
AM	:	Amplitude de la modulation
BIPS	:	1',3',3'-triméthylspiro-[2H-1-benzopyrane-2,2'-indoline]
BT	:	1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène
BV	:	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
DCM	:	4-dicyanométhylène-2-*ter*-butyl-6-(*p*-diéthylaminostyryl)-4*H*-pyran
DEA	:	Diaryléthène
DFT	:	Density functional theory
DME	:	Diméthoxyéthane
DMF	:	Diméthylformamide
DMSO	:	Diméthylsulfoxyde
DOSY	:	Diffusion-ordered spectroscopy
ECS	:	Electrode de référence du calomel saturée
em	:	Emission
EPS	:	Etat photostationnaire
ESI	:	Electron spray ionisation
ESIPT	:	Excited State Intramolecular Proton Transfer
exc	:	Excitation
FF	:	Forme fermée
FM	:	Fréquence de la modulation
FO	:	Forme ouverte
FRET	:	Förster resonance energy transfer
HBT	:	2-(2-hydroxyphényl)benzothiazole
HMBC	:	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMTA	:	Hexaméthylènetétramine
HO	:	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
HPLC	:	High-performance liquid chromatography
HRMS	:	High resolution mass spectroscopy
IR	:	Infrarouge
KOAc	:	Acétate de potassium
LDA	:	Lithium diisopropylamide
LD-LISC	:	Ligand driven light-induced spin change
MeCN	:	Acétonitrile
NBS	:	*N*-Bromosuccinimide
nBuLi	:	n-butyllithium
$Pd(dppf)Cl_2$	:	(1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène)palladium(II)
Ph	:	Groupement phényle
PMMA	:	polyméthacrylate de méthyle
P_{MO}	:	Puissance micro-onde
RMN	:	Résonance magnétique nucléaire
RPE	:	Résonance paramagnétique de l'électron
TA	:	Température ambiante

TBAF	:	Fluorure de tétrabutylammonium
tBu	:	Groupement *ter*-butyle
TCE	:	Tétrachloroéthylène
TFA	:	Acide trifluoroacétique
TfOH	:	Acide trifluorométhanesulfonique
THF	:	Tétrahydrofurane
UV	:	Ultra-Violet
δ	:	Déplacement chimique
Δ	:	Chauffage
Δ	:	Différence
ε	:	Coefficient d'extinction molaire, communément appelé epsilon
λ	:	Longueur d'onde
τ	:	Temps de vie
$\tau_{o\rightarrow f}$	:	Taux de conversion
Φ_f	:	Rendement quantique de fluorescence
$\Phi_{o\rightarrow f}$	:	Rendement quantique de fermeture de cycle
$\Phi_{f\rightarrow o}$	:	Rendement quantique d'ouverture de cycle

Introduction

Ici débute l'histoire de mon doctorat, qui commença en septembre 2010 par un couplage peptidique complètement raté mais se terminera sous de meilleurs augures, fort heureusement.

Le projet doctoral sur lequel s'appuie ce manuscrit s'inscrit dans le courant scientifique qui s'intéresse au contrôle, par la lumière, des propriétés de la matière. La lumière est en effet un stimulus présentant un certain nombre d'avantages : il est rapide, précis, modulable en énergie et permet de véhiculer un certain nombre d'informations, *via* notamment sa polarisation. Dans ce vaste domaine, notre équipe de recherche s'intéresse au contrôle de molécules organiques photochromes de type diaryléthène. L'isomérisation photo-induite du photochrome inséré au sein d'un matériau peut permettre d'en modifier les propriétés d'intérêt comme la forme, la couleur, l'indice de réfraction, etc.

Nous avons cherché, dans le cadre du projet doctoral, à étudier des interactions de type métal-photochrome, notamment à travers la formation de complexes. Nous aspirions ainsi à moduler les propriétés optiques, redox ou l'affinité des ligands pour un métal ou un ion. Le présent manuscrit se déroule selon quatre chapitres.

Le premier est introductif : il présente les principaux systèmes photochromes étudiés dans la littérature, en particulier les diaryléthènes et les photochromes à transfert de proton, qui seront repris par la suite. Des applications de ces systèmes sont également présentées et nombre d'entre elles font d'ailleurs intervenir des interactions de type métal-ligand.

Le second chapitre a constitué le fil rouge du projet de recherche : il présente une étude complète d'un système photochrome. Le ligand se trouve être un biphotochrome, qui peut effectuer soit une électrocyclisation, soit un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité. Son étude a été menée grâce à des techniques spectroscopiques stationnaires et résolues en temps. La valorisation de ce ligand est ensuite présentée à travers la complexation de différents métaux de transition ou la modification de la sphère de coordination pour obtenir de nouveaux ligands.

Le troisième chapitre traite d'une famille de photochromes comportant une sphère de coordination bien distincte du centre photochrome. Une étude systématique de l'influence des substituants sur l'affinité des ligands pour le métal a été commencée. Cette démarche a été étayée par des calculs quantiques.

Le dernier chapitre, finalement, présente un système photochrome dont le potentiel redox peut être modulé par la réaction photochimique. Ce système a été utilisé pour déclencher, grâce à la lumière, une réaction d'oxydation d'un complexe métallique.

Finalement, le manuscrit se clos sur une conclusion générale et une mise en perspectives des résultats. Les annexes et la liste des références bibliographiques sont ensuite présentées.

Chapitre I.

Photochromes organiques :

Différentes structures pour différentes applications

Ce chapitre introductif a pour but de présenter les principales familles de photochromes. L'électrocyclisation des diaryléthènes et le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT) seront approfondis et quelques applications emblématiques seront mises en lumière.

I. Panorama du photochromisme

1. Définition

L'histoire des photochromes commence au XIXème, avec les premières publications relatant des phénomènes de changements de couleur réversibles induits par la lumière du soleil.[1] Il faudra pourtant attendre 1950 pour que Hirshberg propose enfin le nom adéquat pour appeler ce phénomène : le photochromisme.[2]

Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique, induite dans au moins un sens par l'absorption d'une radiation électromagnétique, entre deux formes A et B ayant des spectres d'absorption différents (Figure 1).[1] Une distinction est faite entre les photochromes dits :

- de type P : les deux formes sont thermiquement stables et la commutation entre les deux se fait de manière optique ;
- de type T : seule l'une des deux formes est thermiquement stable, la commutation s'effectue de manière optique dans un sens et la réaction retour par voie photochimique ou thermique.

Cette distinction est d'autant plus importante que les applications propices à chacune des deux catégories sont différentes.

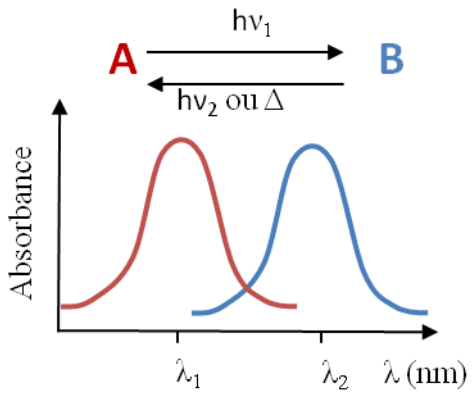


Figure 1 : Schéma illustrant le photochromisme.

Les photochromes organiques commutent de la forme A vers la forme B par isomérisation. Celle-ci peut être une isomérisation trans/cis, un transfert de proton ou une électrocyclisation, parmi les plus communes.

2. Les principales familles de photochromes et leurs applications

2.1. L'isomérisation trans/cis

Les deux principales familles de photochromes effectuant une isomérisation trans/cis sont les stilbènes et les azobenzènes (Figure 2). L'isomère trans, thermiquement stable, est converti en isomère cis par irradiation lumineuse, tandis que la réaction inverse peut être réalisée de façon thermique ou photochimique (photochrome de type T). Contrairement aux stilbènes, les azobenzènes possèdent une paire d'électrons libre sur chacun des atomes d'azote de la double liaison. Leur spectre d'absorption présente donc deux bandes, correspondant à :

- une transition de type π-π* vers 300 nm ;
- une transition de type n-π* vers 450 nm.

Les différences électroniques entre les deux isomères, cis et trans, ne sont pas très prononcées et leurs spectres d'absorption sont relativement proches.

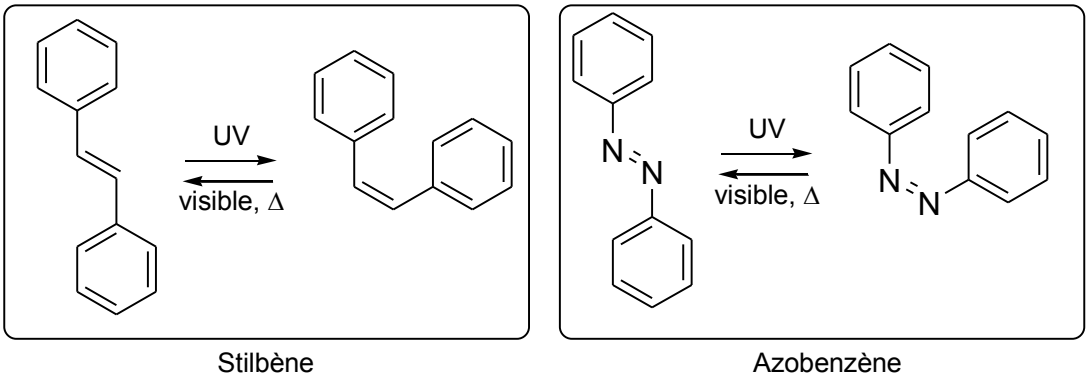


Figure 2 : Schéma de la réaction d'isomérisation trans/cis du stilbène et de l'azobenzène.

D'un point de vu mécanistique, le trans-stilbène se transforme en cis-stilbène par rotation autour de la liaison C=C à l'état excité, permise grâce à l'affaiblissement de la double liaison dû au peuplement d'une orbitale antiliante. Le trans-azobenzène, quant à lui, possède une paire d'électrons libre, qui lui permet d'effectuer une rotation ou un glissement dans le plan

d'un de ses groupements phényle (Figure 3). La littérature abonde d'informations sur la question du mécanisme de cette isomérisation photo-induite.[3]

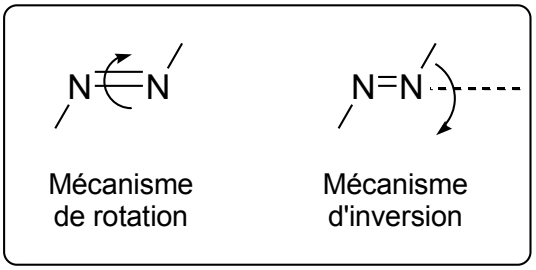


Figure 3 : Schéma représentant les deux mécanismes envisageables pour l'isomérisation trans/cis des azobenzènes.

Les azobenzènes sont de bons candidats pour la commutation des propriétés optiques non-linéaires de second ordre.[4, 5] Ils sont également largement mis en forme dans des matrices polymères, des films minces, des nanoparticules fonctionnalisées ou des cristaux liquides.[6] Ces matériaux montrent une commutation de leurs propriétés de dichroïsme et de biréfringence. Des déplacements de matières sont également observés, permettant la formation de reliefs par holographie, parfois très étonnants.[6, 7]

Un autre exemple d'application est la commutation des propriétés magnétiques. Trois méthodes sont généralement utilisées pour commuter les propriétés magnétiques d'un système (Figure 4). La première consiste à moduler, par isomérisation trans/cis du ligand, le champ de ligand de la sphère de coordination d'un métal afin d'induire une transition de spin. Cette méthode est généralement utilisée pour des complexes de fer(II ou III) et est connue sous le nom de LD-LISC (*ligand driven light-induced spin change*).[8-11] La seconde méthode s'attache à changer la coordinance du métal :[12] l'équipe de Herges a récemment publié un complexe de nickel(II) pouvant commuter d'une coordinance 4 bas spin diamagnétique à une coordinance 5 haut spin paramagnétique suite à l'isomérisation du bras azobenzène fixé sur un ligand porphyrine.[13] La dernière méthode utilise l'isomérisation trans/cis pour rapprocher deux centres métalliques dans l'espace et ainsi moduler le couplage magnétique entre les deux.[14]

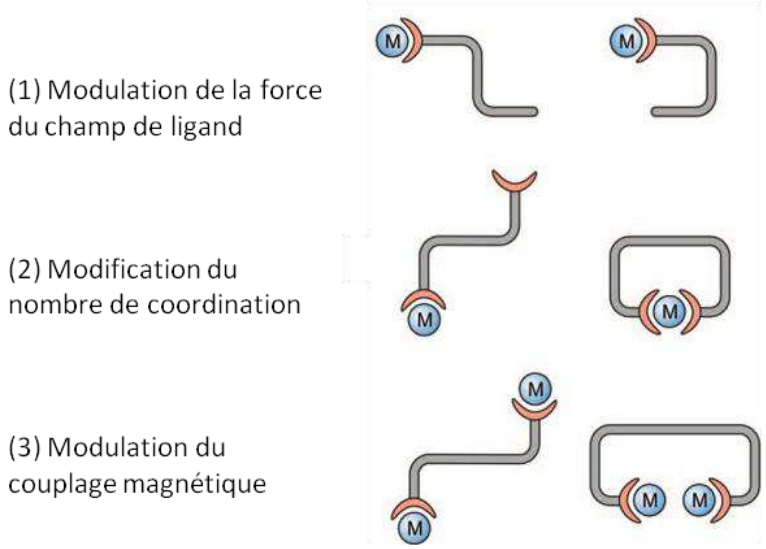


Figure 4 : Schéma illustrant la commutation optique des propriétés magnétiques. (Reproduit d'après la ref.[13])

2.2. Le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT)

Le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT – *Excited-state intramolecular proton transfer*) a été observé pour la première fois dans l'acide salicylique par l'équipe de Weller dans les années 50.[15] Il est également présent dans des molécules dérivées des benzophénones, flavones, benzazoles, triazoles, anils, benzylpyridines, acides nitroniques ($CH_2=N^+(O^-)OH$), etc.[1]

L'isomérisation consiste en un transfert de proton à l'état excité, peuplé après irradiation lumineuse, depuis un groupement acide (donneur) vers un groupement basique (accepteur). Lorsque l'acide est un groupement hydroxy, le photochrome commute d'une forme dite « enol » vers une forme « keto » (Figure 5). La réaction inverse s'effectue spontanément à température ambiante (photochrome de type T). Le processus d'ESIPT fera l'objet d'une section dédiée, page 32.

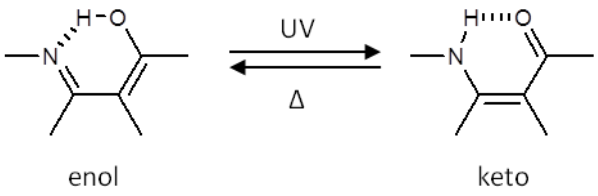


Figure 5 : Schéma du transfert de proton photo-induit.

2.3. L'électrocyclisation

a. Les composés spiro

Les photochromes de type spiro les plus étudiés sont les chromènes, les spiropyranes et les spirooxazines (Figure 6).[1] Littéralement, le terme spiro désigne une molécule bicyclique ayant en commun un atome de carbone quaternaire. Les chromènes ne sont donc pas des composés spiro selon la définition mais nous les traiterons de façon similaire, au vu de leurs similitudes structurales. La réaction photochrome est une coupure hétérolytique de la liaison covalente entre le carbone spiro et l'oxygène, induisant l'ouverture du cycle : il en résulte la formation de l'isomère mérocyanine (zwitterionique ou keto). La réaction inverse peut être thermo- ou photo-induite (photochrome de type T) (Figure 7). Historiquement, les spiropyranes ont été peu à peu remplacés par les spirooxazines, qui montrent une meilleure photostabilité.

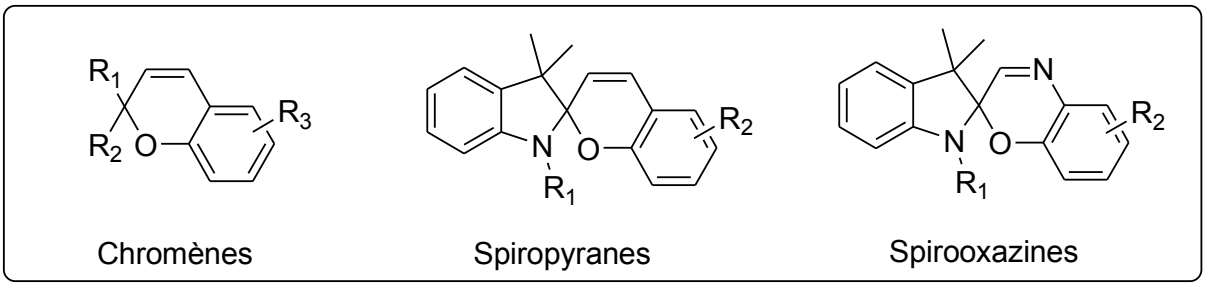


Figure 6 : Schéma illustrant la structure des chromènes, spiropyranes et spirooxazines.

Les deux cycles de la forme spiro sont orientés à 90°, puisque reliés par un atome de carbone quaternaire. Il n'y a donc pas de conjugaison électronique entre les deux parties de la molécule. La forme mérocyanine, quant à elle, est plane et sa densité électronique est délocalisée sur une grande partie de la molécule : il en résulte une absorption caractéristique dans le visible, alors que la forme spiro est généralement incolore.

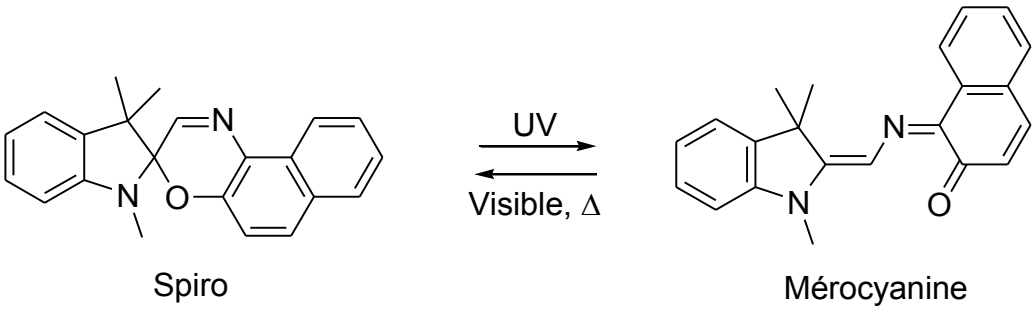


Figure 7 : Schéma de la réaction d'ouverture/fermeture de cycle du 1',3',3'-triméthylspiro-[2H-1-benzopyrane-2,2'-indoline] (BIPS).

De nombreuses études spectroscopiques résolues en temps ont été effectuées afin d'élucider le mécanisme de la réaction photochrome, compliqué par la présence de trois liaisons isomérisables qui engendrent un grand nombre d'isomères possibles. [3] Ainsi, de plus en plus d'éléments sont mis en lumière pour trouver la structure de l'isomère mérocyanine.[16-20]

Les applications de cette famille de photochromes sont multiples.[21-23] Couplés à des sondes d'ions métalliques, ils sont utilisés dans des capteurs dont l'affinité pour l'ion métalique est photomodulable.[24-26] Mélangés à un tensioactif ils permettent une modulation photo-induite de la viscosité du mélange.[27] Leurs propriétés en optique non-linéaire sont également à l'étude.[28] Enfin, un certain nombre de spiropyranes sont électrochromes – la cyclisation est électro-induite – et peuvent être utilisés dans des dispositifs électro et photocontrôlables.[29] Ils forment également des films par électrodéposition.

b. Les fulgides et les diaryléthènes

Les fulgides et les diaryléthènes sont des photochromes de type P, dont les deux isomères sont thermiquement stables (Figure 8).[30, 31] Ces deux familles ont été largement décrites dans la littérature.[32, 33] Ils effectuent, sous irradiation UV, une électrocyclisation concertée à six électrons π obéissant aux règles de Woodward-Hoffmann : vu la symétrie des orbitales π du motif 1,3,5-hexatriène, le mécanisme de cyclisation photo-induite à l'état excité est conrotatoire, disrotatoire si elle est thermo-induite à l'état fondamental (Figure 9). Le mécanisme de cyclisation a également été étudié par spectroscopie résolue en temps.[3]

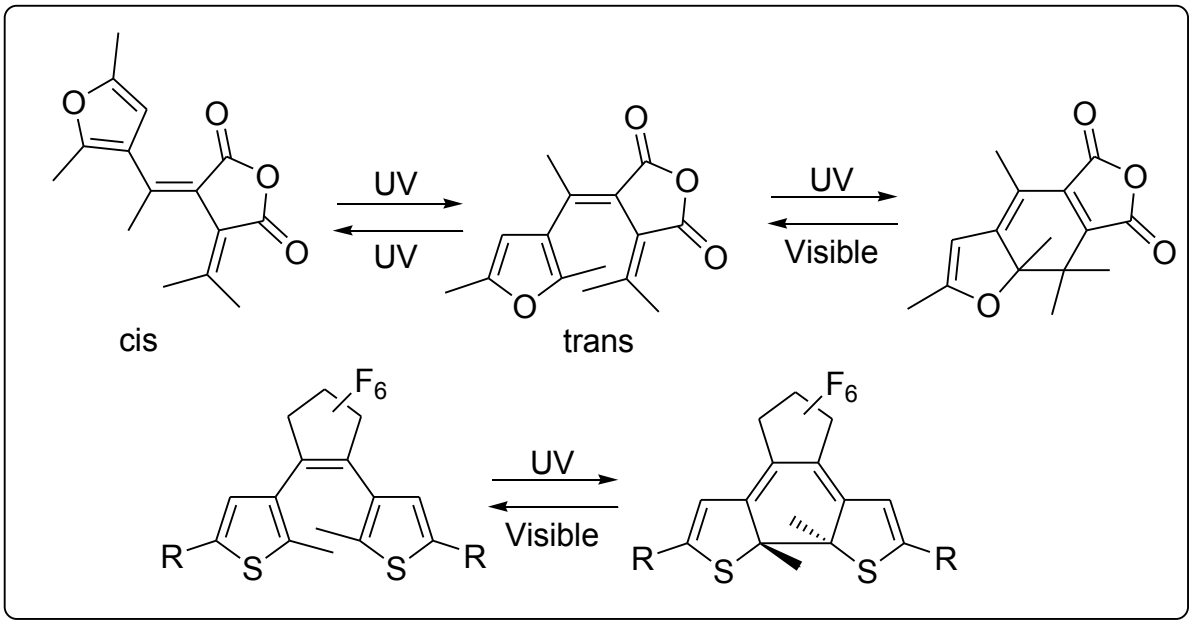


Figure 8 : Schéma illustrant la réaction photochrome des fulgides et des diaryléthènes.

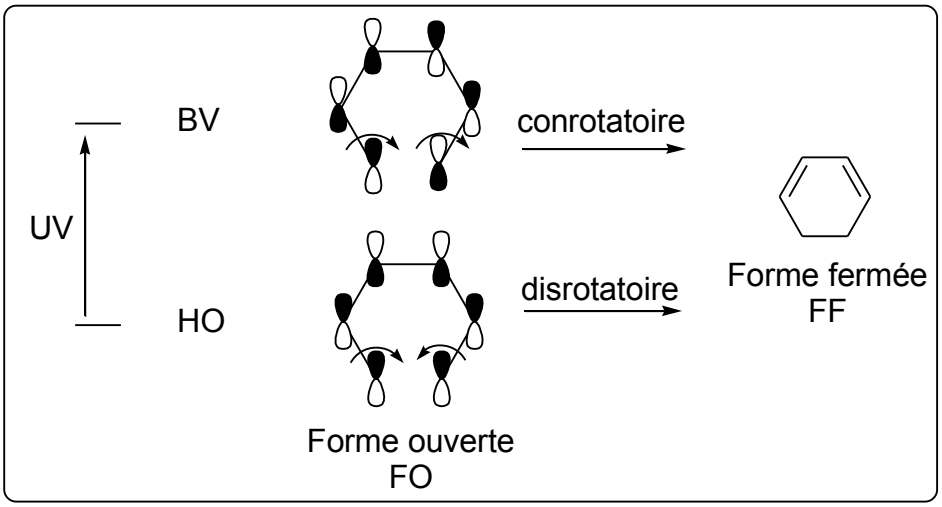


Figure 9 : Illustration des règles de Woodward-Hoffmann pour la cyclisation du 1,3,5-hexatriène (forme ouverte FO) en 1,3-cyclohexadiène (forme fermée FF).

Les diaryléthènes feront l'objet d'une section dédiée page 50. Les fulgides, quant à eux, présentent deux réactions compétitives et exclusives : l'électrocyclisation et l'isomérisation trans/cis de la double liaison centrale. Les deux photoproduits résultant ont des constantes de vitesse de formation du même ordre de grandeur : 100 fs pour l'isomère cis et 250 fs pour l'isomère fermé, mais le rendement quantique de cyclisation a été mesuré plus de dix fois plus élevé que celui de l'isomérisation trans/cis.[34, 35]

II. Le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT)

1. Définition

Le processus d'ESIPT requiert une liaison hydrogène préexistante entre un donneur (-OH, $-NH_2$) et un accepteur de proton (-C=O, -N=). A l'état fondamental, la forme la plus stable est la forme enol, stabilisée par la liaison hydrogène. Après excitation UV, le photochrome présente dans sont état excité une exaltation de l'acidité du donneur de proton et de la basicité de l'accepteur : il en résulte le transfert du proton vers le groupe accepteur, *via* la liaison hydrogène, donnant lieu au peuplement de l'état excité keto*. Après désexcitation radiative, le rétrotransfert de proton s'effectue spontanément à température ambiante, pour donner l'isomère enol de départ (Figure 10).

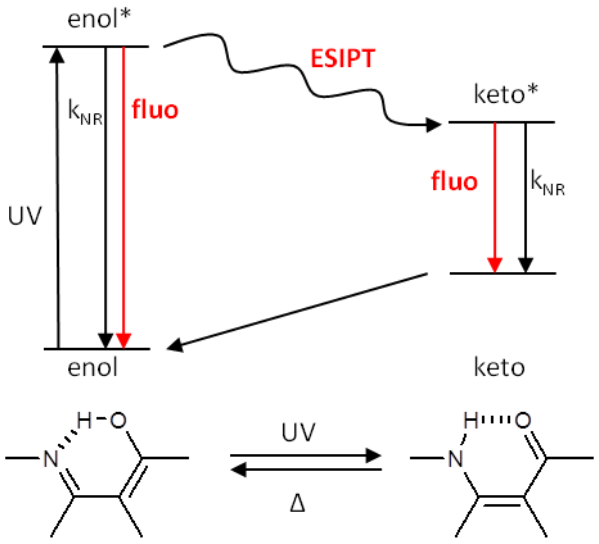


Figure 10 : Schéma à quatre états du cycle de l'ESIPT.

La grande majorité des photochromes pouvant effectuer l'ESIPT sont fluorescents. C'est une propriété centrale dont découlent la plupart des applications de cette famille de photochromes.[15, 36-38] La section suivante sera donc consacrée à la compréhension et la modulation de la fluorescence. En effet, les effets de solvants sont multiples et complexes, de même que l'influence du pH et de la substitution.

2. Compréhension et modulation de la fluorescence

2.1. Effet du solvant

a. Double fluorescence

Deux types de fluorescences peuvent être identifiés. Le premier est observé dans des solvants peu polaires et présente un large déplacement de Stokes, révélant un réarrangement structural important à l'état excité : l'état émissif est alors l'état excité keto*. Cette émission est caractéristique de l'ESIPT. Le second type d'émission apparait dans les solvants très polaires et/ou protiques et présente un déplacement de Stokes normal : cette émission, appelée fluorescence normale, est supposée provenir de l'état enol* (Figure 11).

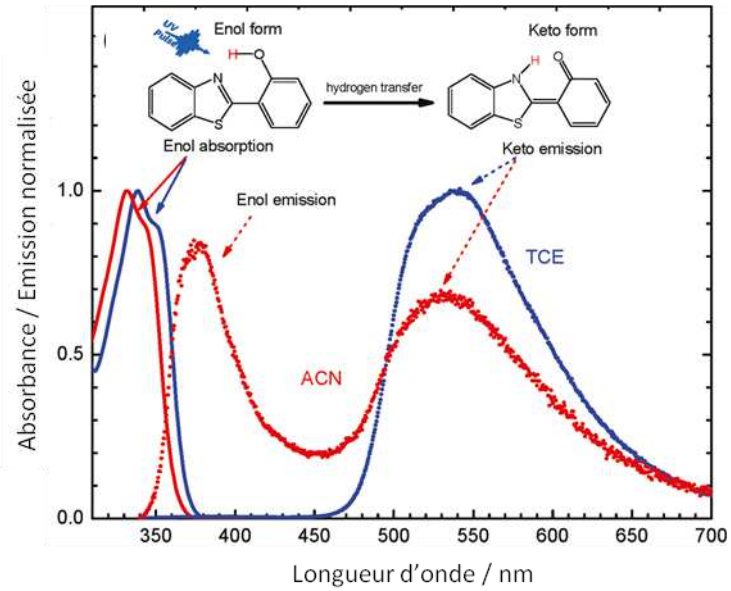


Figure 11 : Spectres d'absorption et d'émission du 2-(2-hydroxyphényl)benzothiazole (HBT) dans l'acétonitrile (ACN) et le tétrachloroéthylène (TCE), illustrant la modulation de la fluorescence en fonction du solvant. (Reproduit d'après la ref.[39])

En particulier, dans les solvants protiques comme le méthanol ou l'eau, le solvant peut former une liaison hydrogène intermoléculaire avec les groupements donneurs ou accepteurs du photochrome. Etant donné que la réaction d'ESIPT nécessite une liaison hydrogène intramoléculaire préexistante, celle-ci se voit grandement entravée. Il en résulte une exaltation de la fluorescence normale au détriment de la fluorescence caractéristique du phénomène de l'ESIPT. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la liaison hydrogène intramoléculaire est faible, comme pour les cycles à cinq chainons, stabilisés par la liaison intramoléculaire (Figure 12).[40-42]

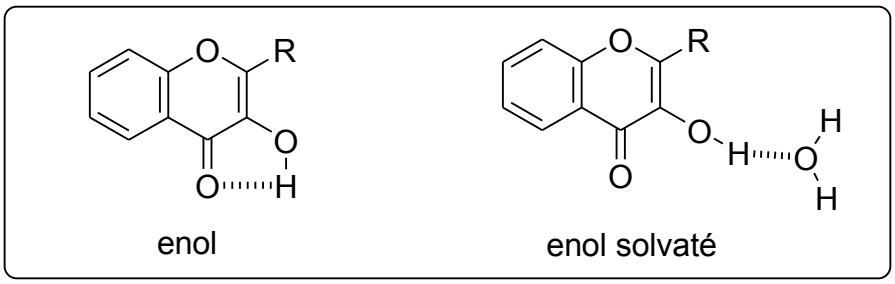


Figure 12 : Solvatation des dérivés de la 3-hydroxyflavone affaiblissant la liaison hydrogène intramoléculaire.

b. Préexistence de plusieurs rotamères en solution à l'état fondamental

Etant donnée la vitesse de la réaction d'ESIPT ($k_{ESIPT} > 10^{12}\ s^{-1}$), celle-ci ne peut s'effectuer que si le rotamère enol de départ présente une liaison hydrogène avec l'atome accepteur de proton. En particulier, les photochromes du type 2-(2'-hydroxyphényl)benzazole peuvent présenter deux rotamères, chacun stabilisé par une liaison hydrogène H---hétéroatome (Figure 13).[43, 44] Selon la constante diélectrique du solvant, l'équilibre à l'état fondamental entre les rotamères enol (effectuant l'ESIPT) et enol' (ne pouvant pas effectuer l'ESIPT) est modifié. En particulier, les solvants polaires favorisent la formation du rotamère enol' qui, une fois excité, émet avec un déplacement de Stokes normal. Il en résulte que, dans les solvants polaires, une double fluorescence est observée : l'une provenant de l'état excité cis-keto* peuplé après l'ESIPT, et l'autre due au rotamère enol'.

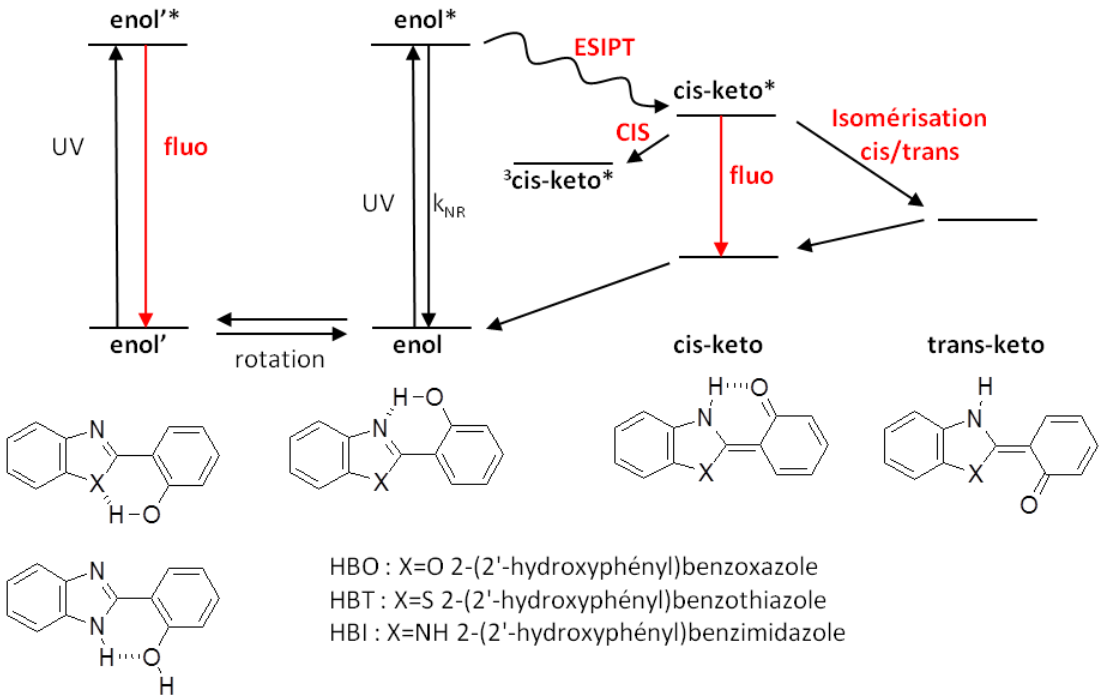


Figure 13 : Schéma illustrant le processus d'ESIPT lors de la présence de plusieurs rotamères.

c. Voies de désexcitation non radiative

D'autres voies de désexcitation sont également favorisées dans les solvants polaires. Comme montré par l'équipe d'Arai, l'état émissif cis-keto* peut se désexciter par croisement intersystème vers un état triplet ^{3}cis-keto*, non émissif.[45] Cette même équipe a également mis en évidence l'isomérisation cis/trans à l'état excité de l'isomère cis-keto* vers l'isomère trans-keto, permettant la désexcitation non radiative de l'état émissif cis-keto* (Figure 13). Cette isomérisation a également été mise en évidence par l'équipe de Nibbering par des mesures d'absorbance IR résolues en temps.[39]

Les composés dérivés des anils montrent également un comportement similaire dans les solvants polaires. En particulier, l'équipe de Sliwa a entièrement séquencé la désexcitation radiative et non radiative du salicylidène aniline (SAOH) par absorption transitoire UV-visible ultra rapide (Figure 14).[46] Après irradiation de l'isomère stable trans-enol, deux voies de désexcitation sont en compétition : la rotation autour de la liaison simple C-C, qui rompt la liaison hydrogène (formation de l'isomère twisted-enol), et l'ESIPT, qui mène à l'état émissif cis-keto*. Cet état émissif peut se désexciter par fluorescence ou effectuer une isomérisation cis/trans vers le trans-keto, non émissif.

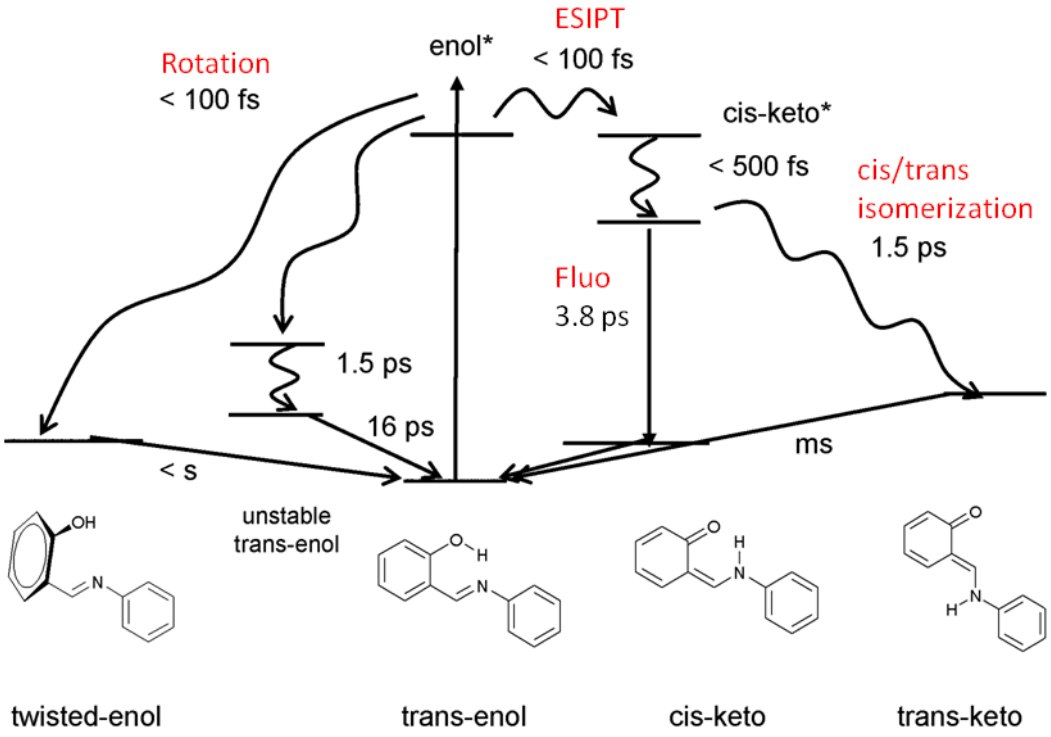


Figure 14 : Processus photo-induits après irradiation à 266 nm dans l'acétonitrile du salicylidène aniline (SAOH) trans-enol. (Reproduit d'après la ref.[46])

2.2. Influence du pH

Les photochromes à transfert de proton possèdent une fonction acide et une fonction basique : le pH joue alors un rôle majeur dans la modulation des propriétés photophysiques. L'étude du photochrome 2-(2'-hydroxyphényl)-benzimidazole (HBI) dans le méthanol et l'eau à différents pH a été menée par l'équipe de Mosquera et Rodriguez-Prieto (Figure 15).[47]

En milieu neutre, le photochrome effectue l'ESIPT après irradiation UV et présente une double fluorescence : une bande intense à large déplacement de Stokes, caractéristique de l'ESIPT, et une bande faible à déplacement de Stokes normal.

En milieu acide, le spectre d'absorption montre que l'azote du HBI à l'état fondamental est protoné. L'ESIPT ne peut alors pas avoir lieu, puisque la liaison hydrogène est rompue et que l'atome d'azote ne peut plus accueillir de proton supplémentaire. Cependant, la solution présente une bande de fluorescence à large déplacement de Stokes à la même énergie que celle observée en milieu neutre (Figure 15). Les auteurs expliquent qu'il y a déprotonation du phénol à l'état excité : il en résulte le peuplement d'un état keto*, émissif, à l'origine de la bande de fluorescence observée.

En milieu basique, le spectre d'absorption est déplacé vers le rouge et le spectre d'émission a un déplacement de Stokes normal (Figure 15). Il a été déduit que l'anion avait sa propre fluorescence et qu'il ne subissait ni transfert de proton ni déprotonation à l'état excité.

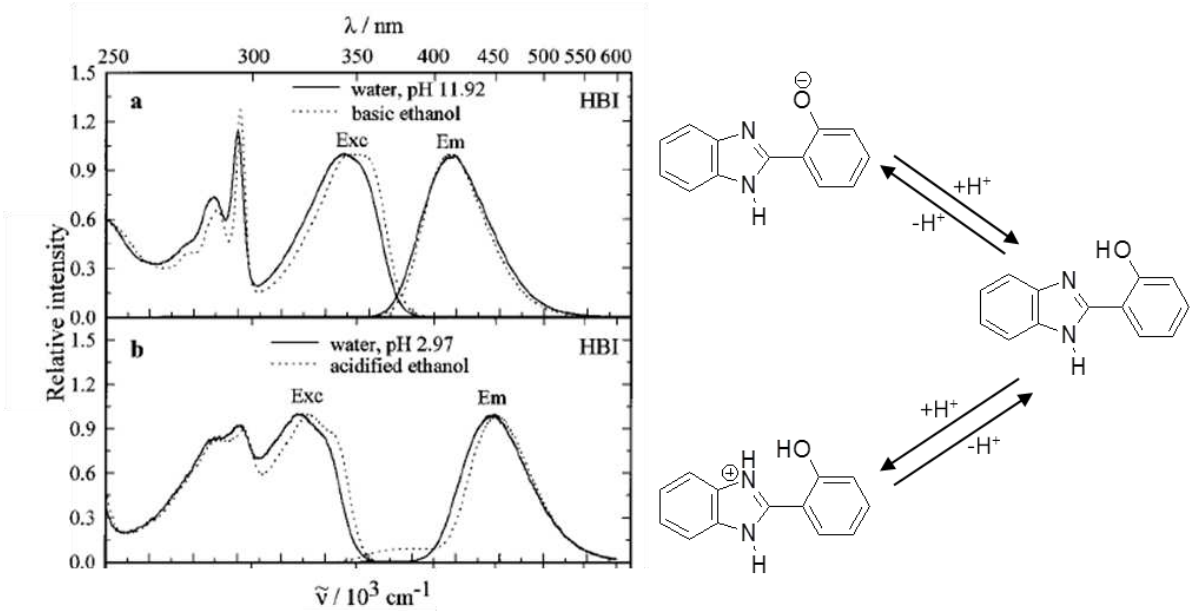


Figure 15 : Emission et excitation de HBI dans l'eau et le méthanol basique (a) et acide (b). (Reproduit d'après la ref.[47])

2.3. Transfert de proton couplé à un transfert d'électron

En substituant le photochrome à transfert de proton par des groupements attracteurs ou donneurs d'électrons, il peut être obtenu des systèmes où un transfert de charge est couplé au transfert de proton. Ce type de réaction est utilisé par les cellules vivantes pour la conversion d'énergie mais son mécanisme reste à élucider. Une revue de l'équipe de Chou rassemble les différentes avancées dans le domaine.[37] Les deux réactions s'effectuent pendant le temps de relaxation du solvant (1 à 10 ps). Selon leurs vitesses relatives, deux voies sont envisageables (Figure 16). La première fait intervenir d'abord un transfert de charge depuis l'état excité de l'isomère de départ (PE*) vers un état excité à transfert de charge (ET*) (PE*→ET*) puis le processus d'ESIPT, depuis cet état à transfert de charge vers l'état excité de l'isomère final (PCET*) (ET*→PCET*). La seconde voie, à l'inverse, est constituée d'un transfert de proton vers un état excité de type cis-keto (PT*) (PE*→PT*), suivi par un transfert d'électron PT*→PCET*.

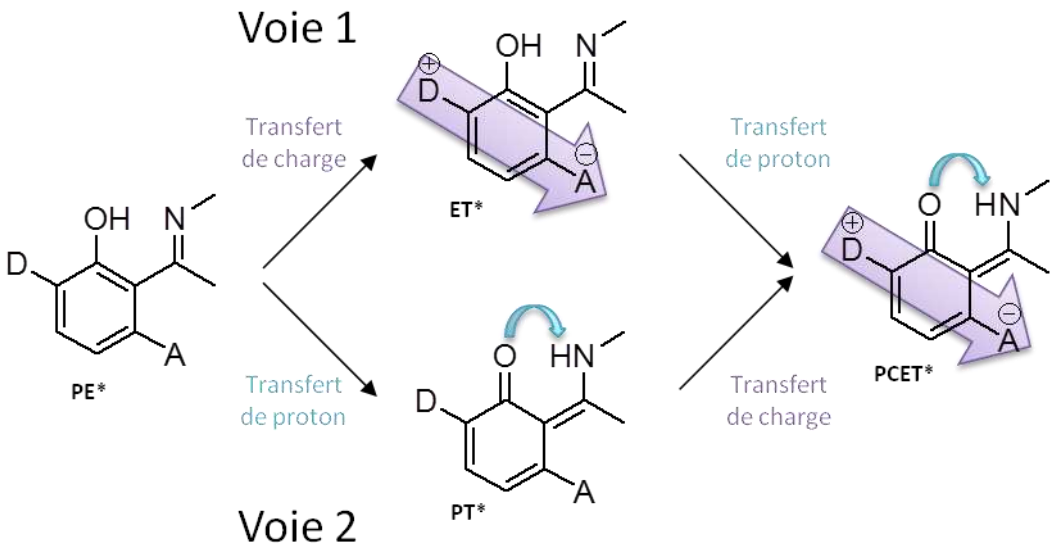


Figure 16 : Schéma illustrant les deux voies permettant d'obtenir un transfert de proton couplé à un transfert d'électron.

En particulier, des dérivés de la 3-hydroxyflavone et des bases de Schiff ont été synthétisés, pour lesquels un groupement amine alkylé joue le rôle de donneur d'électrons. L'étude de la fluorescence a montré que le transfert de proton était postérieur au transfert de charge, illustrant la voie 1.[48]

De la même manière, un dérivé du 2-(2'-hydroxyphényl)-benzoxazole (HBO) substitué par un groupement attracteur malononitrile (diCN-HBO) a été synthétisé. Alors que la fluorescence

caractéristique de l'ESIPT est en général peu solvatochrome, le diCN-HBO a montré un important solvatochromisme, trahissant le couplage entre l'ESIPT et le transfert de charge. Les mesures de florescence résolues en temps sont venues étayer la théorie selon laquelle, pour ce photochrome, l'ESIPT était plus rapide que le transfert de charge, illustrant la voie 2.[49, 50] L'équipe de Guchhait a également synthétisé un dérivé d'anil comportant un groupement donneur amine alkylé dont l'ESIPT allait jusqu'à inhiber le transfert de charge.[51, 52]

2.4. Substitutions du photochrome

Les photochromes à transfert de proton sont notamment appréciés pour leur large déplacement de Stokes, qui garantit le non recouvrement des bandes d'absorption et d'émission. Des recherches ont été menées pour élargir la gamme spectrale d'émission, notamment en substituant le photochrome de façon rationnelle par des groupements attracteurs ou donneurs d'électrons.

L'équipe de Chou a ainsi synthétisé cinq fluorophores dont les maxima d'émission s'étalent de 550 nm à 675 nm. Pour cela, un dérivé de la 10-hydroxybenzo[h]quinoline a été utilisé.[53] Le calcul des orbitales frontières par DFT (Gaussian 03 HF/6-31++G(d',p')) montre que :

- pour la forme enol, les orbitales HO et BV sont délocalisées sur toute la molécule ;
- pour la forme keto, l'orbitale HO est localisée sur le cycle portant la fonction cétone tandis que l'orbitale BV est localisée sur le cycle portant l'amine (Figure 17).

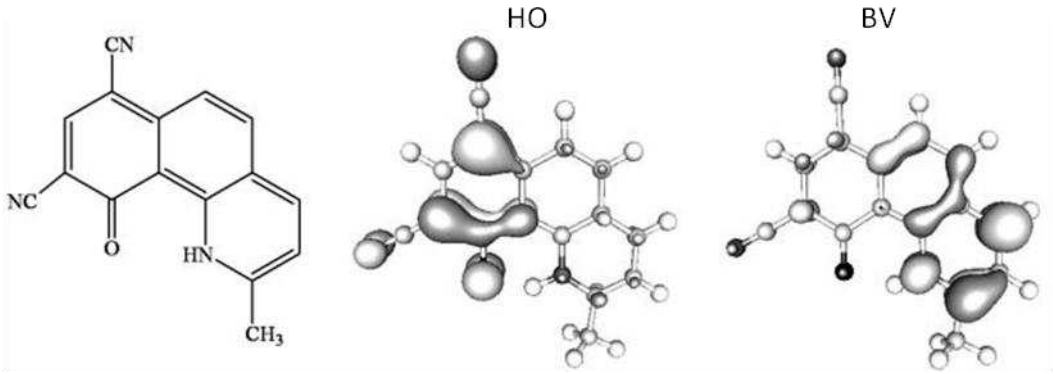


Figure 17 : Schéma illustrant les orbitales frontières de la forme keto d'un dérivé de la 10-hydroxybenzo[h]quinoline. (Reproduit d'après la ref.[53])

Sachant que les groupements donneurs déstabilisent les orbitales frontières et que les groupements accepteurs les stabilisent, la stratégie adoptée a été :

- pour déplacer la fluorescence vers le rouge, substituer le cycle portant la cétone par un groupement donneur (-OH, $-OCH_3$) afin d'augmenter l'énergie de l'orbitale HO ;
- pour déplacer la fluorescence vers le bleu, substituer le cycle portant la cétone par un groupement accepteur (-CN), afin de diminuer l'énergie de l'orbitale HO, et le cycle portant l'amine par un groupement donneur ($-CH_3$), afin d'augmenter l'énergie de l'orbitale BV.

Cette démarche rationnelle donne malheureusement des résultats mitigés puisque le rendement quantique de fluorescence décroit fortement avec la diminution du gap HO-BV de la forme keto. Seuls les trois fluorophores émettant aux plus hautes énergies ont un rendement quantique supérieur à 0,1.

L'équipe de Park a, quant à elle, travaillé sur le HBO et a également cherché une méthode rationnelle de substitution par différents groupements donneurs ou accepteurs d'électrons.[54] Sur le cycle du phénol sont ajoutés des groupements donneurs tandis que les groupements accepteurs sont sur le motif phényloxazole. Il en résulte que les groupements donneurs déplacent l'émission vers le bleu, les groupements accepteurs la déplaçant vers le rouge (Figure 18).

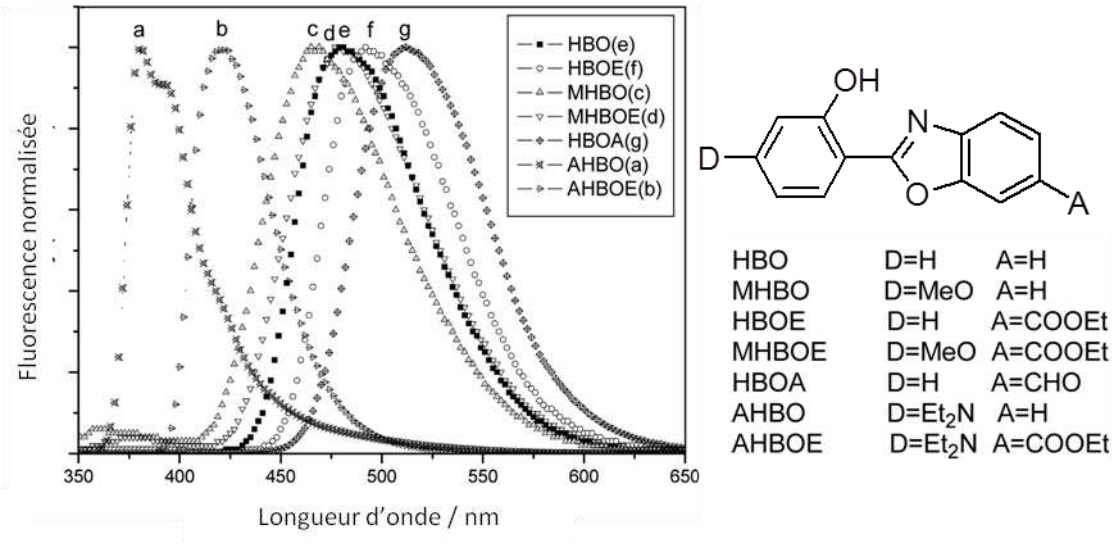


Figure 18 : Spectres montrant la modulation de la fluorescence de dérivés de HBO dans le chloroforme. (Reproduit d'après la ref.[54])

Lors du mélange de plusieurs fluorophores à transfert de proton, il n'y a presque pas de transfert d'énergie entre les fluorophores, qui serait responsable d'un quenching de la fluorescence. Cette propriété fait de ces photochromes de bons candidats pour l'émission de lumière blanche dans des matrices polymères.[55]

2.5. Fluorophores hautement fluorescents à l'état solide

A l'état solide, les règles du jeu changent et les meilleurs candidats, sélectionnés d'après leurs propriétés de fluorescence en solution, peuvent se révéler de piètres fluorophores à l'état solide. Ce phénomène est principalement dû aux interactions intermoléculaires dues à la concentration de l'échantillon.[56] En solution, les photochromes à transfert de proton ont en général un rendement quantique de fluorescence modeste, à cause des différentes voies parallèles de désexcitation présentées précédemment. Il est alors d'autant plus difficile d'obtenir de bons rendements quantiques à l'état solide, qui est pourtant un enjeu important pour l'utilisation de ces molécules dans les dispositifs optoélectroniques.[15]

a. Suppression de l'agrégation

Une première approche consiste à minimiser les interactions intermoléculaires à l'état solide, afin d'éviter le quenching de la fluorescence. Les techniques classiquement utilisées pour les fluorophores organiques consistent à fonctionnaliser les fluorophores par des groupements encombrants, à les encapsuler à l'aide de tensio-actifs ou à les disperser dans une matrice polymère.[57] Les autres voies de désexcitation specifiques au photochrome à transfert de proton (présence de plusieurs rotamères fluorescents, désexcitation de l'état émissif par isomérisation cis/trans, etc.) peuvent être minimisées en incorporant le photochrome dans un environnement rigide, supprimant ses degrés de liberté.

Pour ce faire, l'équipe de Park a synthétisé un dendrimère autour d'un cœur photochrome à transfert de proton, pour ensuite former des films minces par spin coating (Figure 19).[58] Dans le film, les unités fluorescentes sont alors bien isolées les unes des autres, grâce au dendrimère : le quenching dû aux interactions intermoléculaires est alors supprimé. De plus, lorsque la génération du dendrimère augmente, l'environnement du photochrome se rigidifie, ce qui exalte la fluorescence.

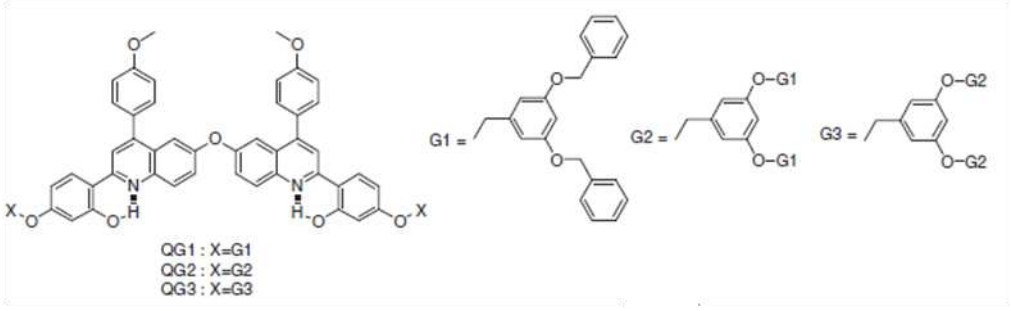


Figure 19 : Cœur photochrome à transfert de proton au centre d'un dendrimère de génération variable. (Reproduit d'après la ref.[58])

Toujours afin d'isoler les photochromes les uns des autres, l'équipe de Park et Jang a synthétisé deux dérivés de l'imidazole, HPI et HPI-Ac, fonctionnalisés par des groupements phényles (Figure 20).[59] La structure cristalline montre que les cycles phényles des positions 2 et 4 sont quasi-coplanaires avec le cycle imidazole, ce qui favorise la fluorescence. Les substituants en positions 1 et 5, quant à eux, sont perpendiculaires au plan de la molécule. Dans le cristal, les cycles phényles perpendiculaires permettent à la molécule de garder des distances suffisantes avec les molécules voisines pour empêcher l'agrégation. Cet encombrement stérique bloque également la rotation du cycle du phénol et permet au photochrome de rester plan. La suppression de la désexcitation par rotation contribue à l'augmentation du rendement quantique de fluorescence à l'état solide.

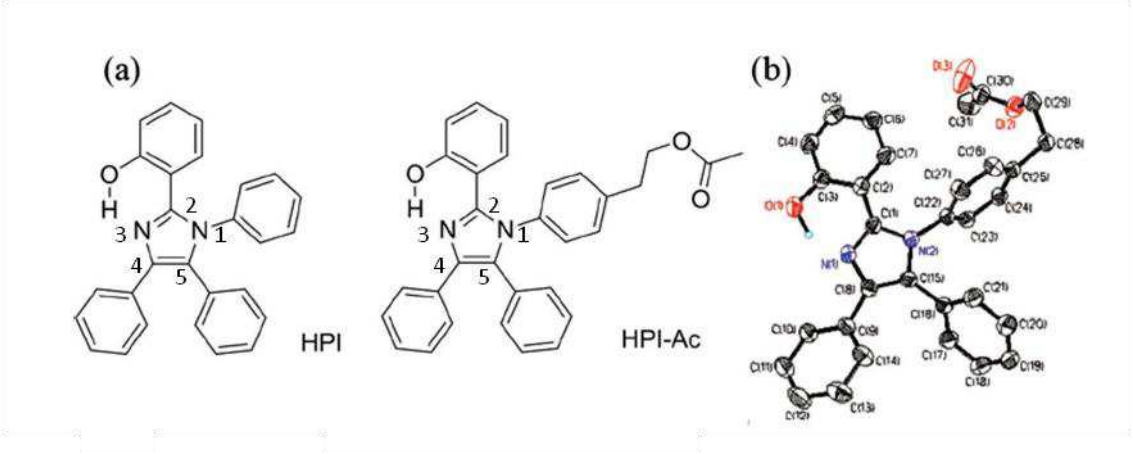


Figure 20 : (a) Structures de HPI et HPI-Ac et (b) dessin ORTEP de la structure RX obtenue à partir d'un monocristal.

b. Recherche de l'agrégation

Alors que l'approche détaillée ci-dessus consiste à isoler les photochromes les uns des autres, d'autres équipes ont exploité la propriété d'émission induite par agrégation. Ce phénomène, dont le mécanisme reste encore aujourd'hui à l'étude, est exactement le contraire du précédent. Un composé peu fluorescent en solution diluée forme, à forte concentration, des agrégats fluorescents.[57]

Par exemple, l'équipe de Li et Yang a synthétisé deux biphotochromes dérivés du HBT : le DHIA et le DHBIA (Figure 21).[60] Des nanoparticules ont été réalisées par ajout d'un mauvais solvant (eau) dans une solution de photochrome dans le THF. Les nanoparticules de DHIA sont composées d'agrégats H : les molécules sont empilées face-à-face. La fluorescence des particules est 14 fois plus importante que celle du photochrome en solution. A l'opposé, les nanoparticules de DHBIA sont composées d'agrégats J : les molécules sont empilées en quinconce à cause de la présence du groupement tert-butyle central qui empêche l'empilement face-à-face. La fluorescence des particules est 112 fois supérieure à celle du photochrome en solution.

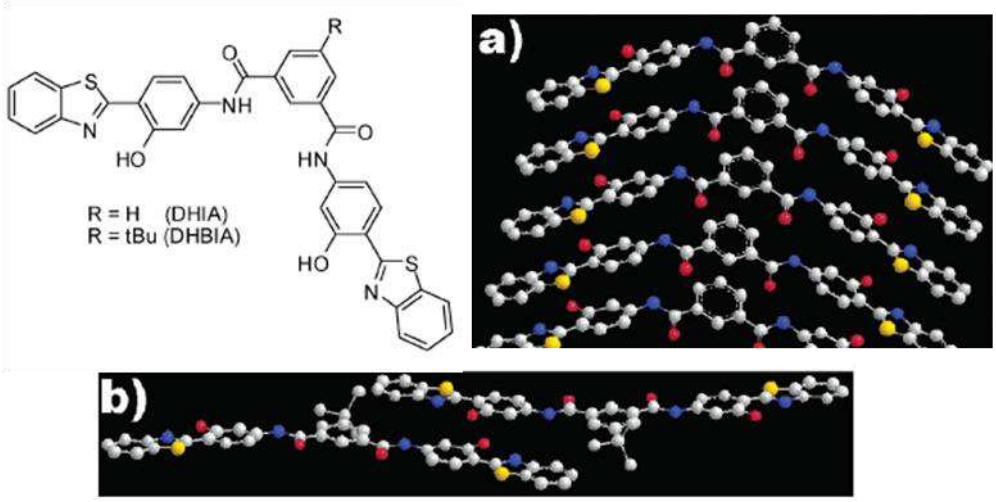


Figure 21 : Structure des molécules DHIA et DHBIA et simulations des modes d'agrégation de (a) DHIA et (b) DHBIA. (Reproduit d'après la ref.[60])

Les agrégats peuvent également être piégés dans un gel.[61] Le gel permet alors de réduire les degrés de liberté des photochromes, ce qui contribue à augmenter le rendement quantique de fluorescence.

3. Quelques applications

3.1. Capteur

La fluorescence des photochromes à transfert de proton est très sensible à son environnement. Il est en effet possible, par un stimulus externe, de moduler l'intensité de fluorescence. Ainsi ont été obtenus des capteurs de polarité, de viscosité, de pH, d'anions ou de cations.[15, 38]

a. Capteur de viscosité

L'équipe de Yushchenko a synthétisé un dérivé de la 3-hydroxyquinolone (3HQT) dont la fluorescence dépend de la viscosité du solvant.[62] Les expériences ont été menées dans des solvants protiques : des mélanges d'éthylène glycol (EG) et de glycérol (GL) dans différentes proportions. Les données de viscosité ont été extraites de la littérature. Dans tous les cas, le 3HQT présente une fluorescence double : une bande normale (enol*) et une bande caractéristique de l'ESIPT (keto*). L'intensité relative des bandes est dépendante de la viscosité. Une relation linéaire a ainsi été trouvée entre le logarithme de la viscosité et le logarithme du rapport des intensités des deux bandes d'émission (Figure 22).

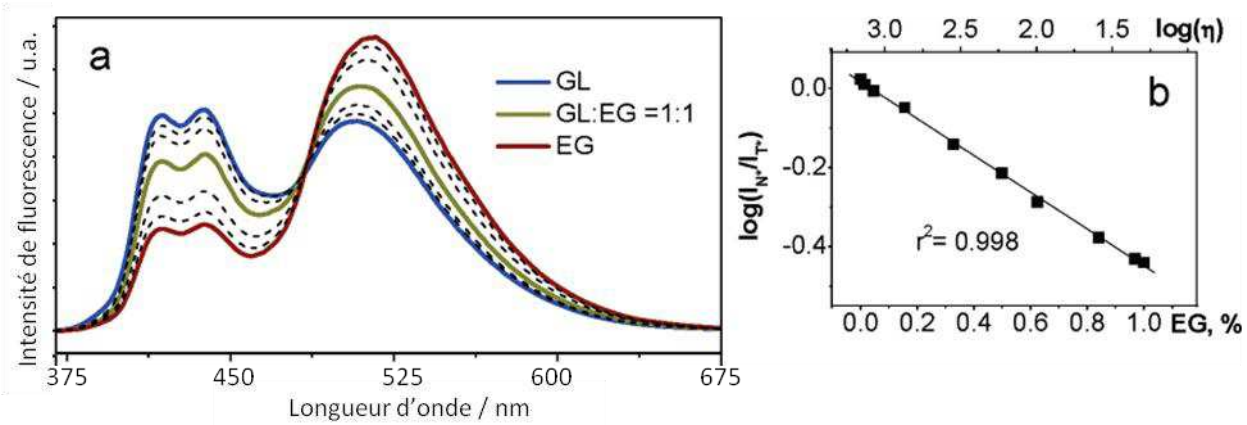


Figure 22 : (a) Spectre d'émission de 3HQT dans un mélange d'éthylène glycol (EG) et de glycérol (GL). (b) Corrélation entre les logarithmes de la viscosité (η) et du rapport des intensités des deux fluorescences. (Reproduit d'après la ref.[62])

b. Capteur de cation

Par la complexation d'un cation au niveau des atomes impliqués dans le transfert de proton, l'équipe de Kim a montré une reconnaissance sélective du cuivre(II) et du zinc(II).[63] Ces deux métaux d'intérêt biologique sont notamment impliqués dans la maladie d'Alzheimer, c'est pour cela que le dosage de ces métaux est particulièrement important. Les deux métaux inhibent le processus d'ESIPT. Pour le cuivre(II), la fluorescence du système est quenchée, tandis que l'interaction avec le zinc(II) est à l'origine d'une nouvelle bande d'émission (Figure 23). Afin de tester la sélectivité du ligand, d'autres cations ont également été testés : Na^+, K^+, Ag^+, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et Ca^{2+} ne produisent aucun affaiblissement de la fluorescence tandis que Fe^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+} induisent un faible quenching. Des capteurs similaires ont également été rendus hydrosolubles, rendant possible une utilisation en milieu physiologique.[64]

Pour des applications en bio-imagerie, il est particulièrement intéressant de produire des capteurs dit « ratiométriques », dont la fluorescence est mesurée à deux longueurs d'onde afin de calculer le rapport des intensités. Comparées aux sondes n'émettant qu'à une seule longueur d'onde, une sonde ratiométrique permet une meilleure précision en s'affranchissant des effets de l'environnement (épaisseur de l'échantillon, pH, température, efficacité de la détection, etc.) qui affectent la fluorescence, et peut servir de référence interne.[65]

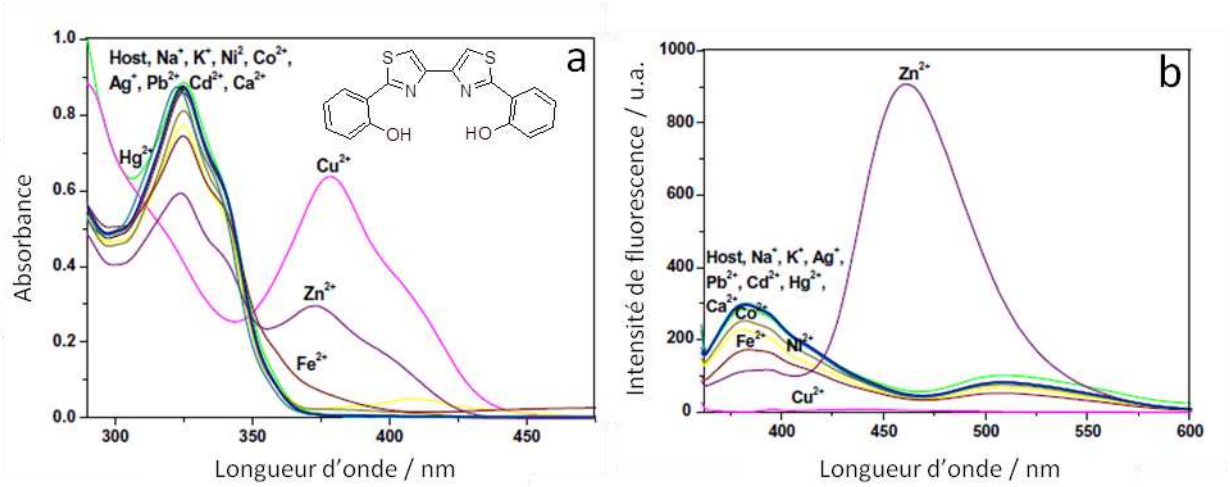


Figure 23 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du ligand (host) avec différent cations dans le DMSO aqueux (1 : 9) contenant du tampon HEPES (10 mM, pH = 7,4). (Reproduit d'après la ref. [63])

Pour la reconnaissance des ions Na^+ et K^+, l'équipe de Chou et Hon a associé un éther couronne à un photochrome à transfert de proton.[66] L'un des atomes d'oxygène de l'éther couronne a été substitué par un atome d'azote, impliqué dans l'ESIPT (Figure 24). Lors de la complexation, l'atome d'azote ne peut alors plus participer au processus d'ESIPT, ce qui entraine des changements drastiques de la fluorescence.

En théorie, le capteur **1a** a la possibilité d'effectuer l'ESIPT vers l'atome d'azote ou vers la fonction cétone. En pratique seule la fluorescence caractéristique de l'ESIPT vers l'atome d'azote est observée (λ_{em} = 585 nm). En présence de cation, cette fluorescence est quenchée mais une bande résiduelle à plus basse énergie est observée, caractéristique de l'ESIPT vers la fonction cétone (λ_{em} = 730 nm).

Le capteur **2a**, quant à lui, ne peut effectuer de transfert de proton que vers l'atome d'azote. Il montre, en l'absence de cation, une double fluorescence : une bande normale (λ_{em} = 355 nm) et l'autre caractéristique de l'ESIPT (λ_{em} = 432 nm). En présence de K^+ ou Na^+, l'intensité de la bande caractéristique de l'ESIPT diminue au profit de la bande normale, faisant de ce capteur une sonde ratiométrique de cations alcalins K^+ ou Na^+.

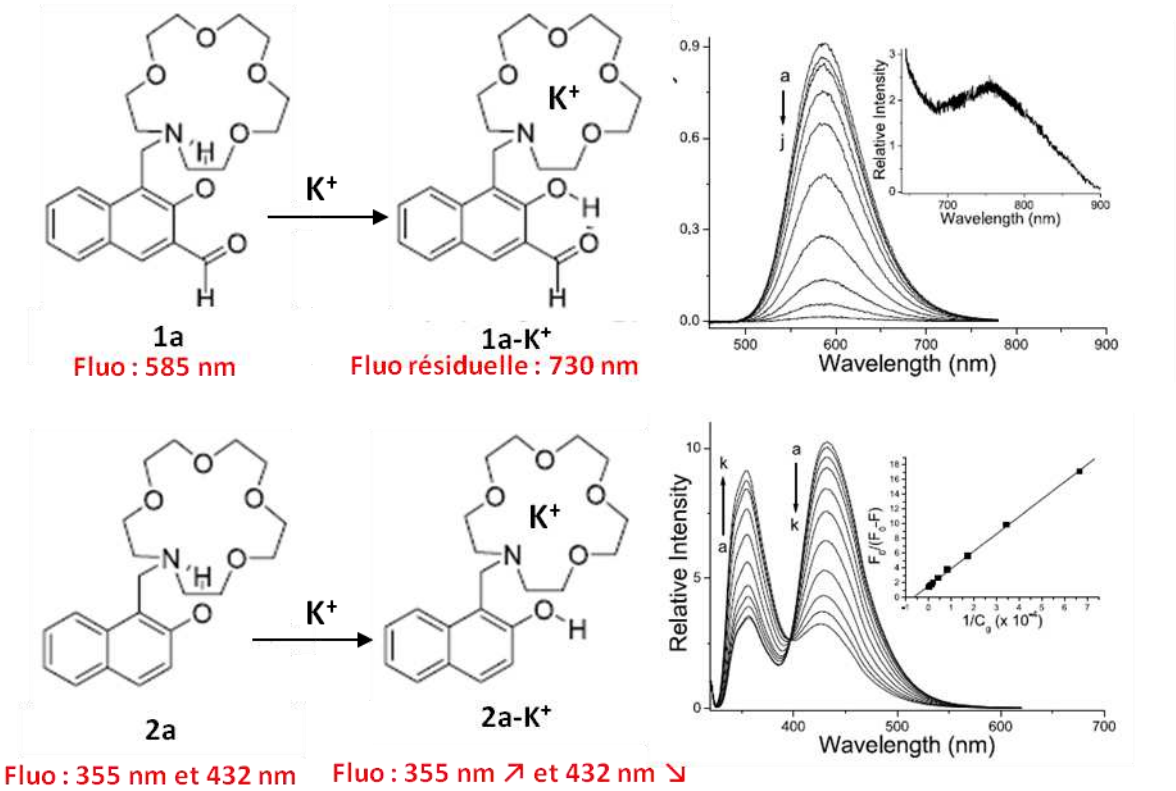


Figure 24 : Structure des différents conformères des deux capteurs de K^+ et Na^+. (Reproduit d'après la ref.[66])

Dans le même esprit, l'équipe de Kim a synthétisé une cavité complexant l'indium(III).[67] Le complexe montre un quenching de la fluorescence à 625 nm avec apparition d'une nouvelle bande d'émission à 535 nm. Le cuivre(II) montre également un quenching très efficace de la fluorescence, sans apparition d'autre émission. Ce capteur multimodal peut donc distinguer sélectivement le cuivre(II) de l'indium(III) par mesure du ratio des deux fluorescences.

c. Capteur d'anion

Les photochromes à transfert de proton sont également utilisés dans la détection d'anions. Par exemple, l'équipe de Kim a synthétisé un dérivé de l'urée pour détecter les ions acétate.[68] Cette même équipe a également synthétisé un capteur sélectif des ions fluorures, de même que l'équipe de Park (Figure 25).[69, 70] L'interaction avec les ions acétate a une stoechiométrie (1 : 1) tandis que celle avec les ions fluorures est d'ordre 1 : 2 (ligand : F^-).

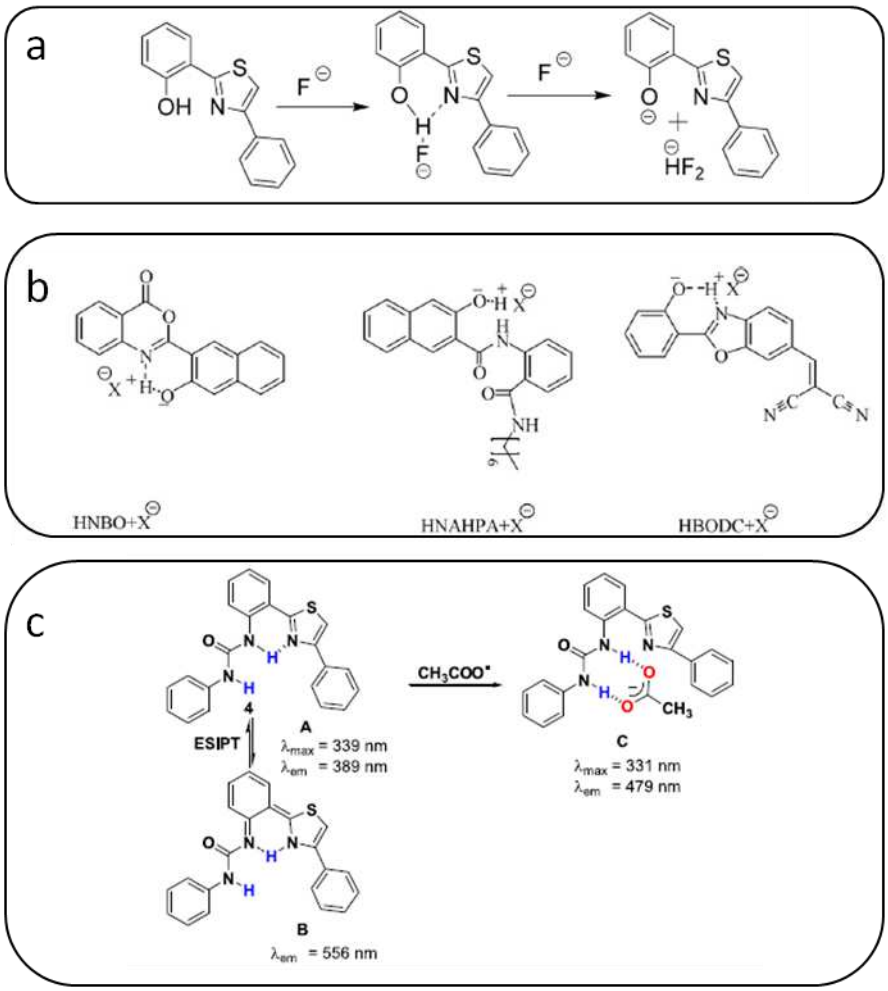


Figure 25 : Structures des différents capteurs d'anions synthétisés par les équipes de Kim (a et c) et Park (b). (Reproduit d'après les ref.[68-70])

3.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) sont des dispositifs capables de produire de la lumière à partir d'un stimulus électrique. Ces matériaux présentent des avantages indéniables, comme un meilleur rendu des couleurs et des contrastes, un plus grand angle de vision, une minceur et une souplesse accrue du support et une faible consommation électrique. Toutefois, les OLEDs ont une durée de vie encore trop faible pour être utilisées dans les téléviseurs, c'est pourquoi la recherche dans ce domaine est si prolifique, notamment en ce qui concerne les OLEDs bleues.[71]

Le principe de fonctionnement d'une OLED repose sur la luminescence d'un composé organique par injection d'électrons dans la matrice. Pour cela, une OLED a une structure de base comportant plusieurs couches superposées (Figure 26) :

- la cathode métallique (aluminium, calcium ou magnésium), libérant des électrons lors de l'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- la couche émettrice organique, contenant les unités électroluminescentes ;
- la couche conductrice organique, qui transporte les trous de l'anode et bloque les électrons de la cathode, les confinant dans la couche émettrice ;
- l'anode transparente en oxyde d'indium-étain (ITO), créant des lacunes en électron (aussi appelées trous) lors de l'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- le substrat transparent en plastique (PET) ou en verre, constituant le support de la diode.

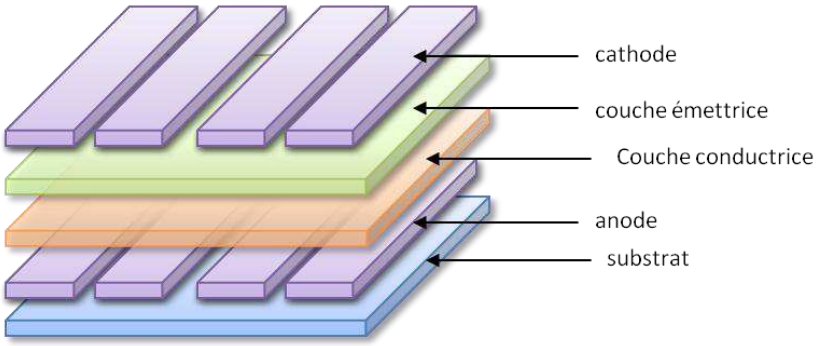


Figure 26 : Schéma des différentes couches de base constitutives d'une OLED.

Une couche transportrice d'électrons peut être ajoutée entre la cathode et la couche émettrice.

Les photochromes à transfert de proton sont des candidats prometteurs, de par leur large déplacement de Stokes qui limite la réabsorption de l'émission. Les premiers matériaux synthétisés en 1996 étaient des copolymères contenant des unités photochromes.[72] Leurs performances étaient bien modestes mais, la preuve de concept une fois établie, d'autres matériaux optimisés et performants ont vu le jour.[15]

Par exemple, l'équipe de Park a fabriqué des OLEDs à partir de films moléculaires amorphes de dérivés du HPI, connu pour son émission bleue (Figure 27).[73] Etant donné que le HPI forme des cristaux à l'état solide, il est fonctionnalisé par des groupements encombrants et pouvant transporter des charges, pour favoriser la formation de films amorphes et augmenter l'efficacité du phénomène d'électroluminescence. Deux molécules ont ainsi été sélectionnées puis incorporées dans des OLEDs : le HPI-carbazole (HPI-Cdz) et le HPI-oxadiazole (HPI-Oxd). Une luminescence autour de 460 nm a été obtenue, avec un potentiel d'allumage de 4,8 V et une luminance maximale de 1229 cd.m^{-2} à 100 mA.m^{-2}.

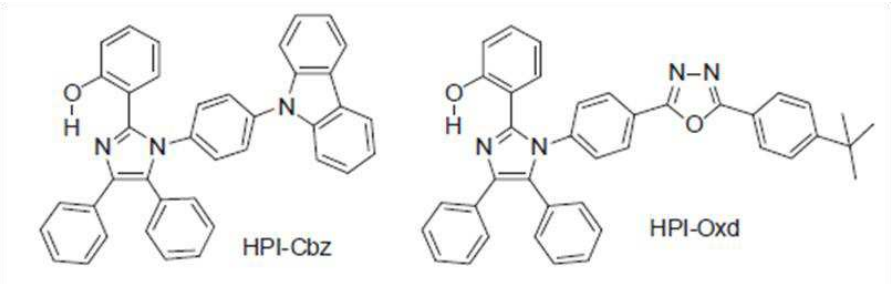


Figure 27 : Structure des dérivés du tétraphénylimidazole substitués par des groupements carbazole (HPI-Cdz) et oxadiazole (HPI-Oxd). (Reproduit d'après la ref.[73])

Cette même équipe a également travaillé à l'élaboration d'OLEDs blanches. La luminescence blanche peut être atteinte à partir du mélange de plusieurs photochromes ou à partir d'une seule molécule comprenant plusieurs unités photochromes liées de façon covalente.[55, 74]

L'optimisation des performances des OLEDs passe également par la limitation des voies de désexcitation non radiatives. En particulier, les fluorophores se retrouvent couramment dans un état triplet après l'excitation, notamment en présence de métaux lourds favorisant le croisement intersystème. Lorsque cet état triplet est émissif, un maximum d'intensité est récupéré et le dispositif est nommé PhOLED.[71]

III. La cyclisation photo-induite des diaryléthènes

Les travaux de Irie et Mohri ont révélé en 1988 la synthèse et l'étude de diaryléthènes pouvant effectuer de façon réversible une cyclisation photo-induite concertée à six électrons π.[75] Cette nouvelle classe de photochrome de type P s'est ensuite rapidement imposée comme incontournable.[32]

1. Historique

Comme leur nom l'indique, les diaryléthènes sont constitués d'une double liaison C=C comprenant deux substituants aryles : le stilbène apparait alors comme le diaryléthène le plus trivial (Figure 28). Sous irradiation UV, il se transforme bien en dihydrophénanthrène puis :

- il revient spontanément sous sa forme initiale dans le noir sous atmosphère inerte ;
- il se transforme de façon irréversible en phénantrène par déshydrogénation à l'air libre.

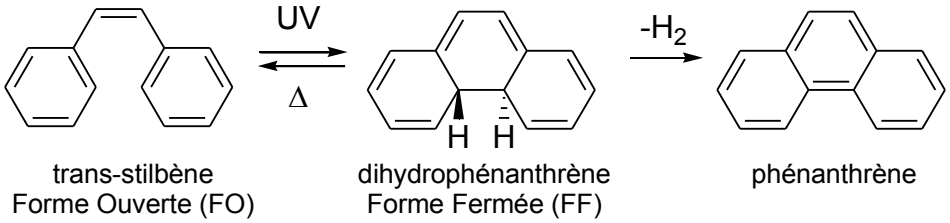


Figure 28 : Schéma de la réaction de photocyclisation et d'oxydation du stilbène.

L'obtention d'un diaryléthène réversible passe par plusieurs étapes :

- substituer les atomes de carbone réactifs pour prévenir l'oxydation ;
- bloquer la double liaison centrale en conformation cis pour prévenir l'isomérisation cis/trans ;
- remplacer les groupements phényles par des groupements hétéroaryles pour augmenter la stabilité de la forme fermée.

2. Optimisation des propriétés photochimiques et photophysiques

2.1. Stabilité thermique de la forme fermée

La clé du développement des diaryléthènes a été la synthèse de photochromes thermiquement stables et réversibles. Comme expliqué précédemment, la substitution des atomes de carbone réactifs est indispensable pour prévenir l'oxydation. En général, les groupements utilisés sont les groupements méthyles, éthyles, méthoxy ou éthoxy. Selon les propriétés souhaitées, ces substituants peuvent être modifiés, mais ils ne sont pas sans effet sur la stabilité de la forme fermée.[76]

Le deuxième élément indispensable à prendre en compte dans l'ingénierie de ces photochromes est le remplacement des cycles phényles par des groupements hétéroaryles.[77] En effet, l'isomérisation de la forme ouverte en forme fermée a pour effet de supprimer l'aromaticité des groupements latéraux. Lorsque l'énergie de stabilisation aromatique de ces groupements est trop importante, la forme fermée est très déstabilisée par rapport à la forme ouverte et la barrière d'activation de la réaction thermique d'ouverture de cycle est réduite. Il en résulte un temps de demi-vie moindre de la forme fermée (Tableau 1).

Tableau 1 : Energie de stabilisation aromatique des groupements aryle et temps de demi-vie des photochromes correspondant. (Reproduit d'après la ref.[77])

Groupement	Energie de stabilisation aromatique [kcal.mol^{-1}]	Photochrome correspondant	Temps de demi-vie de la FF, $t_{1/2}$
Phényle	27,7	1,2-diphényléthène	1,5 min[a]
Pyrrolyle	13,8	1,2-di(3-pyrrolyl)éthène	32 min[b]
Furyle	9,1	1,2- di(3-furyl)éthène	> 12 h[c]

[a-c]Temps de demi-vie des formes fermées du (a) 2,3-dimésityl-2-butène à 20°C, (b) 2,3-bis(5-cyano-2-méthyl-3-pyrrolyl)-2-butène à 20°C et (c) 2,3-bis(2,5-diméthyl-3-furyl)-2-butène à 80°C.

Un autre facteur à prendre en compte est la nature des substituants autour des cycles aryle.[78] Les substituants attracteurs d'électrons, par exemple, affaiblissent la simple liaison entre les deux atomes de carbone réactifs. Les temps de demi-vie des formes fermées correspondantes peuvent alors chuter drastiquement, bien que les hétérocycles utilisés aient une faible énergie de stabilisation aromatique. L'équipe de Lehn a mesuré un temps de demi-vie de 247 min pour un diaryléthène ayant des substituants méthylpyridinium, à 60°C dans l'acétonitrile, alors que son homologue substitué par les groupements pyridine est stable dans le benzène (Figure 29).

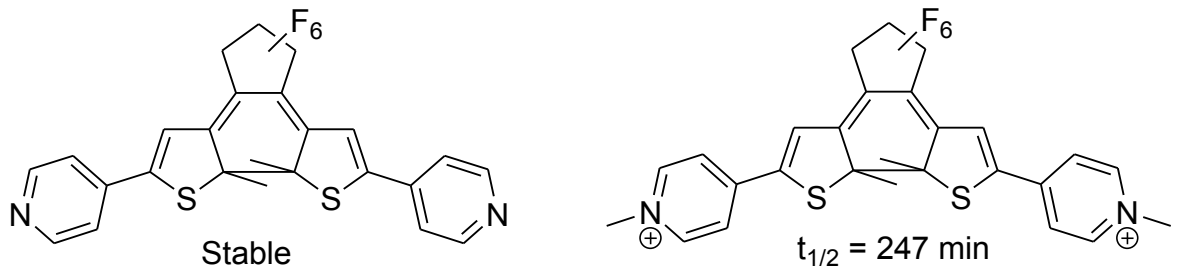


Figure 29 : Diaryléthènes substitués par des groupements pyridine et méthylpyridinium. (Reproduit d'après la ref.[78])

2.2. Rendement quantique

Les diaryléthènes effectuent une réaction d'électrocyclisation à six électrons π selon un mécanisme conrotatoire lorsque la réaction est photo-induite (Figure 9). En solution, la rotation autour des liaisons simples du motif hexatriène est libre. Deux conformations stabilisées peuvent être identifiées (Figure 30) :

- la conformation parallèle, possédant un plan de symétrie et ayant les deux groupements aryles en symétrie miroir ;
- la conformation antiparallèle, possédant un axe de symétrie C2 et ayant les deux groupements aryles de part et d'autre du plan de la double liaison centrale.

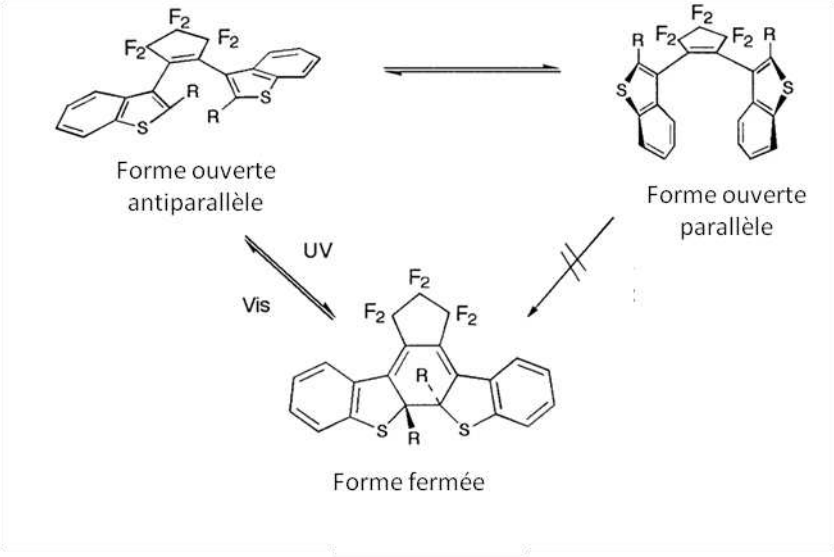


Figure 30 : Conformations parallèle et antiparallèle d'un diaryléthène. (Reproduit d'après la ref.[79])

Le mécanisme conrotatoire ne pouvant s'effectuer qu'à partir de la conformation antiparallèle du photochrome, le rendement quantique mesuré en solution est tributaire de la distribution en conformation. Lorsque les atomes de carbone réactifs sont substitués par des groupements peu encombrants, la proportion de chaque conformère est proche de 50%, limitant le rendement quantique à une valeur maximale de 0,5. Diverses approches peuvent alors être envisagées pour favoriser la conformation antiparallèle par rapport à la parallèle.

Une première solution est de substituer les atomes de carbone réactifs par des groupements encombrants – isopropyle, par exemple – favorisant le conformère antiparallèle. Le rendement quantique peut être amené à dépasser la barrière des 0,5, jusqu'à atteindre une valeur de 0,52, pour un pourcentage de forme antiparallèle de 94%.[79]

Une seconde approche, donnant de meilleurs résultats, consiste à stabiliser la conformation antiparallèle grâce à une ou plusieurs liaisons hydrogène entre le cycle central et les groupements latéraux. L'équipe de Kawai a notamment utilisé un cycle azaindole afin de créer une liaison hydrogène avec les atomes d'azote des groupements thiazole latéraux, confirmée par diffraction des RX (Figure 31).[80] Par rapport au photochrome sans liaison hydrogène, dans lequel des cycles thiophène remplacent les cycles thiazole, le rendement quantique de cyclisation passe de 0,45 à 0,90. La forme fermée, stabilisée par la liaison hydrogène, voit également sa stabilité augmenter. Par contre, le rendement quantique d'ouverture de cycle chute d'un facteur 10. Cette approche a également été utilisée par les équipes de Zhu, Tian et Nakatani *via* un groupement benzothiadiazole formant une liaison hydrogène, ou un groupement benzobisthiadiazole formant deux liaisons hydrogène.[81, 82] Un rendement quantique de fermeture de cycle de près de 1 a été récemment obtenu par l'équipe de Kawai.[83]

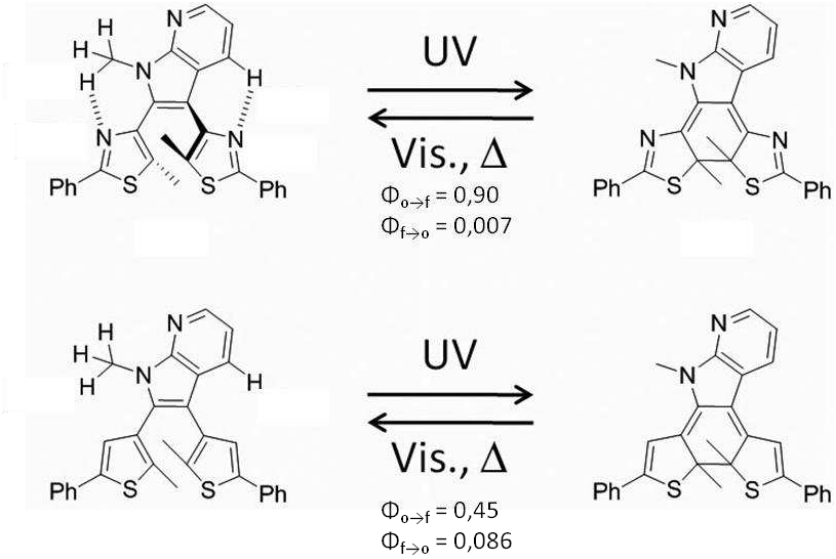


Figure 31 : Schéma illustrant l'utilisation de la liaison hydrogène pour bloquer les diaryléthènes en conformation antiparallèle. (Reproduit d'après la ref.[84])

Un rare exemple de l'utilisation de la complexation pour l'exaltation du rendement quantique est donné par l'équipe de Tian.[85] Les résultats publiés restent préliminaires mais très prometteurs, puisque le rendement quantique est multiplié par 2,5 après l'ajout de cinq équivalents de zinc(II) dans le THF (Figure 32). L'interaction avec le zinc(II) aurait pour effet d'augmenter de la proportion de forme antiparallèle dans la solution, de rapprocher les atomes de carbone réactifs et de modifier la densité électronique du photochrome.

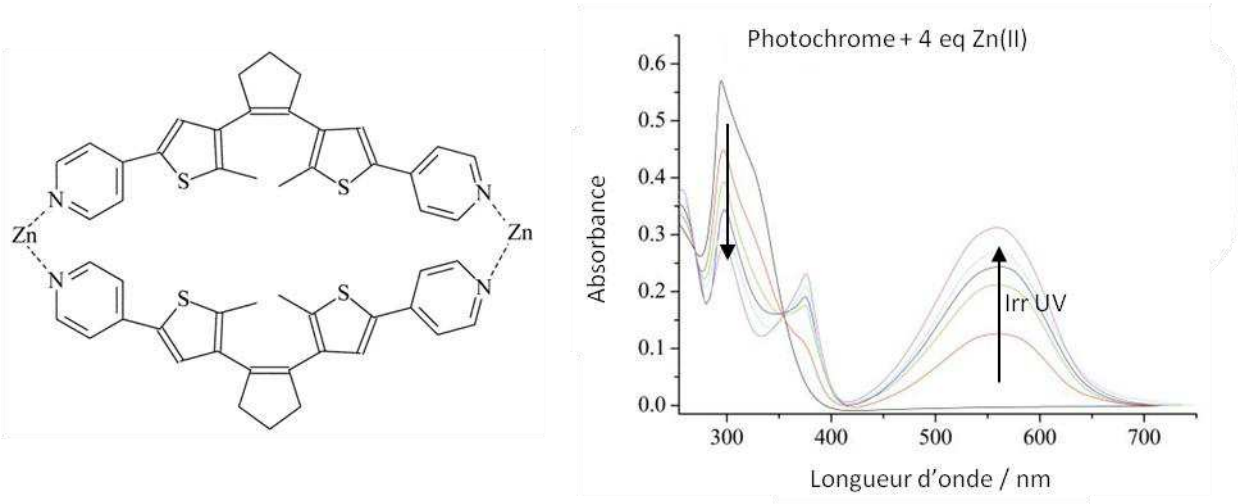


Figure 32 : Complexe de zinc(II) augmentant le rendement quantique de cyclisation du photochrome. (Reproduit d'après la ref.[85])

Le rendement quantique d'ouverture de cycle, quant à lui, est sensible à la nature des substituants. Les groupements donneurs d'électrons – méthoxy ou amine, par exemple – situés aux extrémités latérales du photochrome ont tendance à faire diminuer le rendement quantique.[86] Lorsque des groupements méthoxy donneurs d'électrons sont introduits sur les atomes de carbone réactifs, le rendement quantique de cyclisation peut être divisé par cent ;[87] à l'inverse, les groupements cyano attracteurs d'électrons peuvent augmenter le rendement quantique de façon substantielle.[88]

2.3. Fluorescence

Une des propriétés très exploitée des diaryléthènes est la modulation de la fluorescence entre la forme fermée et la forme ouverte. La fluorescence est en effet un moyen de lecture très utilisé pour les capteurs ou le stockage d'information, du fait de sa sensibilité et de son caractère potentiellement quasi-non destructif (en pratique), pour des systèmes bien choisis. De nombreux travaux ont été réalisés sur le sujet, nous ne montrerons que quelques exemples à titre d'illustration.[89]

Trois types d'édifices photochrome-fluorophore peuvent être envisagés (Figure 33) :

- **Type 1** : le photochrome est lui-même fluorescent et il ne peut pas être identifié de groupement photochrome distinct d'un groupement fluorescent ;
- **Type 2** : un fluorophore est lié de façon covalente à un photochrome, formant ainsi des diades, et des transferts d'électrons ou d'énergie intramoléculaires peuvent être observés entre les unités fluorescentes et photochromes ;
- **Type 3** : un fluorophore et un photochrome sont liés de façon non covalente et des transferts d'énergie intermoléculaires peuvent être observés entre les molécules fluorescentes et photochromes.

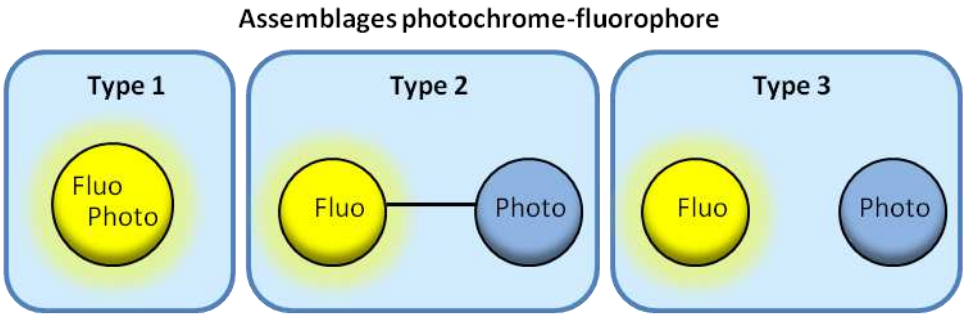


Figure 33 : Les trois types d'édifices photochrome-fluorophore. (Reproduit d'après la ref.[90])

Enfin, la fluorescence d'un système, et plus généralement ses propriétés optiques, peuvent également être modulées par l'interaction avec un métal.[89, 91, 92]

a. Type 1 : photochrome intrinsèquement fluorescent

Les photochromes possèdent un certain nombre de propriétés qui peuvent être commutées par irradiation lumineuse, comme le potentiel redox, l'indice de réfraction, etc. La fluorescence fait partie de ces propriétés : l'un des isomères (ouvert ou fermé) peut être fluorescent sans que le second le soit, car les états excités des formes ouvertes et fermées sont modifiés par la réaction photochrome. Dans la grande majorité des cas, la forme ouverte est fluorescente tandis que la forme fermée ne l'est pas.[93, 94]

Cependant, plusieurs équipes ont synthétisé des diaryléthènes dont la forme fermée était fluorescente (Figure 34).[95-97] L'équipe de Irie a notamment publié une famille de diaryléthènes dont les formes fermées avaient des rendements quantiques de fluorescence de près de 0,9 et étaient stables thermiquement (pas de changement notable après 100 h de stockage dans le noir à 80°C). La contrepartie est que les rendements quantiques d'ouverture de cycle étaient très faibles (≈ 10^{-4}-10^{-5}).

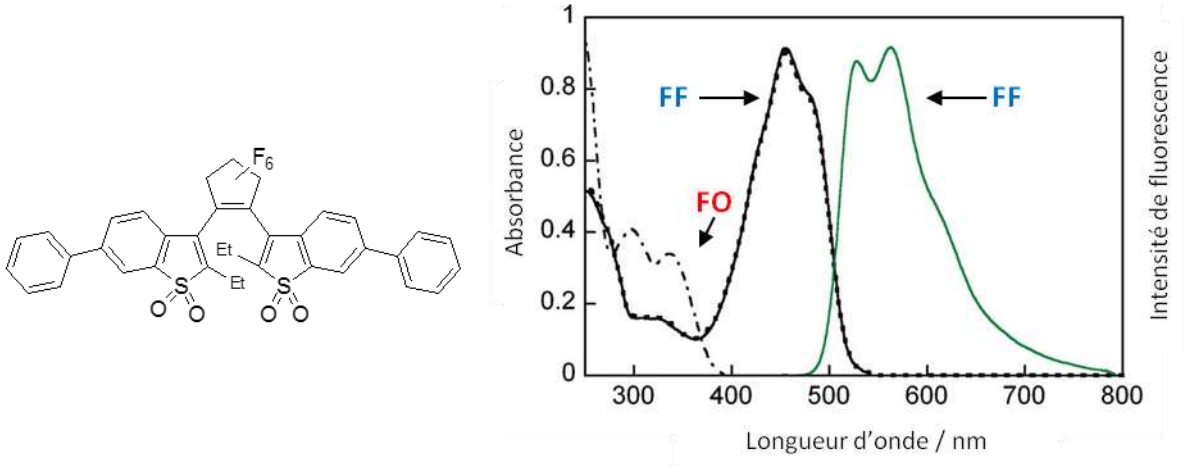


Figure 34 : Structure, absorbance et fluorescence dans le 1,4-dioxane (λ_{exc} = 488 nm) d'un diaryléthène dont la forme fermée est hautement fluorescente. (Reproduit d'après la ref.[97])

Certains photochromes ont également leurs deux formes fluoresçant à des énergies différentes. La fermeture du photochrome peut alors déplacer la fluorescence vers le rouge, jusqu'à près de 700 nm.[84]

b. Type 2 : diade photochrome-fluorophore

L'unité photochrome et l'unité fluorescente sont liées de façon covalente par un espaceur conjugué ou non. L'état émissif est alors localisé sur le fluorophore (S_1 Fluo) tandis que l'état excité à l'origine de la réaction photochrome est localisé sur le cœur photochrome (S_1 Photo). Ces deux états étant distincts, un transfert d'énergie peut être envisagé depuis l'état émissif S_1 Fluo vers l'état S_1 Photo, quenchant ainsi la fluorescence de l'ensemble (Figure 35). Un grand nombre de systèmes sont construits sur ce principe.[98-101] La fluorescence peut également être quenchée par transfert d'électron, mais ce phénomène ne sera pas développé dans ce manuscrit.

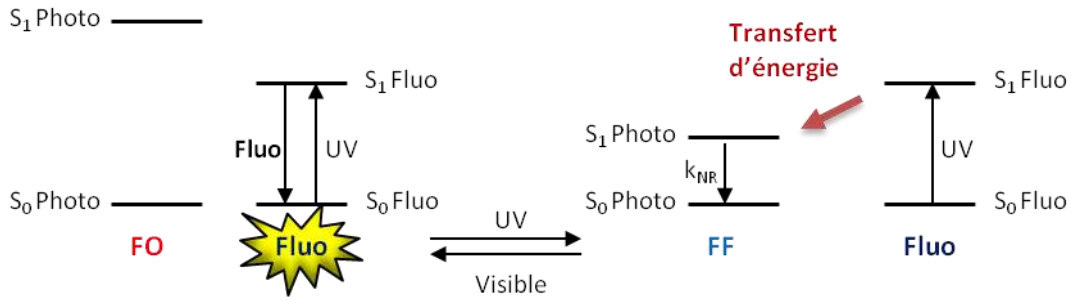


Figure 35 : Schéma illustrant le quenching de la fluorescence par transfert d'énergie du fluorophore vers le photochrome forme fermée (FF).

L'équipe de Necker a relié, *via* une triple liaison C-C, un diaryléthène à deux unités BODIPY, fluorophores connus pour leurs bons rendements quantiques de fluorescence (Figure 36).[99] La forme ouverte fluoresce (Φ_f = 0,27) tandis que la forme fermée quenche la fluorescence des unités BODIPY, menant à un rendement quantique de 0,02.

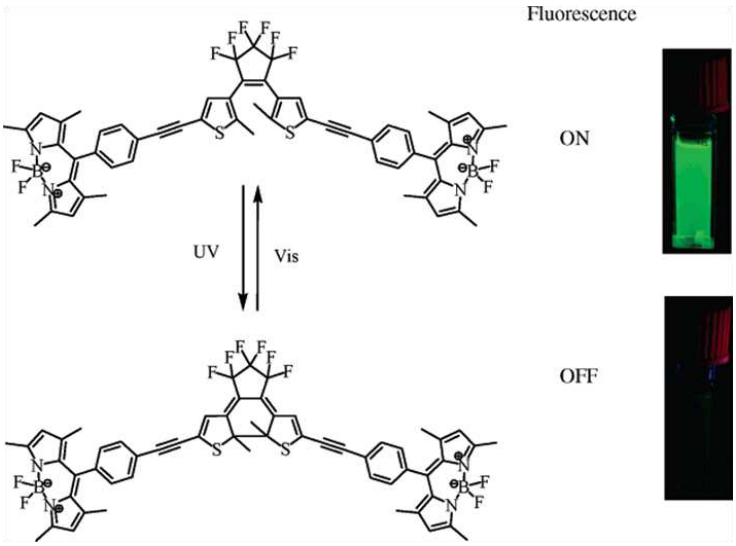


Figure 36 : Modulation de la fluorescence d'un photochrome relié à des unités BODIPY. (Reproduit d'après la ref.[99])

L'équipe de Métivier et Nakatani a étudié la fluorescence d'un diaryléthène relié par un motif triazole à un fluorophore.[100] Plusieurs transferts d'énergie de type FRET entre le photochrome et le fluorophore ont été mis en lumière, la forme ouverte du photochrome montrant également une fluorescence intrinsèque. La forme ouverte peut alors servir d'antenne, à savoir que son excitation conduit à un transfert d'énergie vers le fluorophore, menant à l'observation de la fluorescence. La forme fermée du photochrome, quant à elle, n'est pas fluorescente et est responsable du quenching de la fluorescence lorsque le fluorophore est excité (Figure 37).

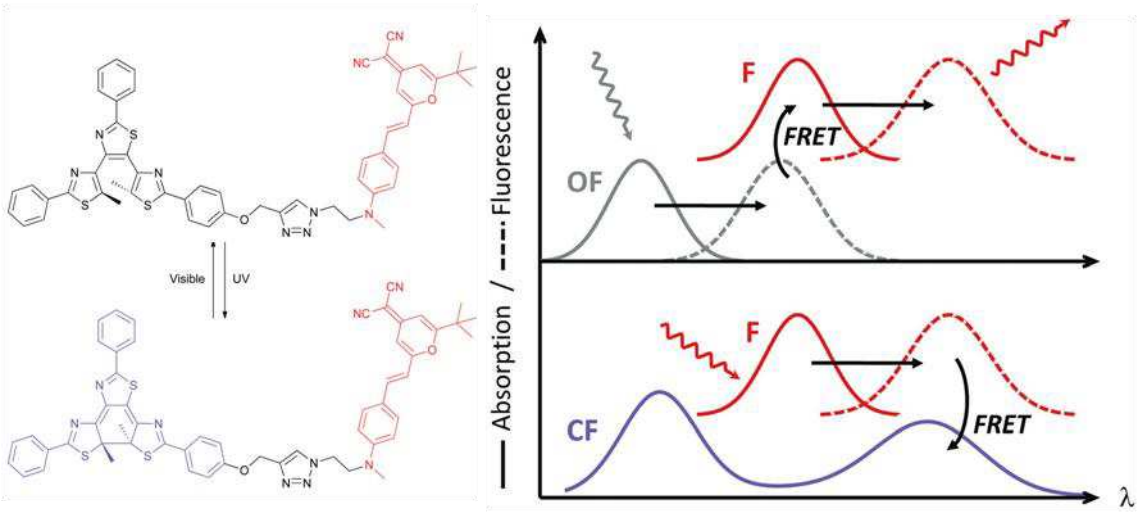


Figure 37 : Structure du photochrome fluorescent et schéma des transferts d'énergie : effet d'antenne de la forme ouverte (haut) et quenching de la fluorescence par la forme fermée (bas). (Reproduit d'après la ref.[100])

c. Type 3 : photochrome et fluorophore liés de façon non covalente

Lorsque le fluorophore et le photochrome ne sont pas liés de façon covalente, des transferts d'énergie intermoléculaires peuvent tout de même avoir lieu, à condition que les deux molécules soient suffisamment proches. Les fluorophores les plus utilisés sont les Bodipy,[102, 103] coumarine[102] et fluorène.[104] Une technique permettant de garder le fluorophore et le photochrome à une distance réduite consiste à les incorporer au sein de matrices polymères.[103, 105]

d. Utilisation des métaux pour la commutation optique

Les photochromes organiques, et les diaryléthènes en particulier, peuvent comporter dans leur structure des atomes coordinants, faisant d'eux des ligands pour la complexation. Il n'est pas aisé d'obtenir des complexes photochromes et la présence d'un centre métallique a bien souvent tendance à entraver la réaction photochrome, voire à la supprimer totalement. Parmi les propriétés optiques des complexes qui peuvent être modulées par le photochromisme se trouvent la luminescence et les propriétés optiques non-linéaires.[89, 91, 92] Les métaux les plus utilisés sont les terres rares (Eu(III)),[106, 107] les métaux de transition de la quatrième période (Zn(II), Cu(II))[108-111] ou des cinquième et sixième périodes (Ir(III), Ru(II), Os(II), Re(I), Pt(II), Au(II)).[112-120]

2.4. Chiralité

Lors de la cyclisation des diaryléthènes, les deux atomes de carbone réactifs deviennent des atomes de carbone quaternaires, induisant une chiralité (atomes notés « * » sur la Figure 38). Sur les quatre isomères envisageables, seul le couple d'énantiomères (S, S) et (R, R) est observé, dû au mécanisme conrotatoire de la cyclisation photo-induite. En symétrie C_2, la forme ouverte forme une hélice chirale qui définit la chiralité du produit de cyclisation. Ainsi, les hélices Λ deviennent les formes fermées (S, S) et les hélices Δ les formes fermées (R, R) (Figure 38). En milieu non chiral, seul le mélange racémique est obtenu.[121]

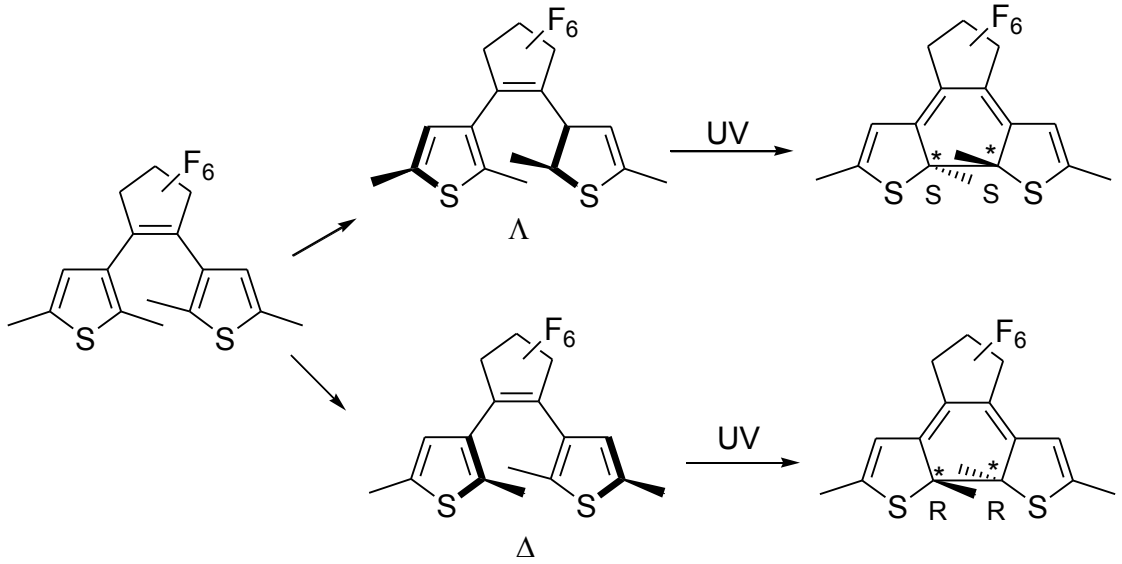


Figure 38 : Chiralité des diaryléthènes.

La première approche permettant de former sélectivement l'un des deux énantiomères consiste à séparer préalablement les deux hélices. Pour cela, l'échange entre les hélices Λ et Δ doit être entravé. Les équipes de Feringa et Takeshita ont synthétisés deux diaryléthènes répondant à ces critères, l'un possédant un cycle central phénanthrène (DAE-Phen) et l'autre ayant ses deux hétérocycles latéraux reliés par un macrocycle (DAE-Macro) (Figure 39).[122, 123] Par HPLC chirale, les conformères antiparallèles Λ et antiparallèles Δ ont été séparés et la réaction de cyclisation a été effectuée sur chacun des deux conformères Λ et Δ, conduisant à la formation de chacun des deux énantiomères.

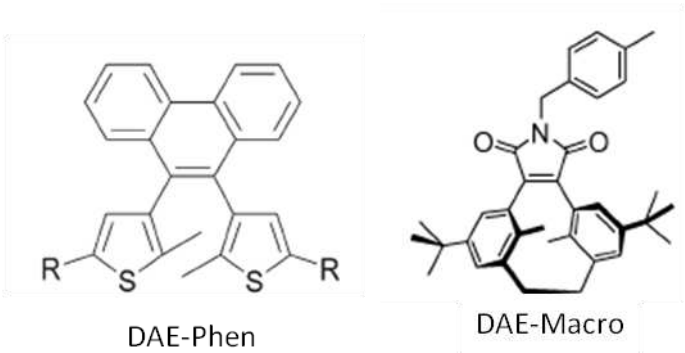


Figure 39 : Deux exemples de photochromes dont les isomères antiparallèles hélicoïdaux peuvent être séparés.

La seconde approche consiste à introduire un deuxième centre chiral proche du motif hexatriène (noté « * » sur la Figure 40). Par répulsion stérique et/ou électronique, l'une des deux hélices se formera préférentiellement, conduisant à un excès de l'un des deux diastéréoisomères. L'équipe de Yokoyama a synthétisé un diaryléthène comportant deux groupements encombrants chiraux sur les atomes de carbone réactifs (Figure 40).[124] De très bons excès diastéréomériques ont été obtenus à température ambiante (98%) et à basse température (100%) dans l'acétate d'éthyle.

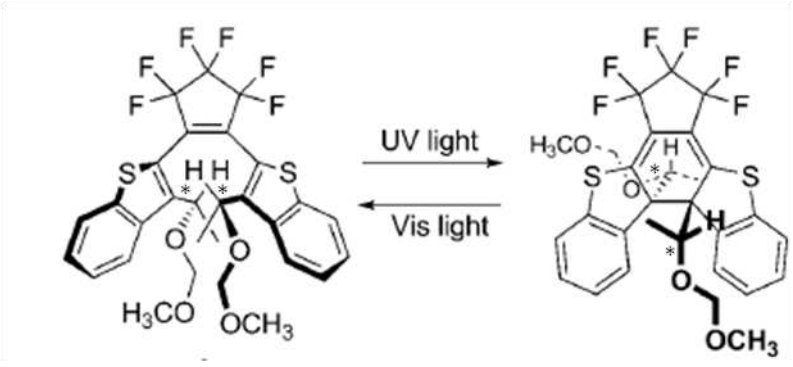


Figure 40 : Exemple de diaryléthène chiral conduisant à de très bon excès diastéréomériques après cyclisation. (Reproduit d'après la ref.[124])

Enfin, la complexation d'un photochrome chiral avec le cuivre(I) permet d'obtenir sélectivement l'une des deux hélices (Figure 41).[125] Sans métal, la cyclisation n'est pas diastéréosélective, mais elle le devient après ajout de triflate de cuivre(I). La forme fermée (S, S) complexée se préforme en hélice Λ pour former sélectivement la forme fermée (S, S)-(S, S) sous irradiation.

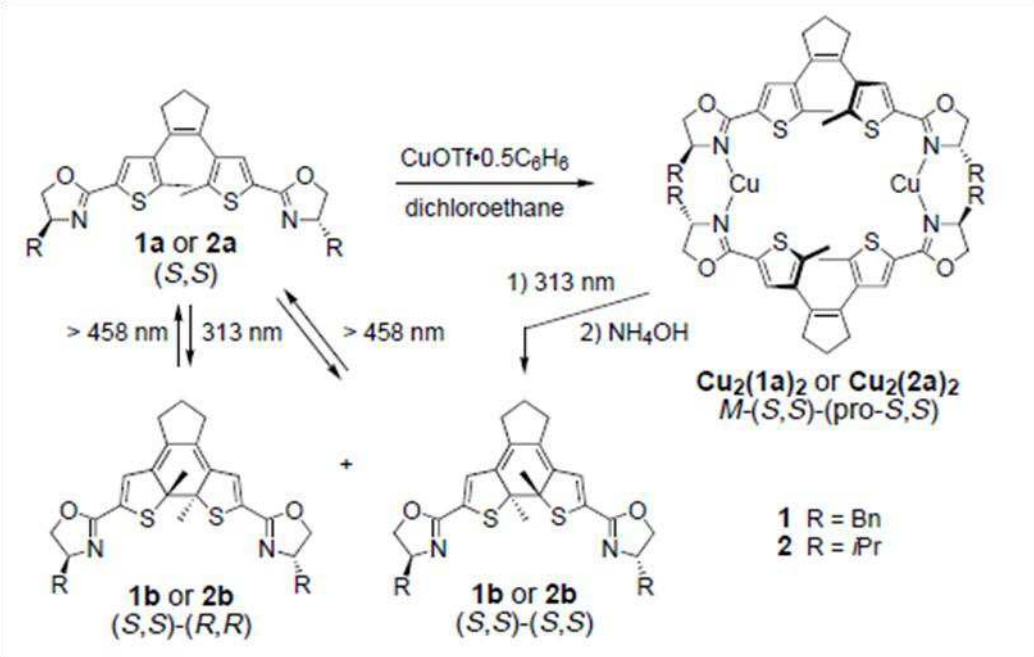


Figure 41 : Schéma illustrant la diastéréosélectivité de la réaction de cyclisation induite par la complexation d'un photochrome chiral. (Reproduit d'après la ref.[125])

2.5. Photophysique

La réaction de cyclisation s'effectue en général par irradiation dans l'UV, de façon à peupler le premier état excité S_1. De la même manière, la réaction d'ouverture de cycle fait suite à l'irradiation de la forme fermée dans le visible – transition HO-BV. Cependant, il a été montré que le rendement quantique de fermeture et d'ouverture de cycle pouvait être exalté par le peuplement d'états excités supérieurs S_n, en utilisant une irradiation laser picoseconde permettant l'absorption à deux photons.[126, 127] Ce phénomène pourrait être utilisé pour des dispositifs de stockage d'information utilisant une lecture par irradiation à un photon et une écriture à deux photons.

D'après les règles de Woodward-Hoffmann (Figure 9), la cyclisation d'un diaryléthène s'effectue uniquement à partir de la conformation antiparallèle.[32] En effet, les deux conformères (parallèle et antiparallèle), détectables par spectroscopie RMN, s'échangent à l'état fondamental selon un temps au-delà de la µs, bien plus long que le temps nécessaire à la cyclisation.[79] En 2002, l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire de la réaction de cyclisation de l'anhydride 2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)maléique (TMTMA) dans des solvants apolaires de viscosité variable a montré que la formation de la forme fermée s'effectuait selon une cinétique bi-exponentielle.[128] Le temps court (< ps) correspond à la formation de la forme fermée à partir de la conformation antiparallèle. Le temps long (≈ 300-600 ps) augmente lorsque la viscosité du solvant augmente, et le rendement quantique de cyclisation diminue. Cela suggère qu'une voie de cyclisation proviendrait d'un état twisté, et qu'elle serait entravée par la viscosité du solvant ralentissant les réarrangements structuraux nécessaires à la cyclisation.

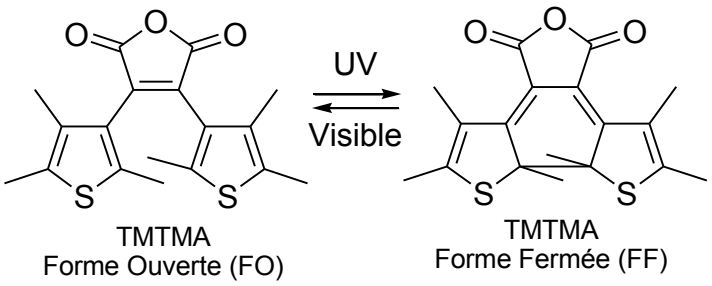


Figure 42 : Structure de l'anhydride 2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)maléique (TMTMA).

En 2011, l'équipe de Irie et Miyasaka a mis en lumière le processus de cyclisation du 1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène (BT) dans les solvants apolaires (alcanes) par des mesures d'absorption résolues en temps.[129] La conformation antiparallèle est trouvée comme étant la seule conformation à pouvoir effectuer la réaction de cyclisation (τ = 450 fs). La conformation parallèle, quant à elle, est à l'origine de la fluorescence du photochrome. L'état S_1 parallèle, peuplé après excitation UV, se désexcite avec une constante de temps de 150 ps, soit vers l'état fondamental, soit par conversion intersystème vers un état triplet ayant un temps de vie d'environ 1 µs (Figure 43). Le temps de vie de fluorescence et le rendement quantique de cyclisation sont indépendants de la viscosité du solvant, signifiant que la conformation parallèle n'est pas à l'origine de la cyclisation. De plus, les mesures sous atmosphère inerte ne montrent pas non plus de modulation du rendement quantique de cyclisation, montrant que l'état triplet ne joue pas de rôle significatif dans le processus de cyclisation.

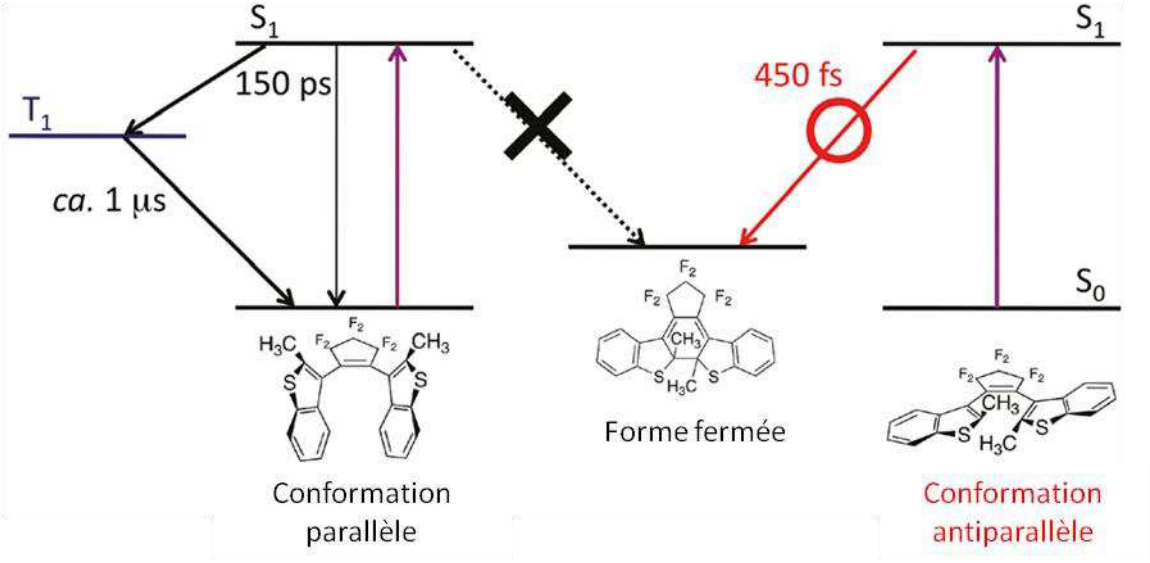


Figure 43 : Schéma illustrant le processus de cyclisation d'un diaryléthène dans les solvants apolaires. (Reproduit d'après la ref.[129])

Toutefois, quelques équipes de recherche ont observé la cyclisation *via* un état triplet. L'équipe de Indelli, Ravaglia et Scandola a synthétisé un photochrome lié de façon covalente à un complexe de ruthénium.[130] Leurs travaux ont montré que le photochrome seul pouvait effectuer la cyclisation à partir de l'état singulet (Φ = 0,22) ou de l'état triplet (Φ = 0,11). Le complexe de ruthénium favorise la formation de l'état triplet par transfert d'énergie entre l'état triplet du ruthénium et l'état triplet du diaryléthène (DAE), lors de l'irradiation dans la bande à transfert de charge du complexe (470 nm). Ainsi, il a été observé une cyclisation du photochrome par irradiation dans la bande à transfert de charge du complexe, après peuplement de l'état triplet du DAE (Figure 44). Ce phénomène est retrouvé dans d'autre complexes Ru(II)-DEA.[112] Par contre, un tel transfert d'énergie n'est pas réalisé dans les complexes de rhénium(I) ou d'osmium(II) car l'état triplet du métal est trop bas en énergie : l'excitation dans la bande à transfert de charge ne permet donc pas d'effectuer la cyclisation.[112]

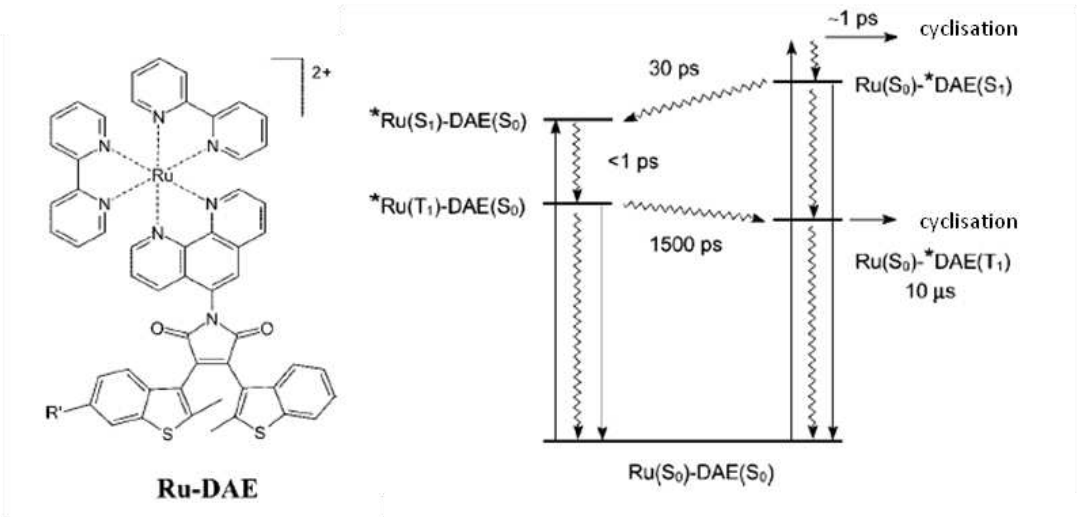


Figure 44 : Structure du photochrome Ru-DAE^{2+} et schéma du processus de cyclisation après irradiation de la bande à transfert de charge ou de la bande du DAE. (Reproduit d'après la ref.[130])

L'équipe de Fukaminato et Irie a également montré une participation de l'état triplet lors de la cyclisation d'un photochrome lié de façon covalente à un fluorophore.[131] L'équipe de Wakasa a repris le diaryléthène étudié par l'équipe de Irie et Miyasaka, le 1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène (BT), et a montré que, dans le méthanol en présence d'un sensibilisateur de triplet (la xanthone), l'excitation entrainait le peuplement d'un état triplet pouvant conduire à la cyclisation.[132] Cependant, la nature des états triplets n'est pas encore bien définie, à savoir s'ils proviennent d'une conformation parallèle ou antiparallèle à

l'état fondamental. Il est toutefois suggéré qu'ils proviennent d'une conformation antiparallèle du diaryléthène, ne remettant ainsi en cause ni les règles de Woodward-Hoffmann, ni les précédents résultats de l'équipe de Irie et Miyasaka sur le BT, affirmant que l'état triplet issu de la conformation parallèle ne conduisait pas à la forme fermée.

Les travaux de Irie et Miyasaka ont été complétés en 2012 par l'étude en fonction de la température des réactions de cyclisation et d'ouverture de cycle du BT.[133] La réaction d'ouverture de cycle varie fortement en fonction de la température, sur la plage 253-343 K, alors que ce paramètre n'influe pas sur la cyclisation. Il en résulte que la réaction d'ouverture de cycle rencontre une barrière d'énergie à franchir à l'état excité, pour ensuite effectuer la réaction *via* la même intersection conique que la réaction de cyclisation (Figure 45).

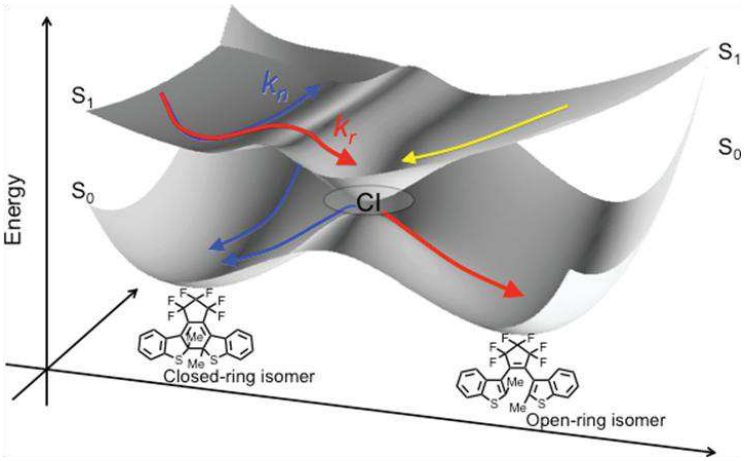


Figure 45 : Schéma illustrant les surfaces d'énergie potentielle à l'état fondamental et à l'état excité, compatibles avec les mesures en température de la réaction d'ouverture de cycle.

3. Modulation de la réactivité chimique

La section précédente s'est attachée à la modulation, la compréhension et l'optimisation des propriétés photophysiques et photochimiques des diaryléthènes. La présente section s'intéressera aux interactions entre le photochrome et son environnement, du point de vue de la réactivité chimique. Les changements de réactivité peuvent avoir une origine électronique ou structurale.

3.1. Reconnaissance d'ions et de molécules d'intérêt

Les équipes de Irie, Kawai et Takeshita ont synthétisé des diaryléthènes comportant un groupement éther couronne à chacune de leurs deux extrémités. [134-136] La forme ouverte est assez souple pour complexer les gros cations – comme le rubidium ou le césium – en sandwich entre les deux groupements éther couronne (Figure 46). La forme fermée ne peut pas former de complexe monomoléculaire, et la constante d'association pour former un complexe bimoléculaire est moindre. De plus, une fois le cation complexé, le photochrome dans sa conformation parallèle n'est plus à même d'effectuer la cyclisation photo-induite : le complexe formé est photochimiquement stable.[137]

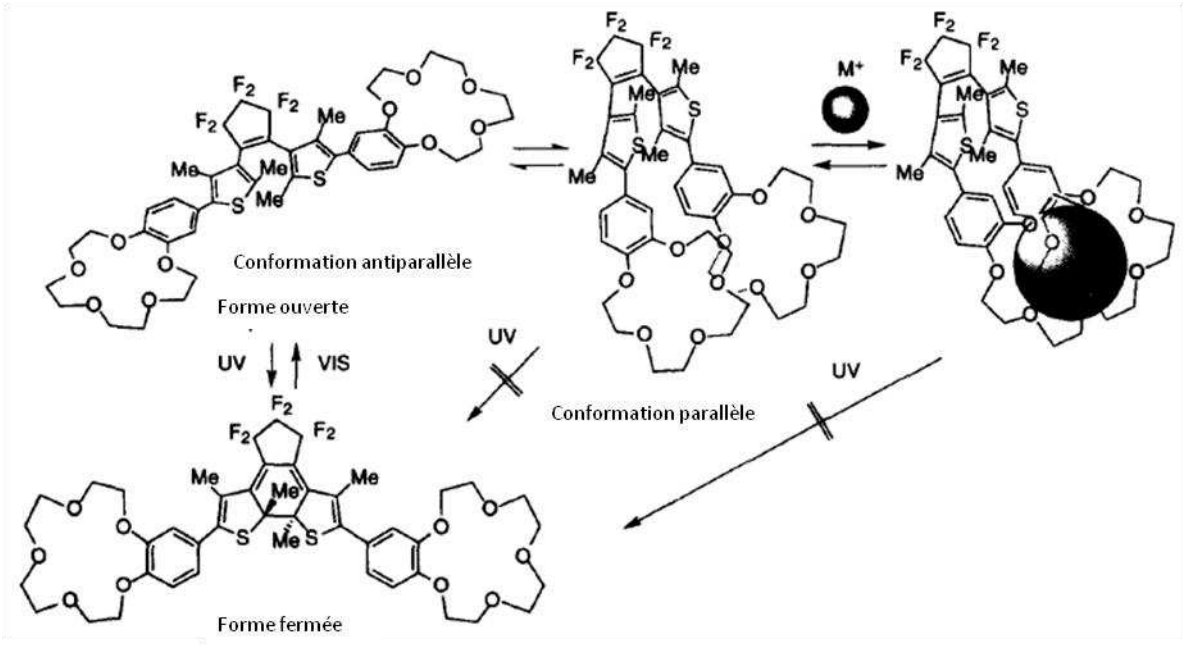


Figure 46 : Schéma expliquant la reconnaissance des cations ($M^+ = Rb^+$) par la forme ouverte. (Reproduit d'après la ref.[137])

De la même manière, l'assemblage covalent d'un diaryléthène avec deux groupements cyclodextrine permet la complexation et la libération de molécules d'intérêt, comme des médicaments (Figure 47).[138] Dans l'eau, la forme ouverte peut former une cavité hydrophobe à l'intérieur des macrocycles, pouvant complexer une porphyrine. Cette cavité est rompue lors de l'irradiation UV et la formation de la forme fermée, libérant ainsi la porphyrine.

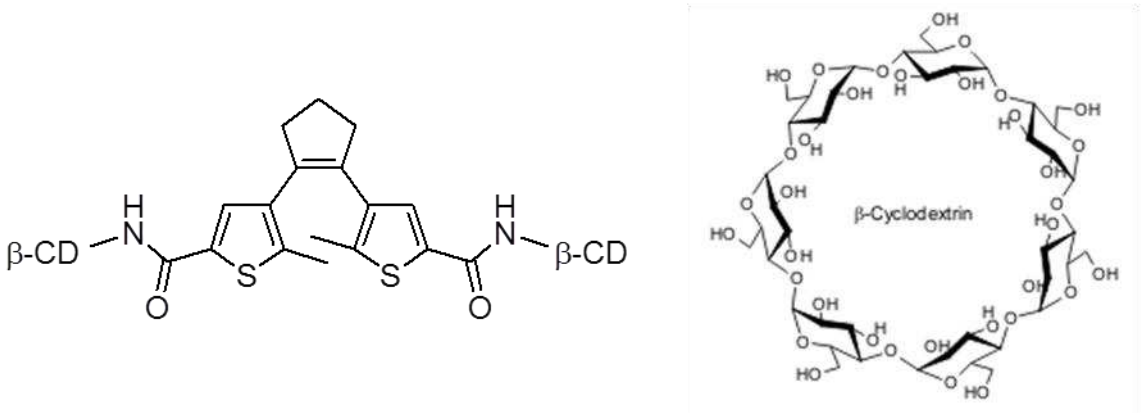


Figure 47 : Structure du diaryléthène substitué par deux groupements cyclodextrine.

Différentes cavités complexantes peuvent également capter un métal, qui sera ensuite détecté par modulation de la fluorescence. L'équipe de Pu a synthétisé une sonde photochrome pour la détection du chrome(III), aluminium(III) et fer(III), construite autour d'un squelette rhodamine spirolactame (Figure 48).[139] Après ajout du métal, le motif spiro s'ouvre et la sonde fluoresce. Après irradiation UV, cette fluorescence est efficacement quenchée par transfert d'énergie vers la forme fermée du photochrome.

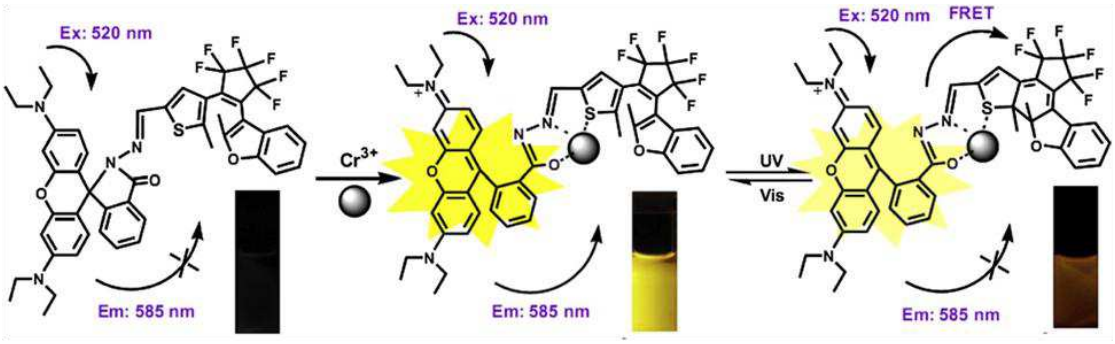
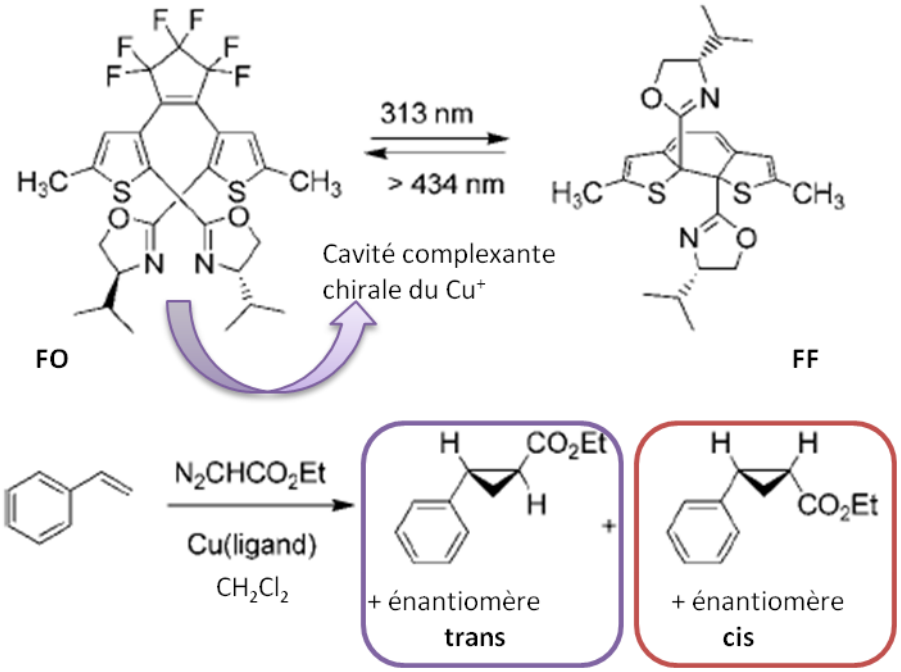


Figure 48 : Schéma illustrant la détection du chrome(III) par une sonde photochrome fluorescente. (Reproduit d'après la ref.[139])

3.2. Activité catalytique

L'affinité des diaryléthènes pour les métaux peut également servir pour la catalyse photo-induite. La synthèse d'un diaryléthène substitué par des groupements chiraux complexant le cuivre(I) a permis de modifier l'énantiosélectivité et la diastéréosélectivité de la réaction de cyclopropanation du styrène dans le dichlorométhane (Figure 49).[140] En effet, seule la forme ouverte du photochrome permet de complexer le cuivre(I) et donc d'induire une sélectivité de la réaction. La modulation des propriétés catalytiques est ainsi induite par le changement de structure du photochrome.



Ligand	Excès énantiomérique [%]		Ratio trans:cis
	trans	cis	
FO	30	50	55:45
FF	5	5	63:37

Figure 49 : Schéma du diaryléthène chiral induisant une sélectivité de la réaction de cyclopropanation du styrène selon l'isomère photochrome présent en solution. (Reproduit d'après la ref.[140])

La catalyse peut également être induite par des carbènes *N*-hétérocycliques (NHC).[141] L'équipe de Bielawski a synthétisé un dithiényléthène contenant un cœur NHC et a montré que le caractère donneur d'électrons du carbène pouvait être modulé par la réaction photochimique.[142] Les propriétés catalytiques du photochrome ont alors été testées sur une réaction de transestérification (Figure 50). La forme ouverte est un bon catalyseur alors que la forme fermée n'a pas d'activité catalytique. Ainsi, la réaction peut être déclenchée et stoppée par irradiation dans l'UV ou dans le visible. La modulation des propriétés catalytiques est ainsi induite par le changement de densité électronique du photochrome.

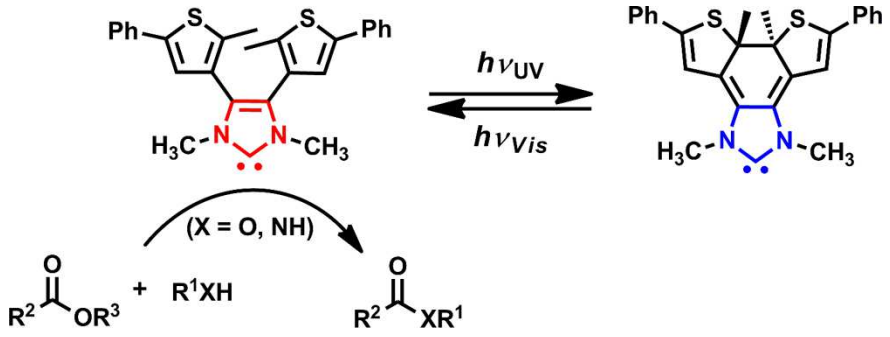


Figure 50 : Modulation de l'activité catalytique d'un dithiényléthène. (Reproduit d'après la ref.[142])

3.3. Photochromisme de seuil

Le photochromisme de seuil, ou *gated photochromism*, désigne la capacité d'un système photochrome à se transformer de façon réversible en un système non photochrome, par application d'un stimulus extérieur. De très nombreux systèmes ont été publiés dans la littérature, utilisant des effets stériques ou électroniques pour inhiber le photochromisme. Quelques exemples récents sont présentés ci-dessous.

L'utilisation des effets stériques pour obtenir un photochromisme de seuil consiste principalement à bloquer le diaryléthène dans une conformation non réactive. Une première approche utilise des liaisons hydrogènes intramoléculaires. L'équipe de Irie a synthétisé en 1992 un diaryléthène substitué par des fonctions acide carboxylique.[143] Il a été montré une inhibition du photochromisme dans les solvants apolaires, dû à la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les fonctions acides. En 2012, l'équipe de Coudret a publié une étude très complète de l'influence du pH sur un diacide photochrome (Figure 51).[144] Il a notamment été mis en évidence une diminution du rendement quantique de la forme mono-anionique. Cela a été attribué à la formation d'une conformation non réactive stabilisée par une liaison hydrogène entre le groupement acide et le carboxylate. La forme di-anionique ne montre pas d'inhibition du photochromisme.

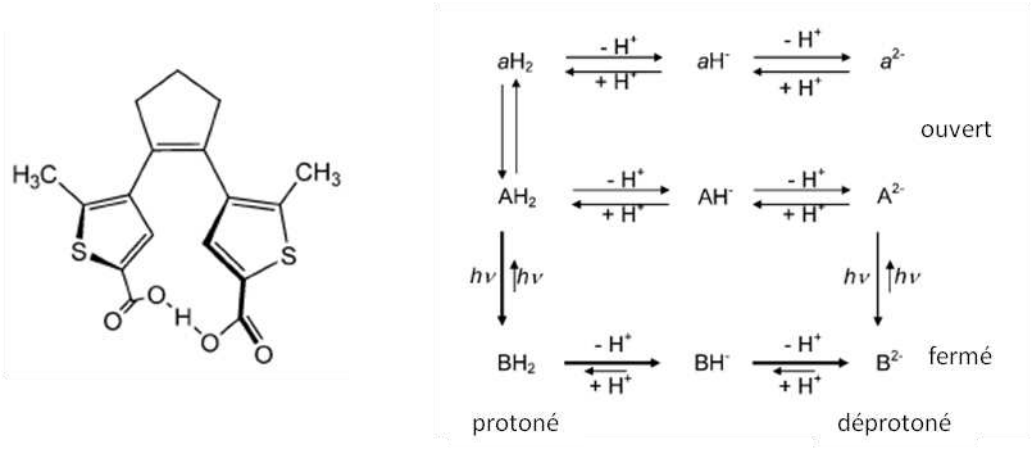


Figure 51 : Structure de la forme non réactive du diacide mono-anionique et schéma des espèces mises en jeu dans l'étude du photochromisme en fonction du pH (« a » désigne la forme parallèle et « A » la forme antiparallèle). (Reproduit d'après la ref.[143])

Une seconde approche consiste à complexer le photochrome, afin de le bloquer dans une conformation non réactive. L'équipe de Zhu a synthétisé un diaryléthène dont le photochromisme de la forme ouverte peut être inhibé par l'ajout de BF_3 (Figure 52).[145] En effet, la cavité complexante du photochrome, comprenant les deux azotes des cycles thiazole latéraux, induit des changements structuraux qui bloquent le photochrome dans une conformation non réactive en présence de BF_3. Le photochromisme peut être restauré par ajout de triéthylamine, qui décomplexe BF_3, rendant au photochrome sa flexibilité. De la même manière, l'équipe de Feringa a publié la formation d'un complexe de cuivre(I) non-photochrome, avec un diaryléthène comportant des unités latérales pyridine. [146]

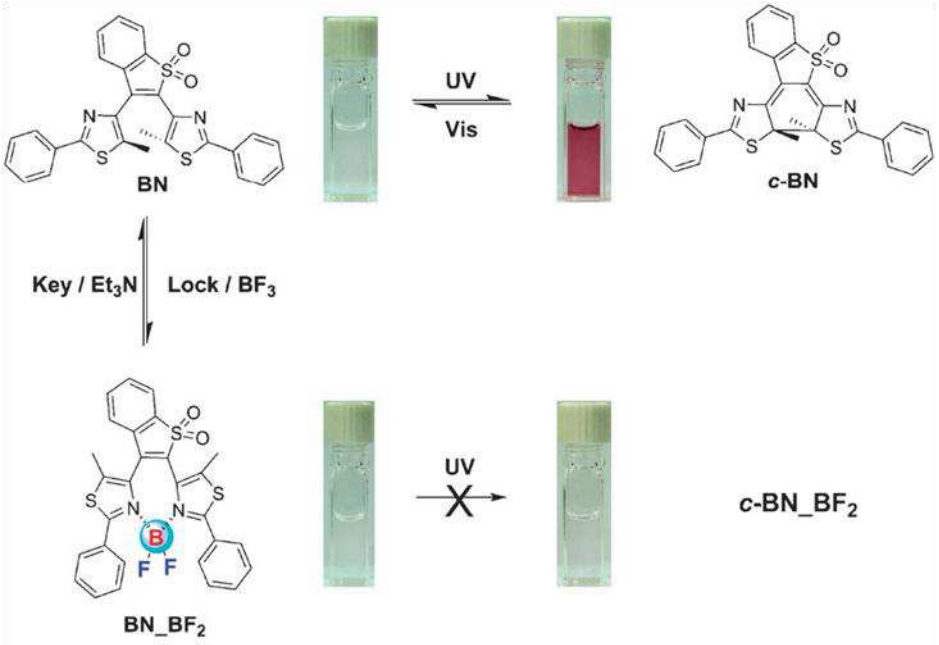


Figure 52 : Schéma illustrant l'inhibition du photochromisme de la forme ouverte par la complexation avec BF_3. (Reproduit d'après la ref.[145])

Le photochromisme peut également être inhibé par une perturbation électronique. Les équipes de Branda et Irie ont synthétisé un biphotochrome alliant le processus d'ESIPT et la cyclisation photo-induite (Figure 53).[147, 148] La compétition entre les deux phénomènes est telle que la cyclisation est totalement inhibée en milieu apolaire. Lorsque le processus d'ESIPT est supprimé, par estérification ou phosphorylation, le rendement quantique de cyclisation augmente. Cette propriété peut être utilisée pour la détection de molécules d'intérêt, comme les organophosphates neurotoxiques (sarin, cyclosarin, soman et tabun). L'équipe de Yam a également synthétisé un diaryléthène dont la réaction photochrome est inhibée par la complexation avec le bore au profit d'une forte fluorescence ($\Phi_f \approx 0,7$).[149]

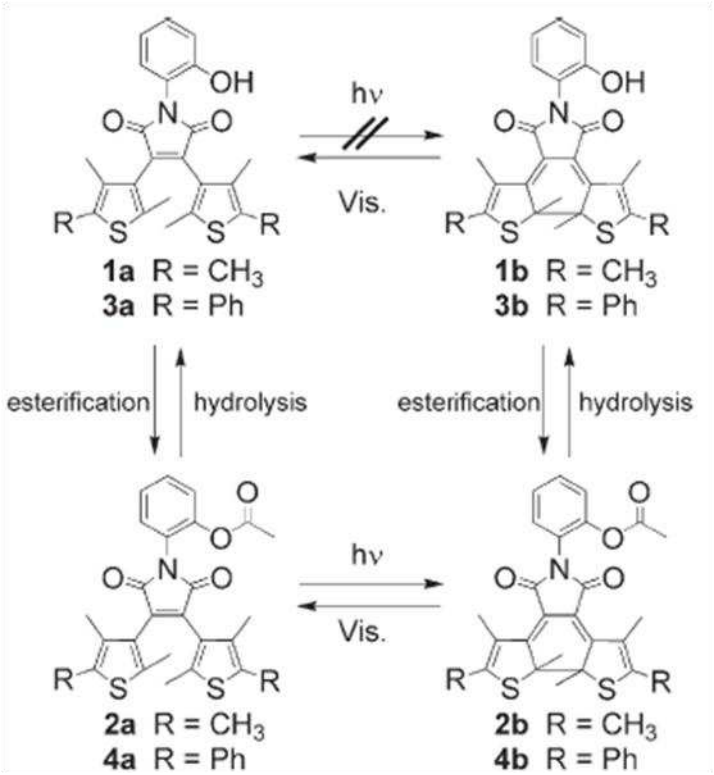


Figure 53 : Schéma illustrant l'inhibition du photochromisme par transfert de proton. (Reproduit d'après la ref.[147])

De la même manière, l'équipe de Belser a synthétisé un diaryléthène à partir d'une double liaison centrale de type cyclobutène-1,2-dione (Figure 54).[150] La forme cétone n'est pas photochrome mais la protection des deux fonctions cétone par des groupements acétal rend le système photochrome. La raison invoquée est que le cycle dicétone s'ouvre sous irradiation UV, quenchant la réaction de fermeture du motif hexatriène. En l'absence de piégeage de cette molécule par du méthanol, la réaction inverse s'effectue à température ambiante.

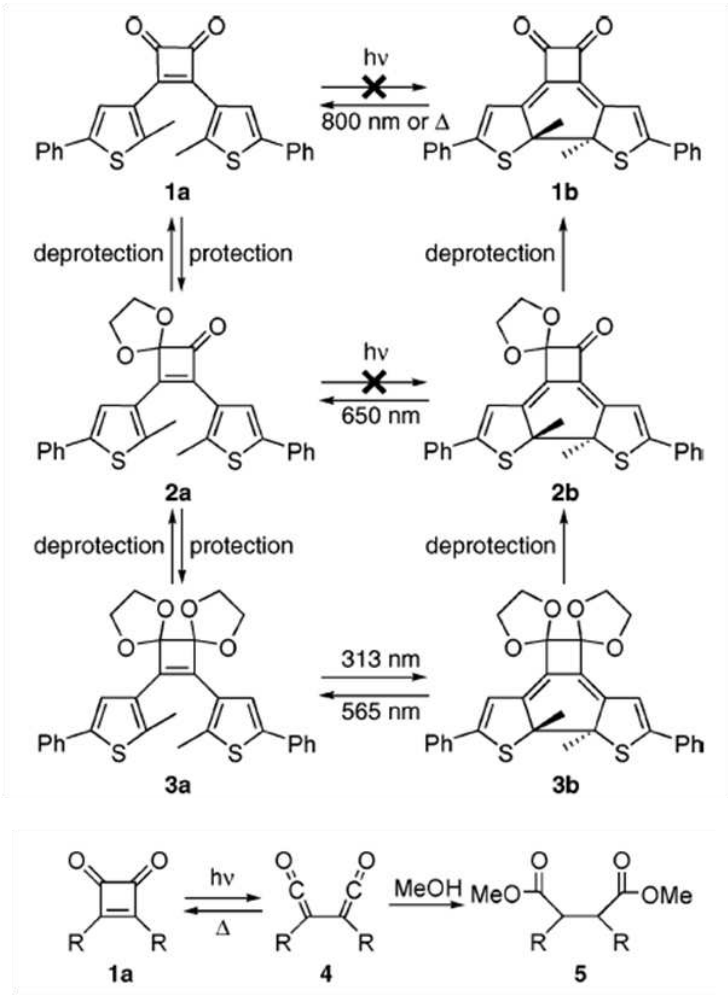


Figure 54 : Schéma illustrant le photochromisme de seuil d'une dicétone.

3.4. Modulation de la conductivité électrique

La forme ouverte et la forme fermée des diaryléthènes présentent une délocalisation électronique très différente. Il est alors possible d'imaginer des dispositifs dont la conductivité électrique serait modulée selon l'état du photochrome.

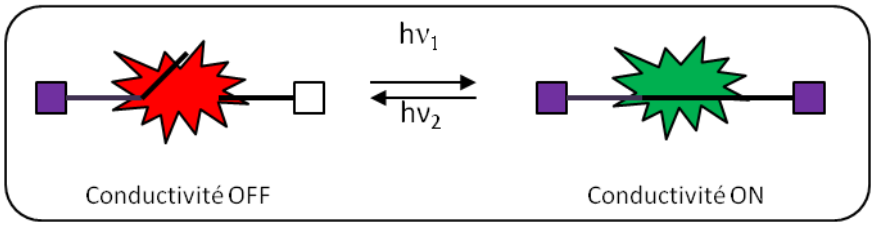


Figure 55 : Principe de la modulation de la conductivité électrique des diaryléthènes.

A l'échelle du matériau, des unités photochromes peuvent être copolymérisées avec des unités conductrices. Il en résulte des films dont la conductivité varie de près d'un facteur deux en fonction de l'état ouvert ou fermé du photochrome.[151]

A l'échelle moléculaire, l'équipe de Kawai a imaginé un router moléculaire (Figure 56).[152] Dans la forme ouverte, la densité électronique est délocalisée sur le trajet 5-5' alors que, dans la forme fermée, la densité est délocalisée sur le trajet 5-5''. Jusqu'à présent, ces photochromes n'ont pas été mis en forme dans un matériau, mais ils présagent une modulation des propriétés de conductivité intéressante.

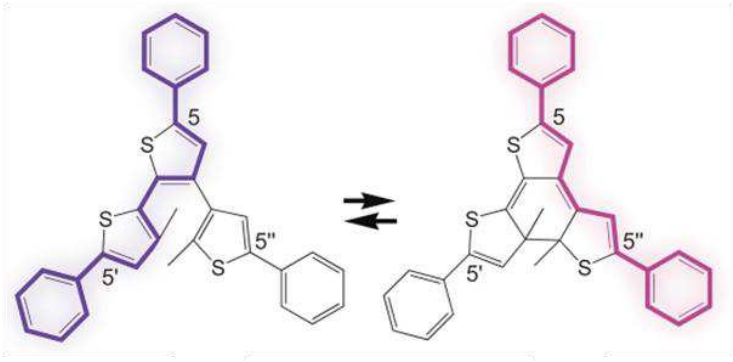


Figure 56 : Schéma d'un routeur moléculaire. (Reproduit d'après la ref.[152])

Toujours à l'échelle moléculaire, l'équipe de Rigaut synthétise des fils moléculaires alternant les unités photochromes et les complexes de ruthénium(II) (Figure 57).[153, 154] Outre le fait que les unités photochromes peuvent être cyclisées de façon électrochimique, le fil moléculaire a pu être déposé entre deux électrodes d'or et sa conductivité mesurée : la forme fermée laisse passer le courant, contrairement à la forme ouverte.[155] Ces résultats s'inscrivent dans la continuité des recherches de l'équipe de Coudret et Launay sur la communication électronique entre deux centres ruthénium dans des édifices similaires.[156]

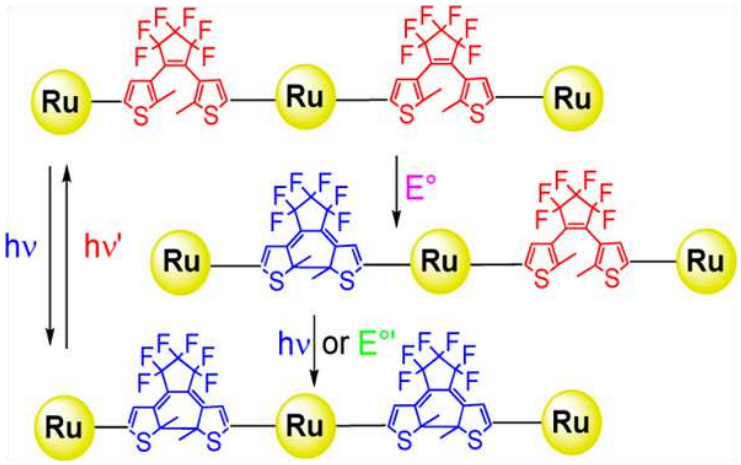


Figure 57 : Fils moléculaires permettant une fermeture sélective selon le stimulus électrique ou optique. (Reproduit d'après la ref.[153])

3.5. Modulation des propriétés magnétiques

Outre la communication optique, les diaryléthènes présentent également une communication magnétique.[89] En particulier, des recherches ont été menées par l'équipe d'Irie sur le couplage magnétique entre deux radicaux organiques (S = 1/2) pontés par un diaryléthène.[157] Dans la forme ouverte, les deux radicaux se comportent de façon indépendante. Dans la forme fermée, un fort couplage antiferromagnétique est mesuré entre les deux radicaux (Figure 58).

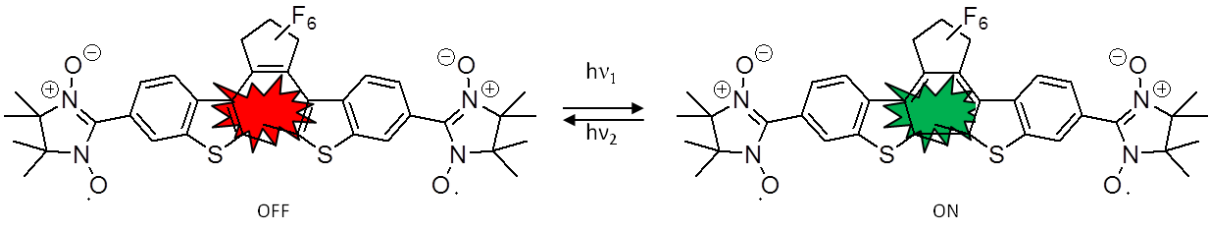


Figure 58 : Schéma illustrant le couplage magnétique entre deux radicaux. (Reproduit d'après la ref.[157])

Le couplage magnétique peut également être entre deux métaux de transition, comme le cuivre(II). L'équipe de Yu a synthétisé un ligand complexant le cuivre(II) dans la forme ouverte.[158] La forme fermée, quant à elle, a une affinité moindre pour le cuivre(II) : celui-ci est donc en partie libéré dans la solution (Figure 59).

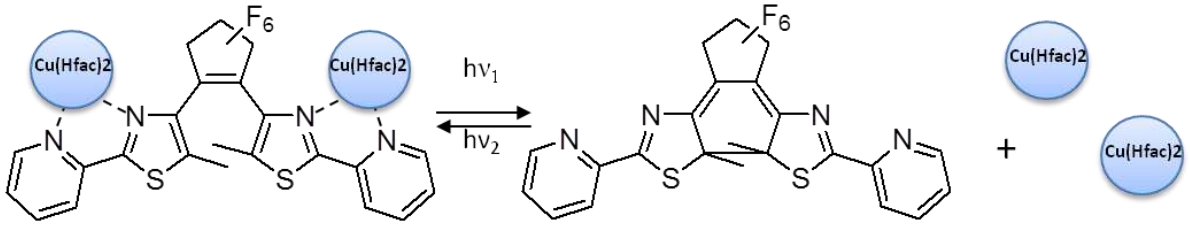


Figure 59 : Couplage magnétique des cuivres dans la forme ouverte et libération dans la forme fermée.

4. Autres applications

4.1. Les portes logiques

En 2011, l'équipe de Andréasson, Pischel et Gust a synthétisé un multiphotochrome, comprenant une unité diaryléthène (DAE) et deux unités fulgides (FG). Il est alors possible de fermer sélectivement l'unité DAE ou les unités FG, donnant accès à quatre isomères. La Figure 60 illustre les différentes possibilités pour commuter d'un isomère à un autre par irradiation lumineuse et la Figure 61 montre les spectres d'absorption des différents isomères. La forme fermée FG*f* est fluorescente : cette fluorescence persiste dans l'isomère FG*f*-DAE*o* mais est quenchée par transfert d'énergie dans l'isomère FG*f*-DAE*f*.

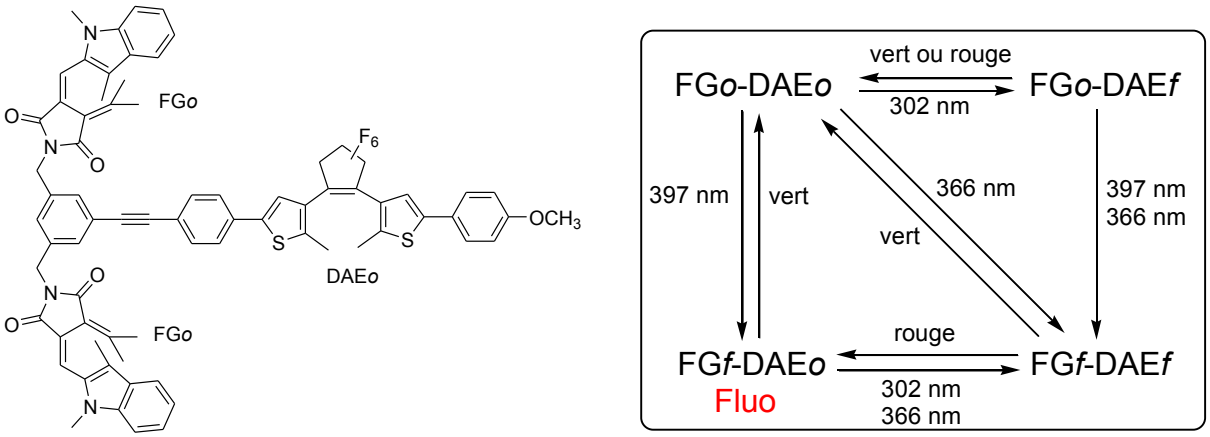


Figure 60 : Formule du multiphotochrome FG-DAE et schéma de la commutation entre les isomères accessibles.

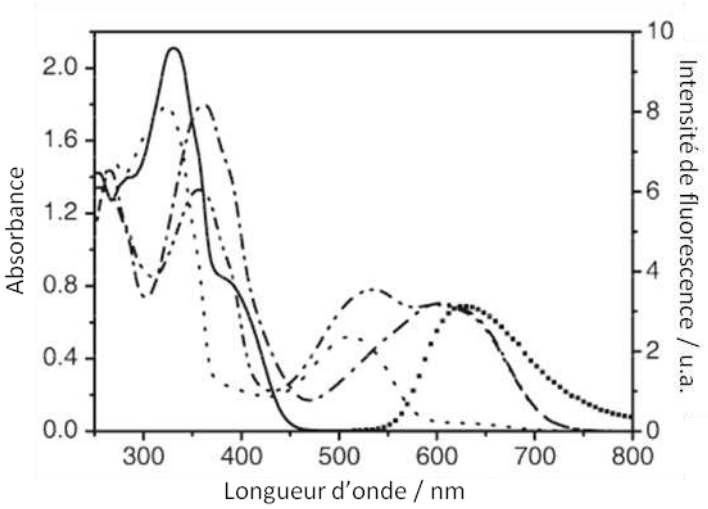


Figure 61 : Spectres d'absorption des isomères FG*o*-DAE*o* (trait plein), FG*f*-DAE*o* (pointillé), FG*o*-DAE*f* (tiret point) et FG*f*-DAE*f* (tiret point point). Spectre d'émission de FG*f*-DAE*o* (carrés), dans le 2-méthyltétrahydrofurane dégazé.

Ce multiphotochrome est utilisé pour réaliser des portes logiques : dispositifs pouvant effectuer des opérations booléennes (ET, OU, NON, etc.) et caractérisés par une table de vérité (Tableau 2). Par exemple, la porte logique ET ne renvoie la valeur 1 (vrai) que lorsque les deux stimuli A et B sont dans leur état 1 (vrai) : dans les autres cas, la porte renverra la valeur 0 (faux). En utilisant comme stimulus l'irradiation à 302 nm et à 397 nm, l'équipe a élaboré les portes logiques ET, XOR (ou excusif), INH (inhibition : l'expression vaut 1 si A vaut 1, sauf si B vaut 1) dont la valeur (faux) ou 1 (vrai) est lue grace à quatre observables. La table de vérité correspondante est montrée Tableau 2.

Tableau 2 : Table de vérité des portes ET, XOR et INH réalisées à partir du multiphotochrome.

Entrée		Sortie			
A (302 nm)	B (397 nm)	A ET B Abs à 535 nm	A XOR B (ou exclusif) ΔAbs à 393 nm	A INH B Abs à 393 nm	B INH A Em à 624 nm
0	0	0	0	0	0
0	1	0	1	0	1
1	0	0	1	1	0
1	1	1	0	0	0

4.2. Les mémoires

Le principe des dispositifs de mémoire optique consiste à inscrire/effacer une information dans une matrice avec un stimulus optique. Afin de ne pas perdre l'information, il est indispensable que la matrice soit thermiquement stable. Pour que les mémoires soient réinscriptibles, la matrice doit pouvoir commuter d'un état à l'autre sans perte d'efficacité au cours des cycles d'écriture/effacement de l'information. Ceci nécessite l'utilisation de photochromes :

- de type P : les deux formes (fermée et ouverte) sont thermiquement stables et commutent de l'une à l'autre par irradiation à des longueurs d'onde distinctes ;
- ayant une faible photofatigabilité : un grand nombre de cycles d'ouverture / fermeture de cycle peuvent être répétés sans perte d'efficacité.

Pour terminer, une méthode de lecture non destructive doit pouvoir permettre la lecture de l'état du photochrome (ouvert ou fermé) sans en modifier l'état. Lorsque la fluorescence est utilisée pour la lecture, le système est donc construit pour que la longueur d'onde d'excitation ne perturbe pas l'état ouvert ou fermé du photochrome.[98]

En 2006, l'équipe de Park a associé dans une même matrice polymère de PMMA un diaryléthène (BP-BTE) et un photochrome à transfert de proton (DHBO).[105] Le film obtenu permet ainsi l'inscription réversible et pérenne d'information, tout en associant une méthode de lecture non destructive (en pratique) par fluorescence. Le BP-BTE apporte au système sa propriété de commutation réversible et thermodynamiquement stable entre ses états ouvert et fermé, permettant l'écriture de l'information. Le DHBO, lui, apporte sa propriété de fluorescence à large déplacement de Stokes. La synergie entre ces deux photochromes consiste en un quenching de la fluorescence à l'état photostationnaire, permettant la lecture de l'information. Puisque BP-BTE n'absorbe pas à la longueur d'onde utilisée pour la lecture (415 nm), cette lecture se fait de façon non destructive (en pratique).

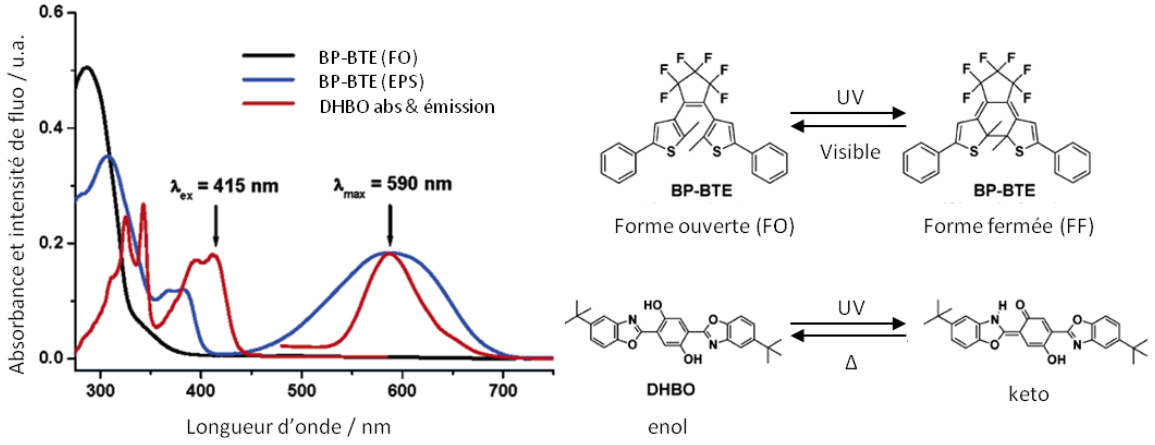


Figure 62 : Structures et réactions photochimiques de BP-BTE et DHBO, spectres d'absorption et d'émission des films de PMMA dopés en BP-BTE, forme ouverte (FO) et à l'état photostationnaire (EPS), et en DHBO. (Reproduit d'après la ref.[105])

IV. Conclusion

Ce chapitre a montré un panorama des photochromes organiques. Qu'elles soient une réaction d'isomérisation cis/trans, un transfert de proton ou une électocyclisation, les réactions photochromes permettant de commuter de façon réversible entre deux formes ayant des spectres d'absorption différents ont été largement étudiées dans la littérature. Le mécanisme de ces isomérisations est ausculté à l'aide de spectroscopies résolues en temps, chaque nouvelle molécule amenant son lot de nouvelles découvertes. Chaque type de photochromisme mène à des applications spécifiques ou communes. Par exemple, l'isomérisation des azobenzènes entraine des déplacements de matière uniques, tandis que la reconnaissance d'ions par des sondes photochromes a été déclinée dans toutes les familles.

Un premier zoom a été réalisé sur la famille des photochromes à transfert de proton (ESIPT). La fluorescence à large déplacement de Stokes de ces composés les rend incontournables pour l'optimisation des performances des matériaux. En effet, la fluorescence et l'émission étant séparées de plus de 10 000 cm^{-1}, il n'est pas observé de réabsorption de l'émission par la molécule. Les principales applications de ces photochromes sont essentiellement centrées sur la fluorescence : capteurs ratiométriques, imagerie, OLEDs, etc.

Un deuxième zoom nous a amenés sur les diaryléthènes effectuant une cyclisation concertée à six électrons π photo-induite. Cette famille a la particularité de présenter un photochromisme de type P, à savoir que les deux formes ouvertes et fermées sont thermiquement stables. Il est alors envisageable de stocker de l'information grâce à ce système. Des recherches ont été menées pour optimiser les dispositifs de mémoire, notamment en cherchant un procédé de lecture de l'information qui ne perturbe par l'état du système. La fluorescence s'est imposée comme l'une des solutions possibles, tandis que la lecture magnétique en est à ses balbutiements. D'autres applications plus conventionnelles sont également à l'étude, comme la reconnaissance d'ions, et des applications plus ambitieuses voient le jour, comme la synthèse de routeurs électroniques, la catalyse ou les portes logiques.

V. Objectifs du travail de recherche

Le projet de recherche a pour objectif l'obtention d'édifices associant un métal et un photochrome de type diaryléthène. Ainsi, nous espérons obtenir, non pas une simple addition des propriétés photochromes et des propriétés centrées sur le métal, mais une véritable synergie. Nos intérêts portent principalement sur la façon dont les propriétés du complexe peuvent être contrôlées par la réaction photochimique, telles que la réactivité, le magnétisme, etc. Les applications recherchées sont la photomodulation de la concentration en ion d'une solution, la photocommutation magnétique et la photomodulation de la réactivité chimique.

La suite de ce manuscrit est divisée en trois parties, constituant les trois approches suivies pour atteindre l'objectif. Chaque partie se termine par une mise en perspective, le travail de recherche appelant toujours de nouvelles expériences permettant d'étayer un raisonnement.

Une première partie sera consacrée à la complexation d'un diaryléthène au plus proche du cœur photochrome. La sphère de coordination choisie est de type Salen, permettant la stabilité d'un grand nombre de complexes de métaux de transition. Le ligand, quant à lui, montre un biphotochromisme qui sera étudié par spectroscopie résolue en temps. En effet, le cœur photochrome hexatriène permet la cyclisation tandis que le motif Salen permet un transfert de proton. Les propriétés des complexes de cuivre(II), nickel(II) et zinc(II) seront détaillées. Le chapitre se conclura par la présentation d'autres sphères de coordination permettant de varier la géométrie des complexes.

Une seconde partie explorera la complexation des diaryléthènes par une sphère de coordination un peu plus éloignée du cœur photochrome. La famille de photochromes choisie a nécessité dans un premier temps un travail de synthèse conséquent. Ensuite, les ligands et les complexes ont pu être étudiés et des hypothèses avancées.

Pour terminer, une dernière partie clôturera un travail déjà bien avancé au laboratoire. Il s'agit de l'oxydation photo-induite d'un complexe par un système photochrome. Le centre métallique est alors lié de façon non covalente au photochrome. La forme fermée étant un bien meilleur accepteur d'électrons que la forme ouverte, la réaction d'oxydation du métal n'est déclenchée que lorsque le photochrome est fermé.

Chapitre II.
Complexation au plus près du cœur photochrome

Le but de ce chapitre est d'étudier, au sein d'un complexe, l'influence de la réaction photochrome sur les propriétés centrées sur le métal et, inversement, l'effet de la métallation sur les propriétés photochromes. Une première approche consiste à complexer le métal au plus près du cœur photochrome afin de maximiser l'interaction entre les deux phénomènes. Nous aborderons dans ce chapitre la synthèse des ligands et des complexes correspondants, puis nous discuterons les résultats des études photochimiques et photophysiques.

I. Synthèse et caractérisation d'un ligand biphotochrome multifonctionnel comportant une sphère de coordination de type Salen

Le ligand choisi (**1*o***) dans cette section est un photochrome de type terthiazole, où le motif hexatriène est formé par l'association de trois cycles thiazole (Figure 63). La sphère de coordination choisie est de type Salen. Cette cavité permet de complexer une large gamme de métaux de transition. De plus, le ligand pourra également présenter un double photochromisme, dû à la cyclisation du cœur et/ou le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT), d'une fonction phénol vers l'atome d'azote du thiazole voisin.[159]

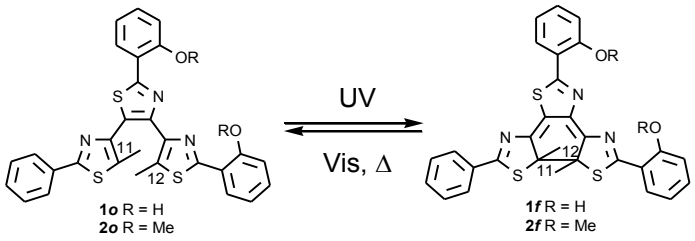


Figure 63 : Réaction photochrome de fermeture/ouverture de cycle.

1. Synthèse et caractérisation

1.1. Synthèse

Le photochrome parent du composé **1*o*** a été synthétisé par l'équipe de Kawai.[160] Elle est la première à avoir synthétisé des photochromes de type terthiazole. Ils ont par la suite été largement étudiés pour leurs propriétés optiques, redox ou de complexation.[106, 107, 160, 161]

L'équipe japonaise a d'abord synthétisé le synthon central 4,5-dibromo-2-phénylthiazole puis a effectué le double couplage de Suzuki avec l'ester boronique 2-phényl-4-Bpin-5-méthylthiazole dans des conditions standards (Figure 64). Le carbone du cycle thiazole en alpha de l'atome d'azote (position 4) est peu réactif. Il en résulte un rendement faible de 6%.

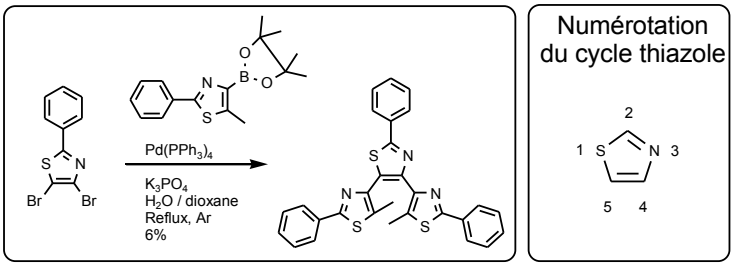


Figure 64 : Photochrome synthétisé par l'équipe de Kawai.[160]

La stratégie de synthèse de notre équipe consiste à s'affranchir du couplage de Suzuki en alpha de l'atome d'azote, en effectuant au préalable une double réaction de Hantzsch, menant au composé **int2** (Figure 65).[162]

La synthèse des photochromes cibles **1*o*** et **2*o*** est présentée Figure 65. Le 2-méthoxybenzonitrile commercial réagit avec le pentasulfure de phosphore pour donner le thioamide **int1** correspondant avec un rendement de 70%.[163] Le produit **int2**, issu de la double réaction de Hantzsch du composé **int1** avec la 1,4-dibromopentane-2,3-dione, est ensuite obtenu avec un rendement de 63% : isolé par filtration, le produit **int2** ne nécessite pas de purification ultérieure. Le rendement modeste est dû à la pureté toute relative de la 1,4-dibromopentane-2,3-dione synthétisée. En effet, ce réactif est obtenu par réaction du dibrome avec la 2,3-pentanedione. La bromation donne naissance à plusieurs isomères qui ne sont pas séparés : le mélange est utilisé tel quel.

Le dithiazole **int2** est ensuite bromé puis engagé dans un couplage de Suzuki avec l'ester boronique **int4**, le 2-phényl-4-Bpin-5-méthylthiazole.[160] Ce couplage est réalisé dans les conditions standards en présence d'une base, le fluorure de césium, et d'un catalyseur au palladium.[164] Le photochrome **2*o***, dont les fonctions phénol sont protégées par des méthyles, est alors obtenu avec un rendement de 78%.

La déprotection, en présence de BBr_3, du photochrome protégé **2*o*** mène au photochrome **1*o*** avec un rendement de 64%.

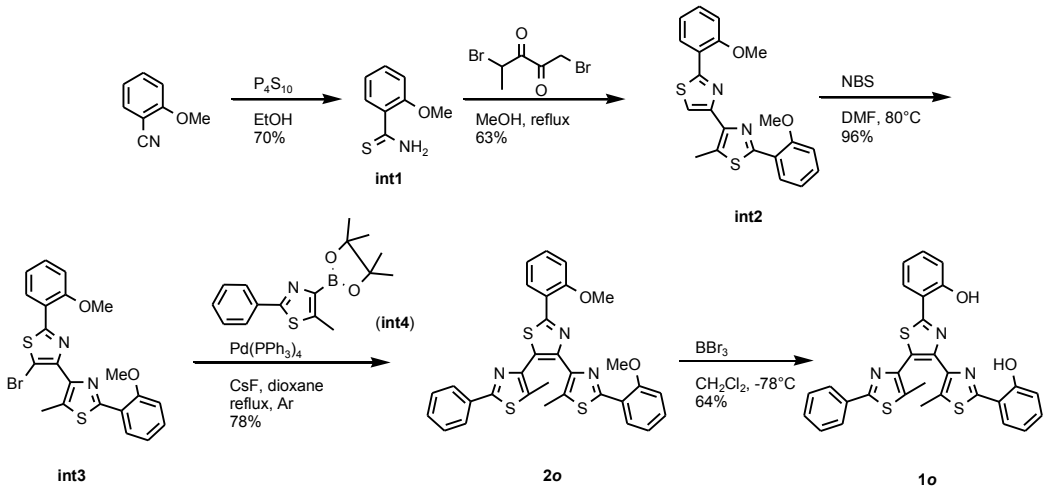


Figure 65 : Synthèse des photochromes 1*o* et 2*o*.

1.2. Structures RX

Des monocristaux de **1*o*** et **2*o*** ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / méthanol. Des monocristaux de **1*f*** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **1*o*** dans un mélange dichlorométhane / méthanol après irradiation à 365 nm (Figure 66).

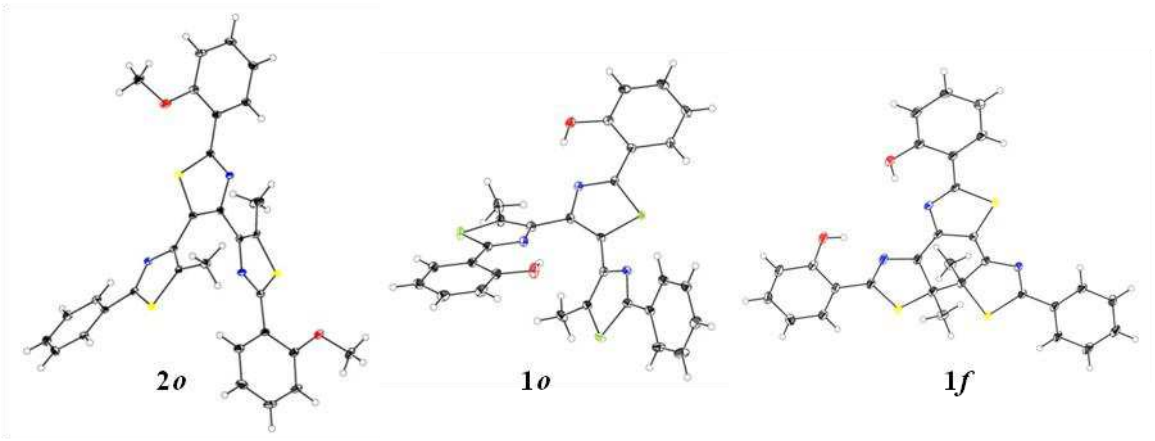


Figure 66 : Dessins ORTEP des structures moléculaires des photochromes 2*o*, 1*o* et 1*f*, avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%.

Le photochrome **2*o*** cristallise sous sa forme antiparallèle, c'est-à-dire que les méthyles des atomes de carbones réactifs (C_{11} et C_{12}) sont de part et d'autre du plan formé par le thiazole central (symétrie C_2). Toutefois, la distance entre les deux atomes de carbone réactifs est de 5,32 Å, beaucoup plus longue que la distance limite de 4,2 Å en dessous de laquelle la réaction photochrome peut être observée à l'état solide.

Le photochrome **1*o*** cristallise sous sa forme parallèle, c'est-à-dire que les méthyles des carbones réactifs (C_{11} et C_{12}) sont du même côté du plan formé par le thiazole central (symétrie miroir). Dans cette conformation, la réaction de photocyclisation ne peut s'effectuer sans violer les règles de Woodward Hoffmann, excluant toute possibilité de photochromisme à l'état solide. Les deux liaisons hydrogènes entre les fonctions phénol et les azotes des thiazoles voisins sont visibles.

Le photochrome cyclisé **1*f*** montre également des liaisons hydrogènes avec les azotes des thiazoles. Il est également intéressant de noter que chacun des trois groupements phényles et le cycle thiazole voisin sont quasi coplanaires, menant à une structure quasi plane. Les électrons π sont alors bien délocalisés sur toute la molécule, ce qui n'était pas le cas pour **2*o*** et **1*o***.

Le Tableau 3 rassemble quelques distances et angles dièdres mesurés d'après les structures RX. Au niveau du cœur photochrome, les molécules **1*o*** et **2*o*** présentent des distances C-C similaires, montrant l'alternance de liaisons simples (en violet) et doubles (en orange) du motif hexatriène. La forme fermée **1*f***, quant à elle, montre bien le changement de structure du cœur photochrome, avec formation de la liaison simple entre les carbones réactifs (C_{11}-C_{12}) et changement du caractère simple→double (C_{13}-C_9 et C_8-C_{10}) ou double→simple (C_{12}-C_{13}, C_9-C_8 et C_{10}-C_{11}) des autres liaisons du cycle.

Tableau 3 : Distances (d) et angles dièdres (ζ) significatifs mesurés à partir des structures RX de 2*o*, 1*o* et 1*f*.

	2*o*	**1*o***	**1*f***
	Liaisons impactées lors de la cyclisation		
d(C_{11}-C_{12}) [Å]	5,316	4,561	1,524
d(C_{12}-C_{13}) [Å]	1,368	1,367	1,543
d(C_{13}-C_9) [Å]	1,471	1,466	1,348
d(C_9-C_8) [Å]	1,371	1,369	1,451
d(C_8-C_{10}) [Å]	1,478	1,465	1,353
d(C_{10}-C_{11}) [Å]	1,369	1,367	1,546
	Liaisons mises en jeu dans l'ESIPT		
d(C_1-O_2) [Å]	1,363	1,350	1,348
d(O_2-H_2) [Å]	-	0,821	0,820
d(H_2-N_3) [Å]	-	1,914	1,865
d(C_{25}-O_1) [Å]	1,366	1,354	1,345
d(O_1-H_1) [Å]	-	0,820	0,820
d(H_1-N_1) [Å]	-	1,895	1,868
	Angles dièdres entre les cycles phényle et thiazole		
ζ(N_3-C_7-C_6-C_1) [°]	177,22	-1,81	0,64
ζ(N_1-C_{23}-C_{24}-C_{25}) [°]	155,60	-2,33	3,21
ζ(N_2-C_{16}-C_{17}-C_{18}) [°]	14,76	15,17	-2,82

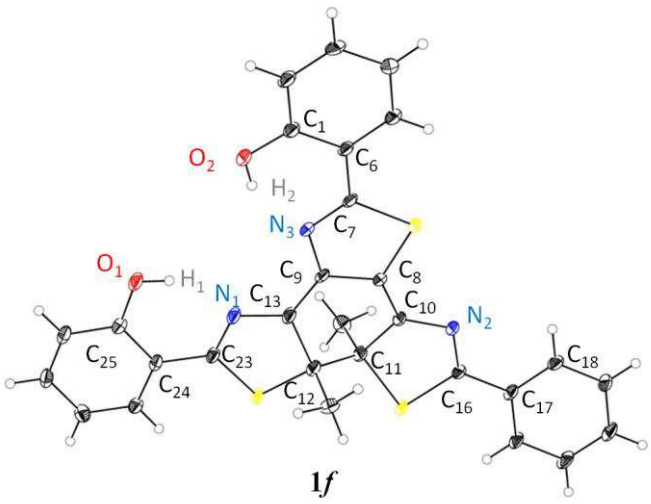


Figure 67 : Dessin ORTEP de la structure moléculaire du photochrome 1*f*, avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%, et numérotation des atomes.

1.3. Spectroscopie RMN

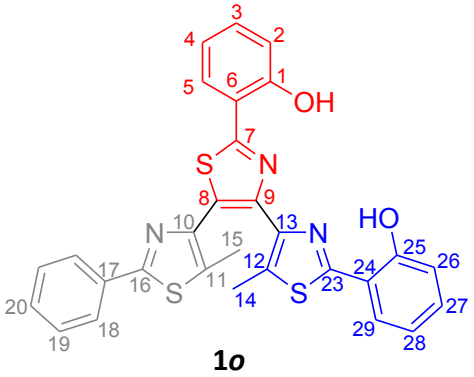


Figure 68 : Schéma du photochrome 1*o* et numérotation des atomes.

Le photochrome **1*o*** comporte deux fonctions phénol non équivalentes, que l'on numérotera OH_1 et OH_{25}. La numérotation des atomes de carbone est choisie en cohérence avec celle des structures cristallographiques (Figure 68). L'enregistrement du spectre RMN ^1H permet d'effectuer une première attribution des protons, sans toutefois permettre la distinction entre les protons OH_1 et OH_{25}. Les mesures RMN de cette section ont été réalisées par Jérôme Berthet et Stéphanie Delbaere au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 2).

Les spectres avant et après irradiation à 365 nm pendant 100 min dans le toluène-d_8 sont représentés Figure 69. Un taux de conversion de 0,4 est obtenu : l'état photostationnaire n'est pas atteint. Les signaux correspondant à la forme fermée ont été identifiés. La cyclisation du photochrome a pour effet de délocaliser la densité électronique sur toute la molécule. Cela a pour effet de déblinder les protons acides (OH_1 et OH_{25}).

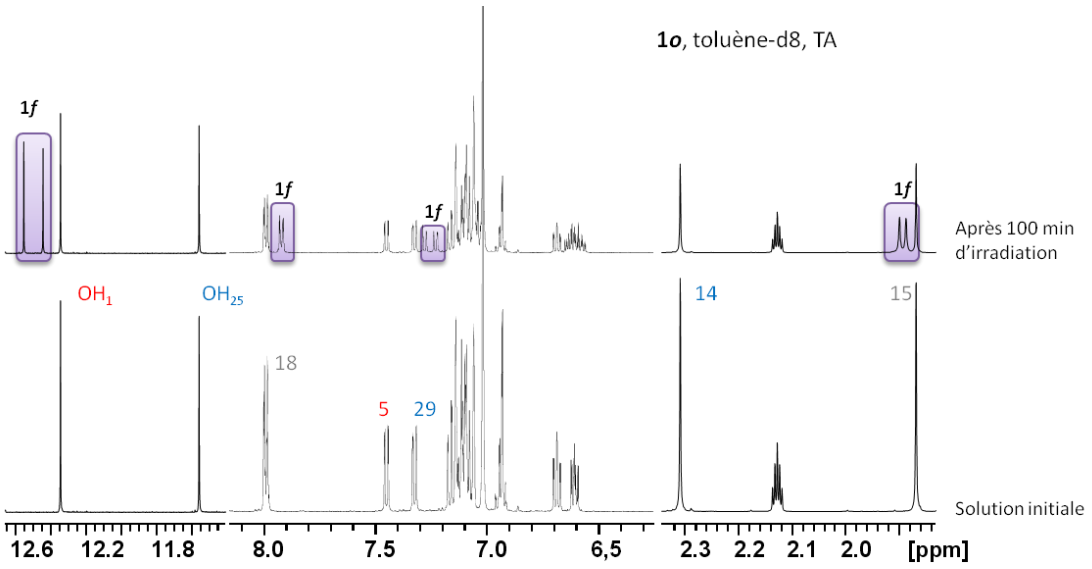


Figure 69 : Spectres RMN ^1H de 1*o* avant et après irradiation *ex situ* à 365 nm (lampe 1 000 W + filtre interférentiel 365 nm), dans le toluène-d_8 à température ambiante.

Afin d'attribuer sans ambigüité les signaux des deux fonctions phénol, les spectres RMN 2D HMBC ont été réalisés (Figure 70). Cette technique de RMN, intitulée *Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy*, permet de voir les couplages scalaires $^{n}J_{CH}$ entre un proton et un atome de carbone espacés de 2 à 4 liaisons. L'enjeu est de déterminer trois familles de signaux, qui correspondent aux trois couples thiazole / phényle de **1*o***.

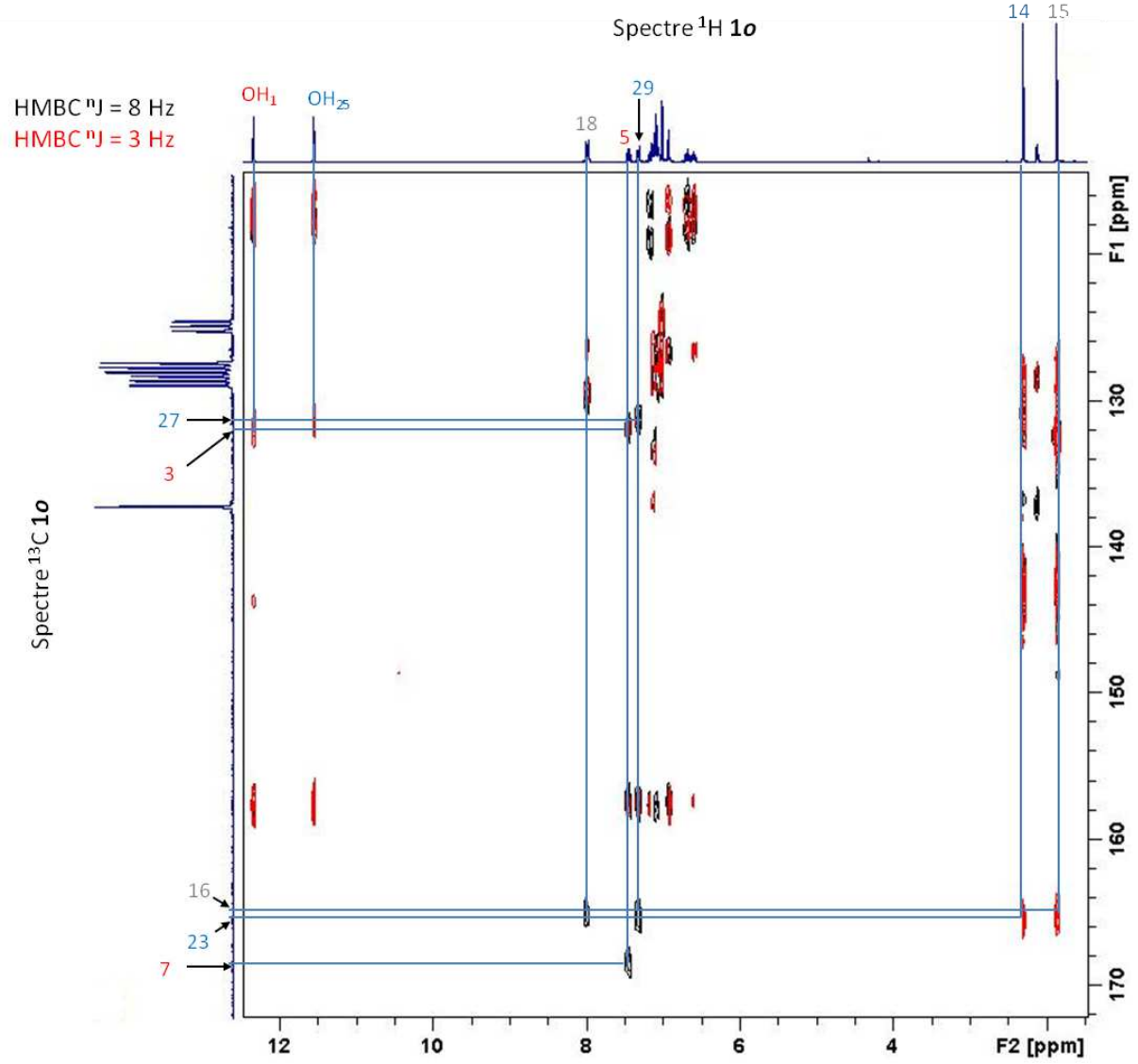


Figure 70 : Spectre RMN HMBC de 1*o* dans le toluène-d$_8$ à température ambiante. Les tâches rouges correspondent à un couplage ^{4}J = 3 Hz et les tâches noires à un couplage ^{3}J = 8 Hz.

a. Famille rouge : couple central thiazole / hydroxyphényle

Les atomes de carbone C_7, C_{16} et C_{23} sont les plus déblindés, car directement liés à un atome de soufre et un atome d'azote. L'atome de carbone C_7 est alors immédiatement attribué car il est le seul à ne pas avoir de couplage $^4J_{CH}$ avec les protons des méthyles C_{14} et C_{15}. A partir de l'atome de carbone C_7, la famille rouge du couple central thiazole / hydroxyphényle peut être identifiée grâce aux couplages successifs. En particulier, le couplage $^3J_{CH}$ (C_7-H_5) permet d'identifier le proton H_5 puis le couplage $^3J_{CH}$ (H_5-C_3) l'atome de carbone C_3. Enfin, le couplage $^4J_{CH}$ (C_3-OH_1) révèle le proton OH_1, proton le plus acide du photochrome.

b. Famille bleue : couple thiazole / hydroxyphényle latéral

Par élimination le proton OH_{25} peut être identifié. En suivant les couplages $^nJ_{CH}$ ($^4J_{CH}$ OH_{25}-C_{27}, $^3J_{CH}$ C_{27}-H_{29}, $^3J_{CH}$ C_{29}-H_{23}, $^4J_{CH}$ H_{23}-C_{14}) la famille bleue du couple latéral thiazole / hydroxyphényle est aisément reconstituée.

c. Famille grise : couple thiazole / phényle latéral

Pour finir, la famille grise du couple thiazole / phényle latéral est identifiée en suivant les couplages à partir des protons méthyliques H_{15}, attribués par élimination. Le chemin $^4J_{CH}$ H_{15}-C_{16}, $^3J_{CH}$ C_{16}-H_{18} permet de terminer l'attribution.

2. Spectroscopie stationnaire

Le photochrome **2** est utilisé comme une référence, par rapport au photochrome **1**. En effet, cela permet d'identifier les phénomènes liés à l'ESIPT (présents uniquement pour **1**) et ceux liés à la cyclisation (présents pour **1** et **2**). Les rendements quantique de cyclisation / ouverture de cycle ont été mesurés à l'aide d'une expérience de photolyse continue au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan).

2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les deux photochromes **1** et **2** ont un comportement similaire. Les formes ouvertes absorbent en dessous de 400 nm et ont un coefficient d'extinction molaire maximal dans l'UV de l'ordre de 40 000 $M^{-1}cm^{-1}$. Après irradiation à 335 nm, une bande d'absorption caractéristique de la forme fermée augmente progressivement aux alentours de 600 nm, dont le coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de quelques milliers. On peut remarquer que, contrairement à **2*f***, **1*f*** présente une bande d'absorption structurée dans le visible. Ce phénomène est visiblement dû à la présence des fonctions phénol, sans que son origine ne soit clairement identifiée.

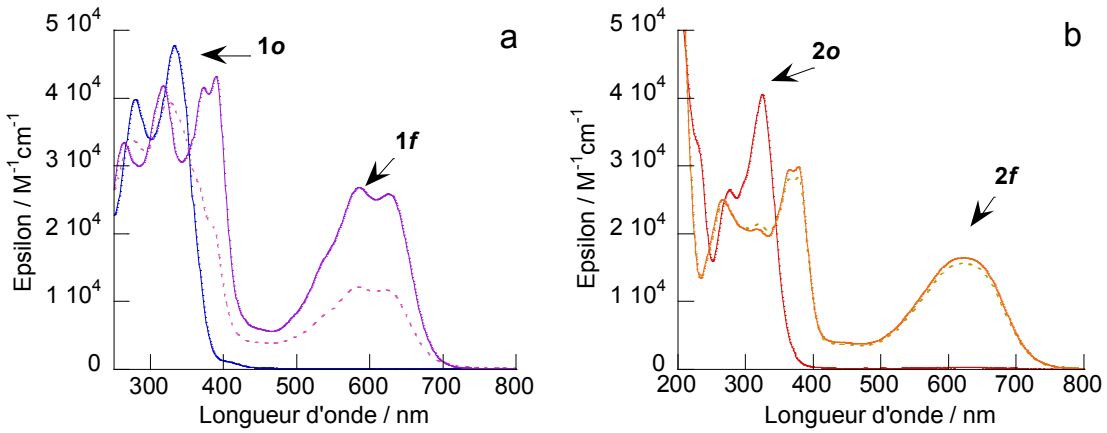


Figure 71 : Spectres d'absorption UV-Visible de 1 (a) et 2 (b) dans l'acétonitrile à température ambiante. Forme ouverte *o*, forme fermée *f* et état photostationnaire (pointillé) après irradiation à 335 nm.

La réaction de cyclisation des deux photochromes **1** et **2** a été étudiée dans trois solvants de polarités différentes : le DMF, le toluène et l'acétonitrile. Les spectres d'absorption ne montrent pas de solvatochromisme significatif. Par contre, les rendements quantiques de fermeture (***o*→*f***) et d'ouverture (***f*→*o***) de cycle présentent les caractéristiques suivantes (Tableau 4) :

- les rendements quantiques de fermeture et d'ouverture de cycle du photochrome **2**, autour de 0,12, ne varient pas de façon significative en fonction du solvant ;
- les rendements quantiques de cyclisation du photochrome **1** sont deux à dix fois plus faibles que ceux du photochrome **2** ;
- le rendement quantique de cyclisation et le taux de conversion du photochrome **1** dans l'acétonitrile sont bien en dessous de ceux dans les autres solvants.

Il peut alors être déduit que la cyclisation et le transfert de proton sont des phénomènes compétitifs, en cohérence avec la chute du rendement quantique de fermeture de cycle du photochrome **1** par rapport au photochrome **2**. Les rendements quantiques d'ouverture de cycle des photochromes **1** et **2** sont, quant à eux, comparables. L'ouverture de cycle étant réalisée à 575 nm, énergie beaucoup trop faible pour réaliser le transfert de proton, cette observation est en accord avec la déduction précédente, sans toutefois y apporter un argument supplémentaire.

Tableau 4 : Caractéristiques photophysiques de 1 et 2 dans l'acétonitrile (sauf précision) à température ambiante. Les corfficients d'extinction molaire et les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture de cycle ont été déterminés selon les procédures décrites en annexe page 230 et 234, respectivement.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	**$\Phi_{o\to f}$ (τ) à 335 nm**		**λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])**	**$\Phi_{f\to o}$ à 575 nm**
1*o*	280 (39 790) 332 (47 660)	DMF : 0,05 (0,63) Toluène : 0,04 (0,76) MeCN : 0,01 (0,41)	**1*f***	265 (33 470) 318 (41 770) 373 (41 560) 390 (43 220) 585 (26 770) 626 (25 880)	DMF : 0,02 Toluène : 0,01 MeCN : 0,01
2*o*	276 (26 460) 324 (40 540)	DMF : 0,12 (0,90) Toluène : 0,15 (0,91) MeCN : 0,11 (0,94)	**2*f***	266 (24 990) 366 (29 460) 378 (29 860) 624 (16 510)	DMF : 0,01 Toluène : 0,01 MeCN : 0,01

2.2. *Fatigabilité*

L'étude de la fatigabilité consiste à irradier un échantillon successivement avec une lumière UV et une lumière visible. Le but est de tester la résistance du photochrome à un grand nombre d'ouvertures et de fermetures de cycle. A la fin de l'étude, un pourcentage de dégradation peut être mesuré à partir de la bande d'absorption de la forme ouverte (Tableau 5).

Il est intéressant de noter que la dégradation observée peut être due à :

- la photodégradation de la forme ouverte sous irradiation UV ;
- la photodégradation de la forme fermée sous irradiation UV ;
- la photodégradation de la forme fermée sous irradiation visible.

Il n'est pas trivial de déterminer les produits de dégradation, qui peuvent être nombreux. Dans la littérature, il n'existe que quelques articles comportant une analyse complète des produits de dégradation d'un diaryléthène.[165, 166] Ils sont généralement issus de la forme fermée et la dégradation peut être photo-induite ou non.

L'étude a été menée sur les photochromes **1** et **2** dans l'acétonitrile (Figure 72). A partir des solutions à l'état photostationnaire, six cycles d'irradiation sont répétés, un cycle contenant une irradiation de 10 min à 600 nm puis une autre de 6 min à 340 nm afin de retourner à l'état photostationnaire. Les solutions sont ensuite irradiées à 600 nm jusqu'à complète disparition des formes fermées afin de mesurer le pourcentage de dégradation.

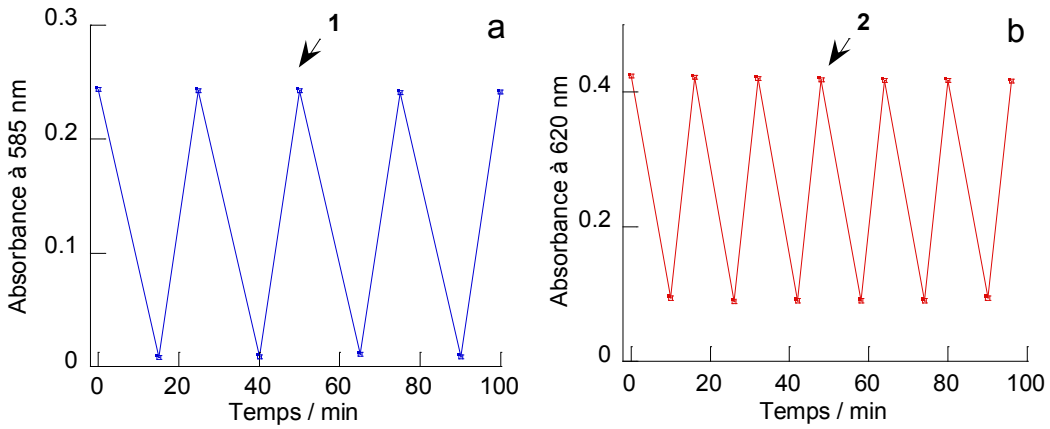


Figure 72 : Photofatigabilité de 1 (a) et 2 (b), suivi de l'absorbance de la forme fermée au cours de cycles d'irradiation à 600 nm puis 340 nm pendant une durée donnée, dans l'acétonitrile à température ambiante.

Les résultats montrent que le photochrome **1**, tout comme le photochrome de référence **2**, a une faible fatigabilité (Tableau 5). Etant donné que les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales similaires, les résultats obtenus, bien que qualitatifs, sont comparables entre eux. Nous en concluons que les groupements hydroxyles n'induisent pas de photodégradation spécifique du photochrome **1**.

Tableau 5 : Données sur la fatigabilité des systèmes photochromes 1 et 2.

	1	**2**
Dégradation	1 %	2 %
Nombre de cycles (600/340 nm)	4 cycles	6 cycles

2.3. Stabilité thermique des formes fermées 1f et 2f

La réaction d'ouverture de cycle peut se faire, certes, par irradiation lumineuse dans le visible, mais également de façon thermique. La stabilité thermique de la forme fermée d'un photochrome est un paramètre important à connaître afin d'analyser correctement les données des expériences et également pour orienter les applications possibles d'un photochrome. En effet, un photochrome thermiquement stable peut être utilisé pour le stockage d'information alors qu'un photochrome instable peut être utilisé comme capteur.

a. Principe

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'état photostationnaire est pris comme spectre de référence, dont le maximum de la bande d'absorption dans le visible est noté A_0. A partir de cet état, l'absorbance est mesurée, dans l'obscurité, en fonction du temps pour une température donnée.

La réaction d'ouverture de cycle suit une cinétique d'ordre un et n'est pas thermiquement réversible, ce qui permet d'exprimer l'absorbance A du maximum de la bande d'intérêt en fonction de la constante de vitesse de la réaction :

$$A = A_0 e^{-kt} \quad \text{ou} \quad \ln\frac{A}{A_0} = -kt$$

Si les points expérimentaux se placent de façon satisfaisante le long de la droite ayant cette équation, la constante de vitesse de la réaction à cette température peut être aisément calculée. Il en est de même du temps de demi-vie $t_{1/2}$, correspondant au temps nécessaire pour consommer la moitié de la forme fermée :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Pour terminer l'étude de la stabilité thermique, il est possible d'utiliser la loi d'Arrhenius pour remonter à l'énergie de la barrière d'activation :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k est la constante de vitesse de la réaction, A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

b. Expérience

La stabilité thermique des formes fermées **1*f*** et **2*f***, à l'air, et **1*f***, sous argon, a été mesurée dans l'acétonitrile à 20°C dans l'obscurité. La Figure 73a montre le tracé de ln A/A_0 en fonction du temps à 585 nm et 624 nm pour **1*f*** et **2*f***, respectivement.

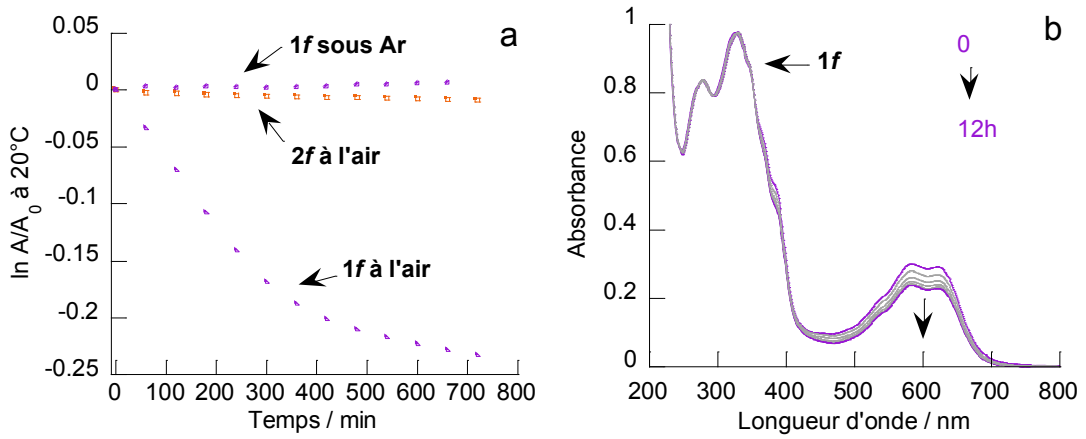


Figure 73 : (a) Absorbance en fonction du temps pour 1*f* à 585 nm, à l'air et sous argon, et 2*f* à 624 nm, dans l'acétonitrile à 20°C. (b) Spectres d'absorption de 1*f* à l'air au cours du temps.

Ni les données expérimentales de **1*f*** ni celles de **2*f*** ne sont alignées selon une droite. De plus, le faisceau de spectres d'absorption de **1*f*** au cours de l'expérience à l'air ne montre aucune augmentation sensible de la population de la forme ouverte **1*o***, alors que 30 % de la forme fermée ont déjà réagi au bout de 12h. Il en résulte non seulement que la réaction d'ouverture de cycle n'est pas la seule réaction à prendre en compte pour cette famille de photochromes, mais aussi que cette même réaction est tout à fait négligeable devant la dégradation thermique du photochrome **1*f***.

Le photochrome **2*f*** ne montre pas cette même dégradation thermique à l'air, traduisant le rôle majeur des groupements phénol dans le processus. Afin d'identifier le type de

dégradation mis en jeu, la stabilité thermique de **1*f*** a également été suivie sous argon. Aucune perte d'intensité n'a été observée, suggérant ainsi que le processus mis en jeu implique probablement une oxydation des groupements phénol du photochrome **1*f***.

Etant donné que l'usage du photochrome ne porte pas sur la mémoire optique, cette dégradation n'a pas été un frein pour les expériences ultérieures, qui ont été réalisées à l'air.

2.4. Spectroscopie de fluorescence

Les propriétés de fluorescence du photochrome **1*o*** et du photochrome de référence **2*o***, dont les fonctions phénol sont protégées par des méthyles, ont été étudiées dans plusieurs solvants.

a. Comparaison de la fluorescence des deux photochromes

Dans le toluène sous excitation à 340 nm, le photochrome de référence **2*o*** présente une émission centrée à 414 nm, correspondant à un déplacement de Stokes de 6 710 cm^{-1} et un rendement quantique de 0,01. Ces caractéristiques ne varient pas de façon significative en fonction du solvant. La fluorescence d'un photochrome peut provenir des conformations parallèles ou antiparallèles. Dans la littérature, l'étude des temps de vie de fluorescence permet parfois d'apporter des arguments pour expliquer la provenance de la fluorescence observée.[129] Cette discussion aura lieu dans une section ultérieure, consacrée aux études spectroscopiques résolues en temps (page 101).

Dans le toluène sous excitation à 340 nm, le photochrome **1*o*** présente une émission centrée à 524 nm, correspondant à un déplacement de Stokes de 10 410 cm^{-1} et un rendement quantique de 0,07.

Etant donné qu'aucune des deux formes fermées ne fluoresce, il en résulte une modulation de la fluorescence sous irradiation UV. La Figure 74 montre l'amplitude de la modulation de l'intensité de fluorescence pouvant être obtenue à partir d'une solution de **1*o*** dans le toluène. L'extinction maximale est de 81%, ce qui est bien en cohérence avec le taux de conversion photochimique présenté dans le Tableau 4.

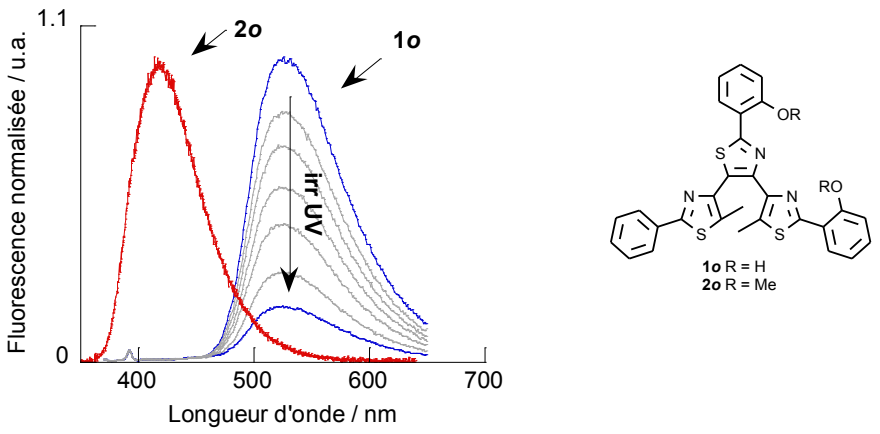


Figure 74 : Spectre d'émission normalisé de 2*o* (rouge) et faisceau de spectres d'émission de 1*o* au cours de l'irradiation à 340 nm (bleu), dans le toluène à température ambiante. Rappel de la structure des photochromes 1*o* et 2*o*.

La fluorescence du photochrome **1*o***, présentant un déplacement de Stokes très important, est caractéristique des photochromes à transfert de proton. Pour comprendre ce phénomène, il est intéressant de se pencher sur les études réalisées sur la molécule de HBT (2-(2'-hydroxyphényl)benzothiazole).[39] Cette molécule a l'avantage d'avoir une structure très proche de celle du groupement à transfert de proton du photochrome **1*o***. La Figure 75 illustre le phénomène photochimique mis en œuvre après excitation UV, appelé ESIPT (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*).

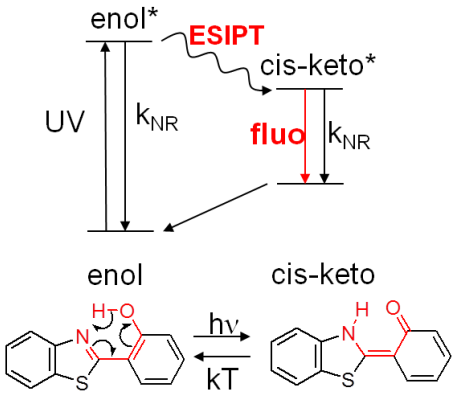


Figure 75 : Schéma partiel des processus photo-induits dans la molécule de HBT.

L'isomère thermodynamiquement stable est la forme enol. L'excitation UV permet de peupler l'état excité de la forme enol, appelé enol*. Dans cet état, l'acidité du proton phénolique est exaltée, de même que la basicité de l'azote du cycle thiazole : il en résulte un transfert de proton, menant à un état excité cis-keto*. Cet état peut ensuite se désexciter de façon radiative pour donner l'état fondamental cis-keto. Le retour à la forme enol de départ se fait par voie thermique, étant donné que la forme cis-keto n'est pas l'isomère

thermodynamiquement stable. Le transfert de proton proprement dit est effectué en moins d'une picoseconde. La bande d'absorption du HBT correspond à la différence d'énergie entre les états enol et enol*, alors que l'émission correspond à celle entre les états cis-keto et cis-keto*. La grande différence de structure entre les deux isomères implique bien un large déplacement de Stokes.

Par analogie entre le HBT et le photochrome d'intérêt, le large déplacement de Stokes de l'émission du photochrome **1*o*** provient bien de l'ESIPT. Le photochrome de référence **2*o***, n'étant pas concerné par l'ESIPT, montre bien un déplacement de Stokes normal.

b. Etude de la fluorescence dans plusieurs solvants

La fluorescence a été étudiée dans plusieurs solvants de polarités différentes (Tableau 6) :

- des solvants très polaires : l'acétonitrile et le DMSO ;
- un solvant de polarité intermédiaire : le dichlorométhane ;
- des solvants peu polaires : le toluène et le cyclohexane.

Le rendement quantique de fluorescence de **1*o*** varie de 0,07 dans les solvants peu polaires à 0,01 dans les solvants très polaires. Une explication de ce phénomène sera avancée dans la section suivante (page 101). Le solvatochromisme n'est pas très prononcé et ne suit pas une tendance clairement identifiable. Cela laisse penser que le solvant n'a pas d'influence sur la stabilisation de l'état excité cis-keto*.

Tableau 6 : Données caractéristiques de la fluorescence de 1*o* et 2*o*, dans plusieurs solvants à température ambiante. Les rendements quantiques de fluorescence sont mesurés par rapport au sulfate de quinine dans H_2SO_4 (0,5 M, Φ_f = 0,546).

1*o*	**Cyclohexane**	**Toluène**	**CH_2Cl_2**	**DMSO**	**MeCN**
Φ_f (λ_{exc} = 340 nm)	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01
λ_{em} [nm]	522	524	524	514	523
Déplacement de Stokes [cm^{-1}]	10 340	10 410	10 680	10 850	11 000
2*o*	**Cyclohexane**	**Toluène**	**CH_2Cl_2**	**DMSO**	**MeCN**
Φ_f (λ_{exc} = 325 nm)	-	0,01	-	-	0,01
λ_{em} [nm]	-	414	-	-	414
Déplacement de Stokes [cm^{-1}]	-	6 710	-	-	6 710

Il est également intéressant de regarder les spectres dans les solvants très polaires. La Figure 76 montre l'émission de **1*o*** dans l'acétonitrile et le DMSO. Une double fluorescence est observée :

- une bande vers 520 nm qui correspond à la fluorescence de l'état cis-keto* ;
- une bande vers 420 nm qui pourrait correspondre à la fluorescence observée dans le photochrome de référence **2*o***.

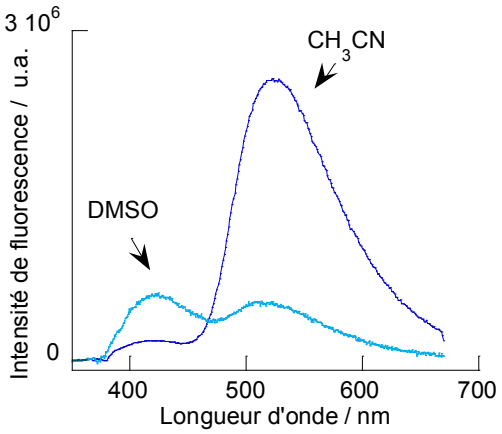


Figure 76 : Superposition des spectres d'émission du photochrome 1*o* dans l'acétonitrile (bleu foncé) et le DMSO (bleu clair) à température ambiante.

Comme expliqué dans la littérature,[39] les solvants très polaires favorisent la rotation autour de la liaison C-C reliant le cycle thiazole et le phénol, affaiblissant la liaison hydrogène nécessaire à l'ESIPT. La bande d'émission vers 420 nm pourrait rendre compte de la fluorescence d'une forme enol* twistée pour laquelle la liaison hydrogène serait rompue et qui n'aurait donc pas la possibilité de transférer un proton.

c. Bilan de l'étude de la fluorescence stationnaire

En conclusion, le photochrome **1*o*** présente une fluorescence originale à large déplacement de Stokes, caractéristique de l'ESIPT. Etant donné que la forme fermée **1*f*** n'est pas (ou très peu) fluorescente, l'émission peut être modulée par la réaction photochimique. Les solvants très polaires, quant à eux, entrainent un quenching de la fluorescence (chute du rendement quantique à 0,01) mais permettent par ailleurs l'observation d'une double fluorescence, l'une caractéristique de l'ESIPT et l'autre provenant d'une forme enol*, vraisemblablement twistée.[39] Pour la clarté du raisonnement, cette fluorescence minoritaire, ne sera pas reprise dans les discussions ultérieures à propos des expériences dans l'acétonitrile.

3. Spectroscopie résolue en temps

Afin d'étudier la compétition entre les deux types et photochromisme, la cyclisation et l'ESIPT, il est essentiel de se placer à une échelle de temps courte. En effet, les espèces formées après le transfert de proton ne sont pas thermodynamiquement stables et ne peuvent être observées que de manière indirecte par les techniques de spectroscopie stationnaire. Des expériences d'absorbance transitoire nanoseconde et femtoseconde ont été réalisées en collaboration avec Michel Sliwa au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 1). Les mesures des temps de vie de fluorescence ont été réalisées avec l'aide de Rémi Métivier au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan)

3.1. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde du photochrome 1o

a. Espèces observables

Les techniques de spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde permettent de suivre l'absorbance d'un échantillon après un pulse laser d'une durée de l'ordre de la nanoseconde. Les espèces qui pourront être observées sont donc celles dont la durée de vie est supérieure à la nanoseconde. La Figure 77 illustre de façon schématique les principaux processus photochimiques mis en jeu à partir du photochrome **1*o*** dans l'acétonitrile.

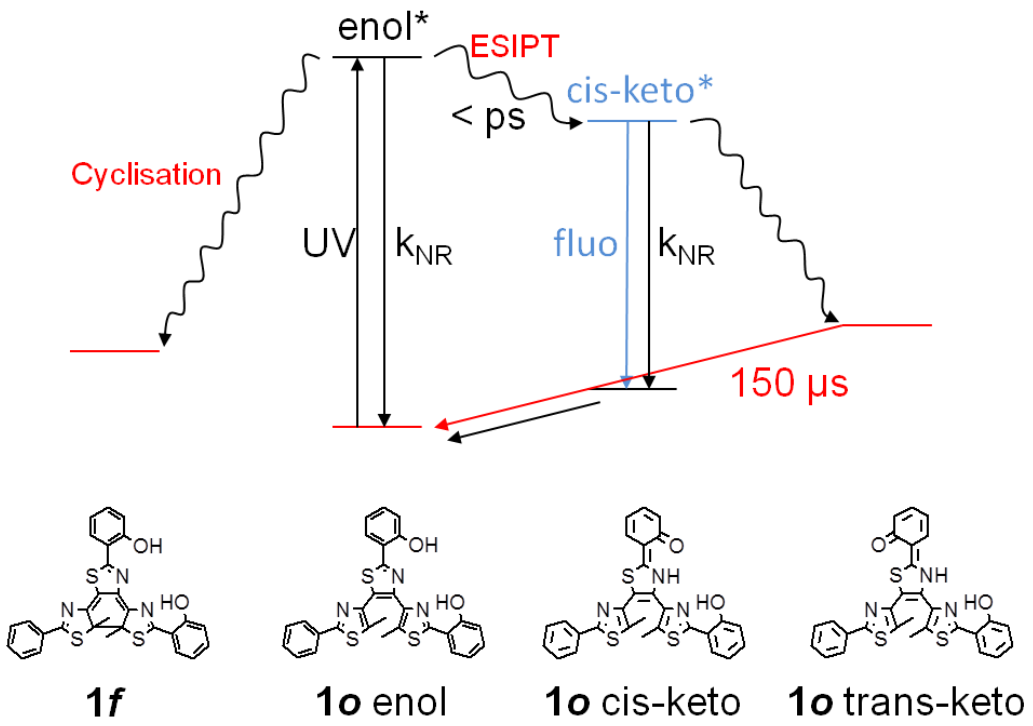


Figure 77 : Schéma simplifié des processus photo-induits pour 1. Les états en rouge sont observables en spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde et l'état en bleu est émissif.

L'excitation nanoseconde permet de peupler l'état excité enol*, qui possède trois voies de désexcitation. En plus de la désexcitation non radiative conduisant à l'état enol de départ, le photochrome peut soit effectuer une cyclisation à six électrons π, menant à l'isomère thermodynamiquement stable **1*f***, soit effectuer un transfert de proton à l'état excité (ESIPT), menant à l'état excité cis-keto*. L'isomère keto peut ensuite se désexciter de façon radiative ou non pour mener à l'état fondamental cis-keto, ou bien subir une réaction d'isomérisation cis/trans qui conduit à l'isomère trans-keto.[46] A température ambiante, cet isomère revient de façon thermique à la forme ouverte de départ **1*o*** enol.

Les espèces ayant une durée de vie suffisante pour être observée en spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde sont les isomères stables **1*o*** enol et **1*f***, ainsi que l'isomère trans-keto.[46] Les autres espèces transitoires, en particulier l'isomère **1*o*** cis-keto, ne peuvent être observées qu'avec des techniques de spectroscopie femtoseconde.

b. Spectres d'absorption et déclins

La Figure 78 montre les spectres d'absorption obtenus de 10 µs à 1 180 µs après excitation à 330 nm dans l'acétonitrile. Chaque spectre représente la différence d'absorbance avant et après irradiation. Trois bandes peuvent être identifiées :

- une bande à 610 nm correspondant à la forme fermée **1*f*** ;
- une bande à 450 nm correspondant à l'isomère trans-keto ;[46]
- une bande négative à 340 nm correspondant à la dépopulation de la forme ouverte de départ **1*o***.

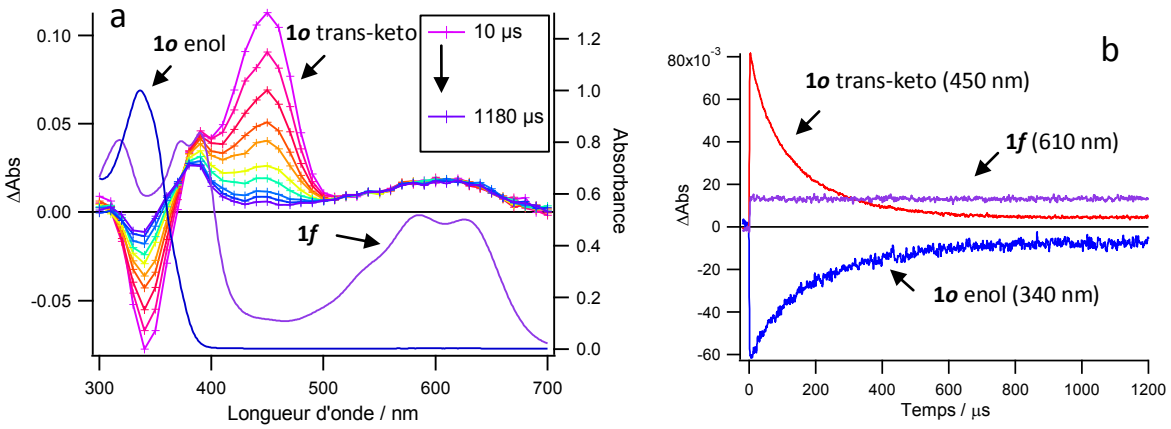


Figure 78 : (a) Superposition des spectres d'absorption des isomères 1*o* et 1*f* dans le toluène et du faisceau de spectres d'absorption transitoire nanoseconde du photochrome 1*o* après excitation à 330 nm dans l'acétonitrile, à température ambiante. (b) Superposition des déclins à 340 nm (bleu), 450 nm (rouge) et 610 nm (violet) après excitation nanoseconde à 355 nm dans l'acétonitrile, à température ambiante.

La décroissance de la bande à 450 nm au profit celle à 340 nm illustre le retour thermique de l'isomère **1*o*** trans-keto vers l'isomère **1*o*** enol de départ, puisque la dépopulation de l'état **1*o*** trans-keto correspond à la repopulation de l'état **1*o*** enol de départ. Le point isobestique à 375 nm rend bien compte du caractère monomoléculaire de la transformation observée. Il en est déduit que l'isomère trans-keto est unique : un seul des deux protons phénoliques est effectivement transféré après excitation nanoseconde. Etant donné que la fonction OH_1 est la plus acide (voir l'attribution des déplacements chimiques de la ^{1}H RMN à la Figure 69), la fonction trans-keto se trouverait sur le groupement central du photochrome (comme indiqué sur la Figure 77). Notons que la spectroscopie RMN nous renseigne sur l'acidité des protons à l'état fondamental : il est ici supposé que les acidités à l'état excité suivent la même tendance.

La forme fermée **1*f*** est ici spectatrice, puisqu'elle est stable sur toute la durée de l'expérience : sa concentration ne varie donc pas.

Un certain nombre de caractéristiques physicochimiques (temps de vie, rendements quantiques, etc.) peuvent être déduites de cette expérience.

c. Détermination des rendements quantiques

Principe

L'enjeu est de calculer les rendements quantiques de formation des espèces **1*o*** trans-keto et **1*f***. D'une façon générale, dans les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert, la variation d'absorbance ΔA de la solution est exprimée de la manière suivante :

$$A^{avant\ exc}(\lambda) = \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ enol} l c_0$$

$$A^{après\ exc}(\lambda) = \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ enol} l (c_0 - c_{\mathbf{1o}\ trans-keto} - c_{\mathbf{1f}}) + \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ trans-keto} l c_{\mathbf{1o}\ trans-keto} + \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1f}} l c_{\mathbf{1f}}$$

$$\Delta A(\lambda) = A^{après\ exc}(\lambda) - A^{avant\ exc}(\lambda)$$

$$= l c_{\mathbf{1o}\ trans-keto}\left(\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ trans-keto} - \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ enol}\right) + l c_{\mathbf{1f}}\left(\varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1f}} - \varepsilon^{\lambda}_{\mathbf{1o}\ enol}\right) \qquad (1)$$

c_0 est la concentration initiale en photochrome, l est la largeur de la cuve contenant la solution, ε_i^{λ} est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce concernée.

Le rendement quantique Φ_i est défini comme étant le rapport entre la quantité c_i de photoproduit formé et la quantité molaire de photons absorbés lors de l'excitation. En pratique, une référence de rendement quantique connu est utilisée.

Une solution de benzophénone dans l'acétonitrile est choisie comme référence (Figure 79). En effet, après excitation dans sa bande d'absorption, l'état triplet excité de la benzophénone est formé avec un très bon rendement quantique ($\Phi_B \approx 1$). La Figure 79 montre la décroissance de l'état triplet de la benzophénone, mesurée dans l'acétonitrile à 525 nm après excitation à 355 nm. Connaissant le coefficient d'extinction molaire du triplet de la benzophénone ($\varepsilon_{tB}^{525} \approx$ 7 000 $M^{-1}cm^{-1}$), le peuplement de l'état triplet peut être estimé.[167, 168]

$$c_{tB\ max} = \frac{\Delta A_{B\ max}(\lambda)}{l\varepsilon_{tB}^{\lambda}}$$

$$c_{tB\ max} = 3{,}4 * 10^{-5}\ \text{mol}^{-1}\text{L}$$

$c_{tB\ max}$ est la concentration de la benzophénone dans son état triplet immédiatement après excitation à 355 nm, $\Delta A_{B\ max}(525) = 0{,}24$ est la variation d'absorbance maximale de la solution de benzophénone à la longueur d'onde d'observation $\lambda = 525$ nm, $l = 1$ cm est la largeur de la cuve et ε_{tB}^{525} est le coefficient d'extinction molaire du triplet de la benzophénone à 525 nm.

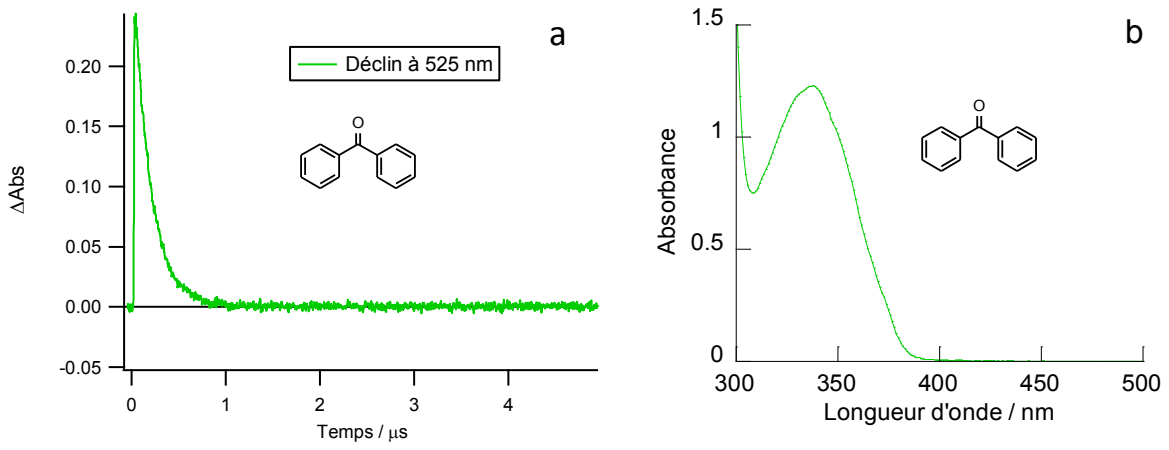


Figure 79 : (a) Déclin à 525 nm de la benzophénone après excitation à 355 nm dans l'acétonitrile à température ambiante. (b) Spectre d'absorption de la benzophénone correspondant.

Ainsi, le rapport des rendements quantiques de formation de l'isomère d'intérêt et du triplet de la benzophénone s'exprime en s'affranchissant des caractéristiques du pulse d'excitation.

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_{tB}} = \frac{c_i / A_0(\lambda_{exc})}{c_{tB\ max} / A_{B\ max}(\lambda_{exc})}$$

$A_{B\ max}(\lambda_{exc}) = 0{,}87$ est l'absorbance de la solution de référence de benzophénone à la longueur d'onde d'excitation et $A_0(\lambda_{exc}) = 0{,}66$ est l'absorbance de la solution de photochrome de départ à la longueur d'onde d'excitation.

Rendement quantique de formation de l'isomère 1f dans l'acétonitrile

Le rendement quantique de formation de l'isomère **1*f*** est calculé dans l'acétonitrile après excitation à 355 nm à partir de la courbe de déclin à la longueur d'onde d'observation $\lambda = 610$ nm (Figure 78). A cette longueur d'onde, seul l'isomère **1*f*** absorbe, ce qui permet la détermination directe de la concentration d'isomère formé.

$$\Delta A(610) = \varepsilon_{\mathbf{1f}}^{610} l c_{\mathbf{1f}}$$

$$c_{\mathbf{1f}} = 4{,}8 * 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où le rendement quantique calculé à $\lambda_{exc} = 355$ nm :

$$\frac{\Phi_{\mathbf{1f}}}{\Phi_{tB}} = \frac{c_{\mathbf{1f}} / A_0(355)}{c_{tB\ max} / A_{B\ max}(355)}$$

$$\Phi_{\mathbf{1f}} = 0{,}02$$

Rendement quantique de formation de l'isomère 1o trans-keto dans l'acétonitrile

Le rendement quantique de formation de l'isomère **1*o*** trans-keto n'est pas calculé à partir de la courbe de déclin observée à 450 nm (maximum d'absorbance de l'isomère **1*o*** trans-keto) car le coefficient d'extinction molaire n'est pas connu. La courbe de déclin à 340 nm est alors utilisée, puisque, à cette longueur d'onde, l'absorbance de l'isomère **1*o*** trans-keto peut être raisonnablement négligée (Figure 78). La concentration de l'isomère est alors déterminée de manière indirecte, en utilisant la variation d'absorbance maximale, c'est-à-dire immédiatement après l'excitation. En reprenant l'équation (1) avec $\varepsilon_{\mathbf{1a}\ trans-keto}^{340} = 0$, l'équation ci-dessous est obtenue.

$$\Delta A_{max}(340) = -\varepsilon_{\mathbf{1o}\ enol}^{340} l c_{\mathbf{1o}\ trans-keto} + l c_{\mathbf{1f}} (\varepsilon_{\mathbf{1f}}^{340} - \varepsilon_{\mathbf{1o}\ enol}^{340})$$

$$c_{\mathbf{1o}\ trans-keto} = \frac{lc_{\mathbf{1f}}\left(\varepsilon_{\mathbf{1f}}^{340} - \varepsilon_{\mathbf{1o}\ enol}^{340}\right) - \Delta A_{max}(340)}{l\varepsilon_{\mathbf{1o}\ enol}^{340}}$$

$$c_{\mathbf{1o}\ trans-keto} = 1{,}5 * 10^{-6}\ \text{mol.L}^{-1}$$

D'où le rendement quantique calculé à $\lambda_{exc} = 355$ nm :

$$\frac{\Phi_{\mathbf{1o}\ trans-keto}}{\Phi_{tB}} = \frac{c_{\mathbf{1o}\ trans-keto}/A_0(355)}{c_{tB\ max}/A_{B\ max}(355)}$$

$$\Phi_{\mathbf{1o}} = 0{,}06$$

Discussion

La méthode décrite ci-dessus est l'un des moyens pour accéder à la valeur des rendements quantiques de formation des isomères **1*o*** trans-keto et **1*f***. Par exemple, il est également possible de calculer la concentration de l'isomère **1*f*** en utilisant la courbe de déclin à 340 nm. En effet, au-delà de 1 000 µs, la courbe marque un plateau, signifiant que l'isomère **1*o*** trans-keto s'est totalement transformé en isomère de départ **1*o*** enol. La variation d'absorbance résiduelle n'est alors due qu'à la forme fermée **1*f***. La concentration $c_{\mathbf{1f}} = 2{,}5 * 10^{-7}$ mol^{-1}L ainsi calculée est du même ordre de grandeur que celle précédemment trouvée. L'erreur est majoritairement due à l'imprécision de la détermination du coefficient d'extinction molaire de la forme fermée **1*f***. Non seulement il est déterminé de façon indirecte, puisque l'isomère ne peut pas être isolé, mais, pour des raisons de solubilité, il n'a pas été déterminé dans l'acétonitrile. Compte tenu de l'allure du spectre, il est raisonnable de négliger le solvatochromisme de l'isomère **1*f*** pour les longueurs d'onde dans le visible – l'unique bande d'absorption y est large. Par contre, ce phénomène n'est plus anodin lorsqu'il s'agit des longueurs d'onde dans l'UV, où les bandes sont plus fines. Il est donc préférable de déterminer la concentration de l'isomère **1*f*** à partir d'une longueur d'onde d'observation située dans le visible. Par ailleurs, cette remarque est également valable dans la détermination des rendements quantiques de cyclisation à l'aide d'une expérience de photolyse continue.

La méthode décrite ci-dessus a été déclinée afin de déterminer les rendements quantiques de formation des isomères **1*o*** trans-keto et **1*f*** dans des solvants de polarité différentes : le DMF, le toluène et l'acétonitrile (Tableau 7).

- $\Phi_{o\rightarrow f}$ est le rendement quantique de cyclisation de **1*o*** vers **1*f*** mesuré par photolyse continue ;
- Φ_{1f} est le rendement quantique de formation de **1*f*** mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ;
- $\Phi_{1o\ \text{trans-keto}}$ est le rendement quantique de formation de **1*o*** trans-keto mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ;
- $\Phi_{f\ 1o}$ et le rendement quantique de fluorescence de **1*o***.

Tableau 7 : Rendements quantiques des différents processus photochimiques (cyclisation, formation de 1*o* trans-keto, fluorescence) de 1*o* à température ambiante.

Solvant	$\Phi_{o\rightarrow f}$	Φ_{1f}	$\Phi_{1o\ \text{trans-keto}}$	$\Phi_{f\ 1o}$
DMF	0,05	0,09	0,06	-
Toluène	0,04	0,07	0,02	0,07
CH_3CN	0,01	0,02	0,06	0,01

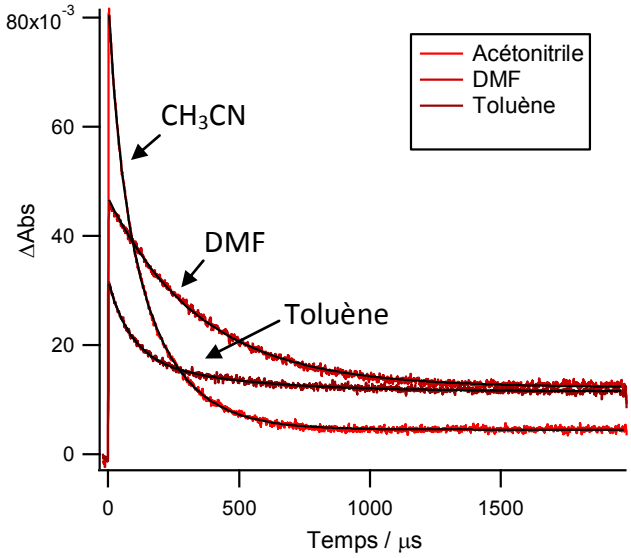
Dans un premier temps, le rendement quantique de formation de **1*f*** peut être comparé avec le rendement quantique de cyclisation, mesuré grâce à une expérience de photolyse continue. Ces deux rendements quantiques sont tous les deux définis comme étant le rapport entre la quantité de photoproduit formé et la quantité molaire de photons absorbés. Il est alors normal que les deux méthodes de mesure amènent à des rendements quantiques similaires qui suivent une même tendance en fonction du solvant.

Il est également pertinent de comparer les rendements quantiques de formation de l'isomère **1*o*** trans-keto avec les rendements quantiques de fluorescence. En effet, la fluorescence provient de l'état excité cis-keto*, atteint après le transfert de proton, mais l'état cis-keto* peut également se désexciter en effectuant une réaction d'isomérisation conduisant au trans-keto. Les données indiquent que, dans les solvants très polaires, la réaction d'isomérisation ($\Phi_{1o\ \text{trans-keto}}$ = 0,06) prime sur la fluorescence ($\Phi_{f\ 1o}$ = 0,01) et que, dans les solvants peu polaires, le phénomène est inversé. Etant donné que les solvants très polaires déstabilisent la liaison hydrogène et favorisent ainsi la rotation autour de la liaison C-C entre le cycle thiazole et le groupement phénolique, il ne serait pas étonnant que les solvants très polaires favorisent le chemin de désexcitation passant par la réaction d'isomérisation.

d. Détermination du temps de vie de l'isomère 1*o* trans-keto

Dans l'acétonitrile et le toluène, un modèle bi-exponentiel a pu être ajusté sur les courbes de déclin de l'isomère trans-keto à 450 nm. Dans le DMF, un modèle mono-exponentiel a été suffisant (Figure 80). Les temps longs sont de l'ordre de quelques centaines de microseconde tandis que les temps courts sont de quelques dizaines de microseconde. D'après la littérature, l'état trans-keto est un équilibre entre le trans-keto plan (temps long) et le trans-keto twisté, qui présente un angle dièdre entre le phénol et le thiazole (temps court).[169]

Les temps de vie sont plus longs dans le toluène, cela se comprend puisque les solvants apolaires ne favorisent pas la rotation autour de la liaison C-C joignant les deux cycles. Le retour vers la forme enol de départ sera donc plus long que celui dans les solvants polaires. Par contre, le cas particulier du DMF n'est pas expliqué : il est probable que des interactions spécifiques entre le solvant et le photochrome soient responsables de ce comportement.



Solvant	$\tau_{1o\ trans\text{-}keto}$ [µs]	
DMF	353	-
Toluène	406	85
Acétonitrile	167	43

Figure 80 : Superposition des déclins à 450 nm et des ajustements bi-exponentiels correspondants du photochrome 1*o* après excitation à 355 nm dans l'acétonitrile (rouge vif), le DMF (rouge) et le toluène (rouge foncé). Valeurs des temps de vie de l'isomère 1*o* trans-keto, d'après les déclins à 450 nm, dans différents solvants.

3.2. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde de la référence 2o

Le photochrome de référence **2*o*** n'effectue pas de transfert de proton. Le spectre d'absorption n'évolue pas à l'échelle de la milliseconde et ne montre que les bandes d'absorption correspondant à la forme fermée **2*f*** et à la dépopulation de **2*o***. Par contre, à temps court (0-5 µs), la contribution d'un état triplet est identifiée dans le visible sur la plage 400-700 nm (Figure 81a). Les déclins sont bien reproduits par des mono-exponentielles : les temps de vie sont calculés à 39 ns sous dioxygène et à 250 ns sous diazote (Figure 81b). Le dioxygène étant connu pour quencher l'état triplet, son temps de vie s'en trouve diminué.

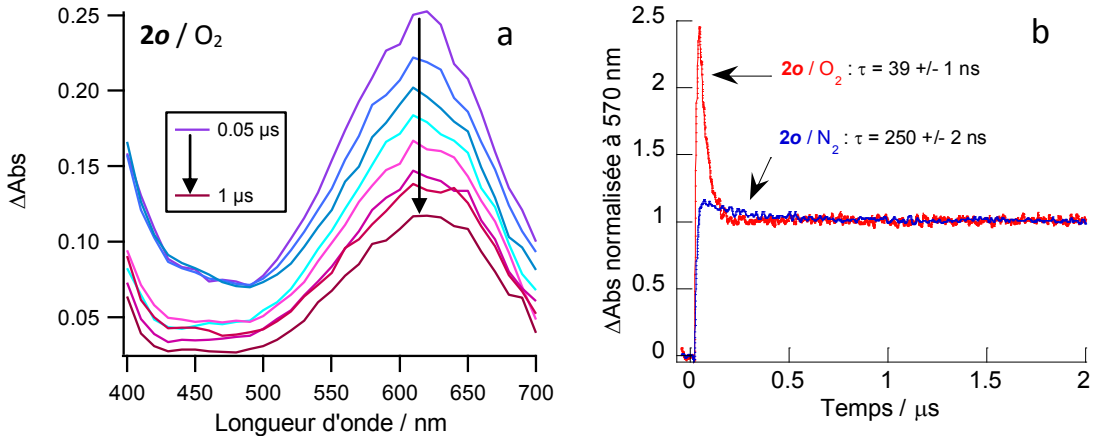


Figure 81 : (a) Spectres d'absorption différentielle de 2*o* après excitation à 355 nm obtenus à partir d'une solution sous dioxygène. (b) Déclins normalisés à 570 nm sous diazote (bleu) et sous dioxygène (rouge), dans l'acétonitrile à température ambiante, et les temps de vie correspondants.

En accord avec l'étude exhaustive récente faite par l'équipe de Miyasaka pour les diaryléthènes normaux, l'état triplet est attribué à la forme parallèle.[129] En effet, l'état S_1 de la forme parallèle possède un temps de vie long, puisqu'il ne conduit pas à la fermeture du cycle, et permet ainsi une relaxation par croisement intersystème. Ceci est confirmé par l'absence de point isobestique et l'absence d'augmentation de la bande d'absorption de la forme fermée lors du déclin de la forme triplet (Figure 81a). Il est difficile de quantifier la formation de la forme fermée **1*f*** entre les deux expériences, sachant qu'entre chaque impulsion laser, la solution ne revient pas complètement à l'état initial, malgré l'utilisation d'une irradiation visible secondaire pour limiter ce problème. L'absorbance à 355 nm est alors différente au cours du temps et pour les différentes expériences.

3.3. Temps de vie de fluorescence

Les temps de vie de fluorescence de **1*o*** et **2*o*** ont été mesurés dans l'acétonitrile et le toluène par comptage de photons uniques (Tableau 8). Les déclins sont bien reproduits par des fonctions bi-exponentielles ($\chi^2 < 1,2$).

Tableau 8 : Temps de vie de fluorescence des photochromes 1*o* et 2*o* et leurs contributions « a » mesurés dans l'acétonitrile et le toluène à température ambiante.

τ_f [ps] (a)	Acétonitrile	Toluène	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]
1*o*	76 (0,94) 262 (0,05)	885 (0,87) 214 (0,13)	330	520
2*o*	89 (0,79) 191 (0,21)	94 (0,98) 900 (0,02)	330	420

Pour **1*o***, la contribution majoritaire est attribuée à l'émission de l'état **1*o*** cis-keto*, peuplé après l'ESIPT. Son temps de vie vaut 76 ps dans l'acétonitrile et 885 ps dans le toluène. Les rendements quantiques de fluorescence suivent également la même tendance (Tableau 6 : $\Phi_f = 0,01$ dans l'acétonitrile et 0,07 dans le toluène). Il a été expliqué précédemment que l'état **1*o*** cis-keto* pouvait se désexciter par émission de fluorescence ou par isomérisation cis/trans vers l'état **1*o*** trans-keto. Dans les solvants peu polaires, l'isomérisation n'est pas favorisée, comme l'ont démontré les expériences de spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde (Tableau 7 : $\Phi_{\mathbf{1o}\ \text{trans-keto}} = 0,06$ dans l'acétonitrile et 0,02 dans le toluène). Il en résulte une augmentation du temps de vie de l'état émissif **1*o*** cis-keto*, puisque la fluorescence est alors la voie privilégiée. La deuxième contribution minoritaire de 200 ps est indépendante de la polarité du solvant, ce qui tend à l'attribuer à une forme **1*o*** enol* ou une forme parallèle, comme pour **2*o*** (voir ci-dessous).

Pour le photochrome de référence **2*o***, la contribution majoritaire ne varie pas de façon significative avec le solvant ($\tau_f = 89$ ps dans l'acétonitrile et 94 ps dans le toluène). Elle est attribuée à l'état S_1 de la conformation parallèle du photochrome, qui ne conduit pas au photoproduit **2*f*** mais qui peut être émissif. Cette hypothèse sera confirmée par des mesures d'absorption transitoire femtoseconde (voir page 111). La deuxième contribution minoritaire (21%) de 190 ps dans l'acétonitrile est attribuée à une autre forme parallèle non réactive.[90] La contribution de 900 ps dans le toluène est très faible (2%) et n'est pas attribuée avec certitude.

3.4. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Afin d'obtenir le schéma complet des processus photophysiques en jeu au sein du photochrome **1** et de la référence **2**, des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées après excitation à 325 nm dans l'acétonitrile. La Figure 82 montre les spectres d'absorption transitoire (variation d'absorbance avec et sans pompe) obtenus pour **1*o*** et **2*o*** aux temps 0-0,6 ps, 0,7-10 ps et 12,5-400 ps.

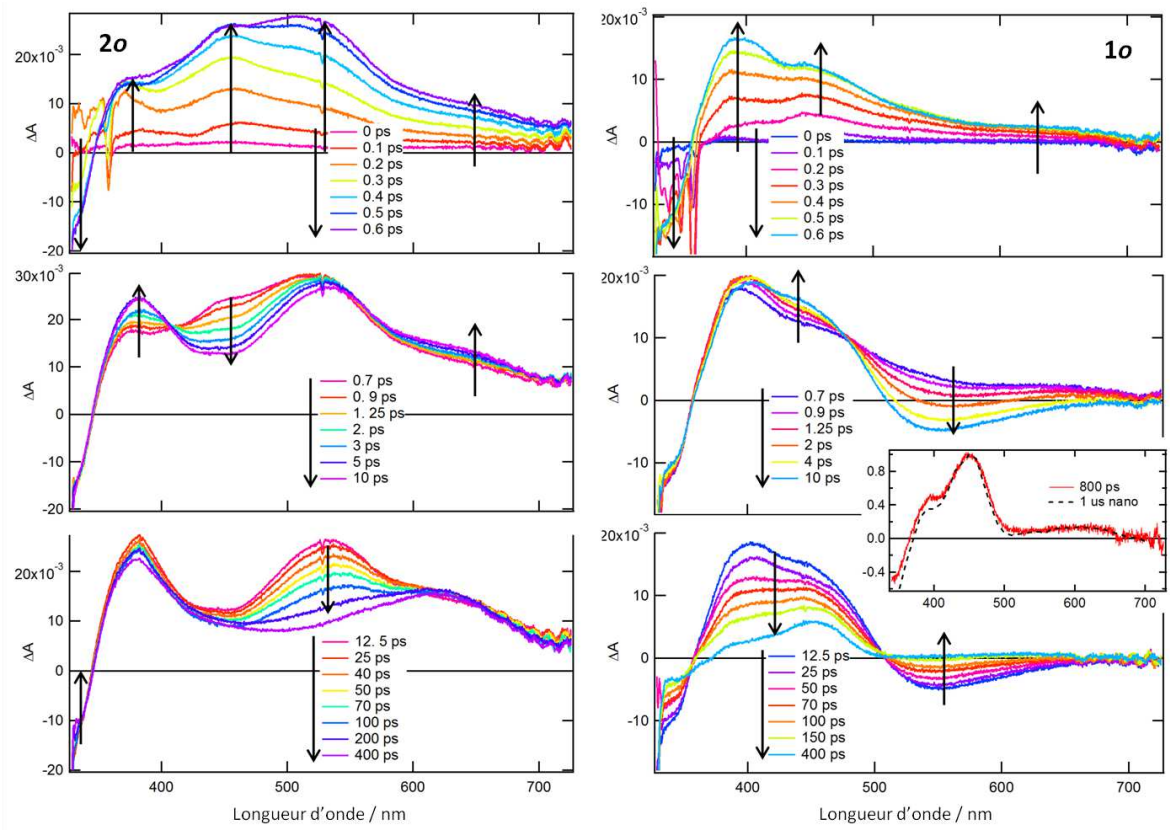


Figure 82 : Spectres d'absorption transitoire pour différents temps de 1*o* (droite) et 2*o* (gauche) après excitation femtoseconde à 325 nm dans l'acétonitrile à température ambiante. Inset : Spectres d'absorption normalisés obtenus après excitation nanoseconde (1 µs après l'excitation) et après excitation femtoseconde (800 ps après l'excitation).

a. <u>Photochrome de référence 2*o*</u>

Pour **2*o*** (Figure 82 gauche), on observe la formation de deux bandes entre 0 et 0,6 ps : la première, négative, entre 320-340 nm correspond à la bande de dépopulation de la forme ouverte **2*o***, tandis que la seconde, positive, couvrant la zone 340-700 nm correspond à l'absorbance des nouvelles espèces formées. Cette bande a quatre maxima : 375 nm, 455 nm, 535 nm et 620 nm. A 400 ps, seuls les maxima à 375 nm et 620 nm perdurent et correspondent au spectre d'absorption transitoire nanoseconde : ils correspondent donc à la forme fermée **2*f***. Entre 0,7 et 10 ps, la bande à 455 nm décroit (τ = 1,36 +/- 0,1 ps) au profit des bandes de la forme fermée **2*f*** à 375 et 620 nm, avec la présence de deux points

isobestiques à 400 et 560 nm. Pendant ce temps, la bande de dépopulation reste stable. La bande à 455 nm correspond donc à un état intermédiaire conduisant à la formation de la forme fermée **2*f***. La dernière bande, à 535 nm, décroit (τ = 111 +/- 5 ps) au profit de la bande de dépopulation. Le temps de vie de cet intermédiaire correspond à la contribution majoritaire de celui de la fluorescence de **2*o***, mesuré par comptage de photons uniques (Tableau 8). Cette bande, à 535 nm, est alors attribuée à l'état excité S_1 de la forme **2*o*** parallèle, fluorescente mais ne pouvant donner lieu à la réaction photochrome selon les règles de Woodward-Hoffmann. Les différents processus photophysiques sont résumés sur la Figure 83.

Remarquons que deux voies sont possibles pour la formation de la forme fermée **2*f***. L'excitation à 325 mn est de forte énergie et conduit le photochrome **1*o*** dans un état excité supérieur à 1 et vibrationellement excité. La relaxation (en moins de 200 fs) de cet état conduit à différentes géométries de l'état S_1 antiparallèle qui, dans le cas majoritaire, relaxent de façon ultrarapide *via* une intersection conique vers la ferme fermée finale **1*f***. Le deuxième chemin serait associé à un état S_1 de géométrie plus proche de l'état fermé, qui se désexcite vers l'état fondamental **1*f*** en 1,36 ps.

b. Ligand photochrome d'intérêt 1*o*

Pour **1*o***, l'excitation à 325 nm conduit, entre 0 et 0,6 ps, à la formation d'une bande de dépopulation négative entre 320 et 340 nm et une bande large positive dans le visible (Figure 82 droite). La bande dans le visible présente trois maxima : 395 nm, 455 nm et 610 nm. Entre 0,7 et 10 ps, les bandes à 395 et 455 nm augmentent simultanément avec l'apparition d'une bande négative de 500 à 700 nm. Le spectre à 10 ps est alors composé d'une bande à 395 nm accompagné d'un épaulement à 455 nm et d'une bande négative entre 500 et 700 nm : ce spectre est caractéristique de la forme **1*o*** cis-keto* fluorescente (d'où la bande négative due à l'émission stimulée de **1*o*** cis-keto*). Le processus en jeu entre 0,7 et 10 ps est une relaxation de l'état **1*o*** cis-keto* vibrationellement excité (aussi appelé état « chaud », τ = 1,8 +/- 0.1 ps) vers l'état **1*o*** cis-keto* relaxé, émissif. Entre 12,5 et 400 ps, l'ensemble du spectre dans le visible décroît (τ = 84 +/- 5 ps) tandis que la bande à 320-340 nm est partiellement repeuplée (≈ 70% de repopulation). Le spectre final à 800 ps est celui de la forme **1*o*** trans-keto (Figure 82 inset) et est superposable à celui obtenu après excitation nanoseconde (1 µs après l'excitation) : nous y retrouvons la bande de la forme **1*o***

trans-keto (450 nm) et celles du photoproduit **1*f***, très minoritaire (610 nm). D'après la bande de dépopulation entre 12,5 et 400 ps, il est estimé que 70% de la forme **1*o*** cis-keto* revient à l'état fondamental **1*o*** enol de départ, alors que 30% effectue l'isomérisation cis/trans menant à l'état **1*o*** trans-keto. Remarquons également que le temps de vie de la forme **1*o*** cis-keto* (84 +/- 5 ps) correspond bien à la contribution majoritaire de celui de la fluorescence de **1*o***, mesuré par comptage de photons uniques (Tableau 8). Les différents processus photophysiques sont résumés sur la Figure 83.

Remarquons que la réaction de cyclisation est environ dix fois moins efficace pour **1*o*** que pour la référence **2*o***, alors que les deux bandes de dépopulation sont d'intensités similaires. Cela est bien compatible avec les rendements quantiques mesurés par photolyse continue (Tableau 4). Il en résulte que la réaction de cyclisation, plus lente (quelques centaines de femtoseconde)[129] et nécessitant un réarrangement structural important du cœur hexatriène, n'est pas la voie de désexcitation privilégiée devant l'ESIPT, plus rapide (quelques dizaines de femtoseconde) et ne nécessitant pas de réarrangement structural. Remarquons également l'absence d'émission de la forme parallèle car l'ESIPT se produit pour les deux formes (parallèle et antiparallèle).

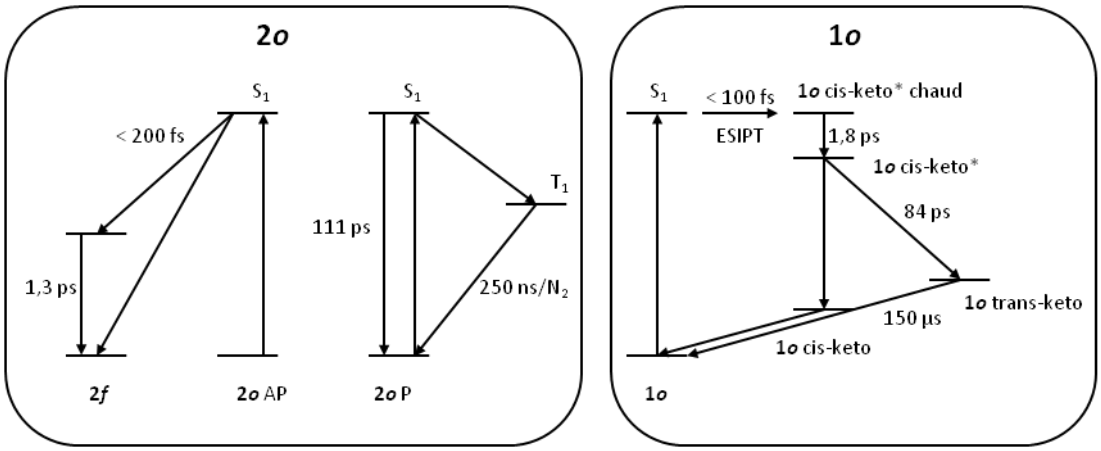


Figure 83 : Processus photophysiques majoritaires (la fermeture de cycle a été omise pour 1*o*). AP : antiparallèle, P : parallèle

4. Conclusion

Un nouveau ligand biphotochrome a été synthétisé et caractérisé par spectroscopie d'absorption stationnaire et résolue en temps. Il présente une cavité de type Salen pour la complexation de métaux de transition, un motif hexatriène pouvant être photocyclisé et deux groupements hydroxyphénylthiazole permettant un transfert de proton à l'état excité (ESIPT). Ce ligand peut être qualifié de multifonctionnel, au vu de ses multiples propriétés optiques, de leur interdépendance et de leur modulation potentielle par l'introduction d'un métal de transition.

La photocyclisation a été caractérisée par spectroscopie d'absorption stationnaire. Une faible fatigabilité a été mesurée sur quelques cycles d'irradiation et la forme fermée est thermiquement stable en l'absence d'oxygène.

Le photochromisme à transfert de proton a été caractérisé par fluorescence et par spectroscopies d'absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde. De plus, l'analyse menée à partir de ces expériences, couplée à la spectroscopie RMN, a permis de déterminer qu'un unique proton était transféré, sur les deux groupements hydroxyphénylthiazole. S'il n'inhibe pas totalement la réaction de photocyclisation, le transfert de proton fait chuter de manière drastique son rendement quantique. La spectroscopie d'absorption transitoire a permis de dessiner les chemins de désexcitation possibles à partir de l'état S_1 enol* atteint après irradiation UV du photochrome.

Les interactions entre les photochromismes à transfert de proton et la cyclisation ont été mises à jour par les études spectroscopiques réalisées dans plusieurs solvants. La modulation de la polarité du solvant permet de choisir l'expression majoritaire d'un phénomène plutôt que d'un autre.

De futures études pourraient permettre la déprotection de l'une ou l'autre des fonctions phénol. Les propriétés de chacun des deux transferts de proton pourraient alors être comparées à celles du ligand discuté dans cette section. De plus, le processus de fluorescence mériterait d'être approfondi afin d'identifier les isomères correspondant aux contributions minoritaires des temps de vie.

II. Complexation du ligand biphotochrome de type Salen

Le ligand **1*o***, dont la synthèse et l'étude photophysique sont décrites dans la section précédente, présente une sphère de coordination de type Salen. Il est alors capable de complexer une large gamme de métaux de transition. L'objet de la présente section sera d'étudier la complexation de métaux paramagnétiques tels que le cuivre(II), diamagnétiques tels que le zinc(II) ou pouvant être l'un ou l'autre selon l'environnement tels que le nickel(II).

1. Photochromisme de seuil et complexation par le Cu(II) ou le Ni(II)

1.1. Principe

Le photochromisme de seuil, ou *gated photochromism*, est défini comme étant un type de photochromisme pour lequel l'une ou les deux formes d'un système photochrome sont transformées de façon réversible en une forme non photochrome.[1] La réaction photochrome est alors autorisée ou interdite par un stimulus externe comme le pH, l'oxydoréduction, la solvatation ou la température. Ce phénomène est illustré à la Figure 84 et trouve une place de choix dans la littérature.[144, 145, 147, 148, 170, 171]

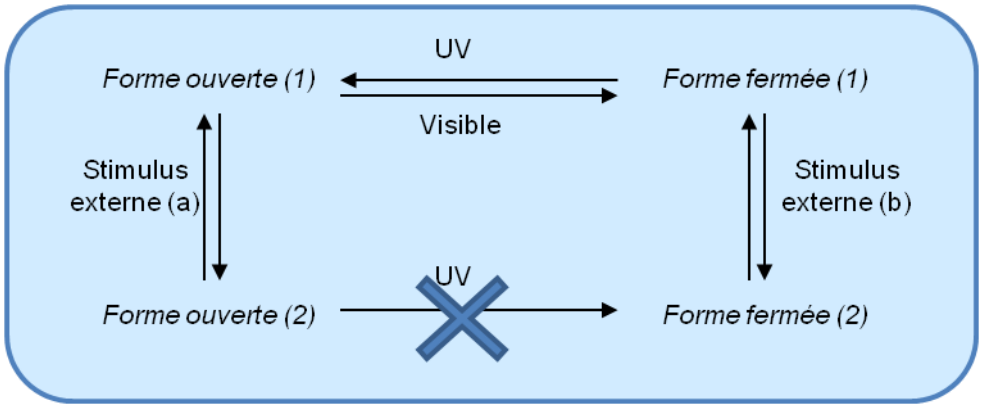


Figure 84 : Schéma illustrant le photochromisme de seuil, ou *gated photochromism*.

Cette propriété peut être cruciale pour certaines applications. Peuvent être cités le diagnostic (reconnaissance d'ions ou de fonctions pathogènes), les dispositifs d'affichage et les mémoires optiques.

A partir du ligand **1*o*** présenté dans la section précédente, un stimulus du type complexation / décomplexation peut être utilisé pour inhiber la réaction de photocyclisation.

1.2. Synthèse et structure RX

La synthèse des complexes de Cu(II) **cplx1** et de Ni(II) **cplx2** est illustrée sur la Figure 85. Des quantités équimolaires de photochrome **1*o*** et de sel d'acétate métallique sont mélangées. Le complexe est alors isolé sous la forme d'une poudre verte pour **cplx1**, ou orange pour **cplx2**.

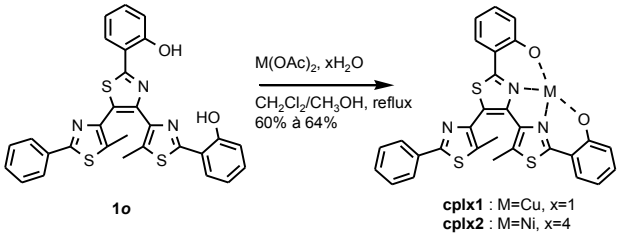


Figure 85 : Synthèse des complexes de Cu(II) cplx1 et Ni(II) cplx2.

Des monocristaux de **cplx1** et **cplx2** ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / méthanol et leurs structures cristallographiques déterminées. Les deux ions métalliques sont dans un environnement plan carré, comme l'illustre la Figure 86 représentant les dessins ORTEP des complexes de Cu(II) **cplx1** et de Ni(II) **cplx2**. Le complexe de Cu(II) **cplx1** cristallise avec une molécule d'eau dans la maille tandis que le complexe de Ni(II) **cplx2** cristallise avec une molécule de dichlorométhane.

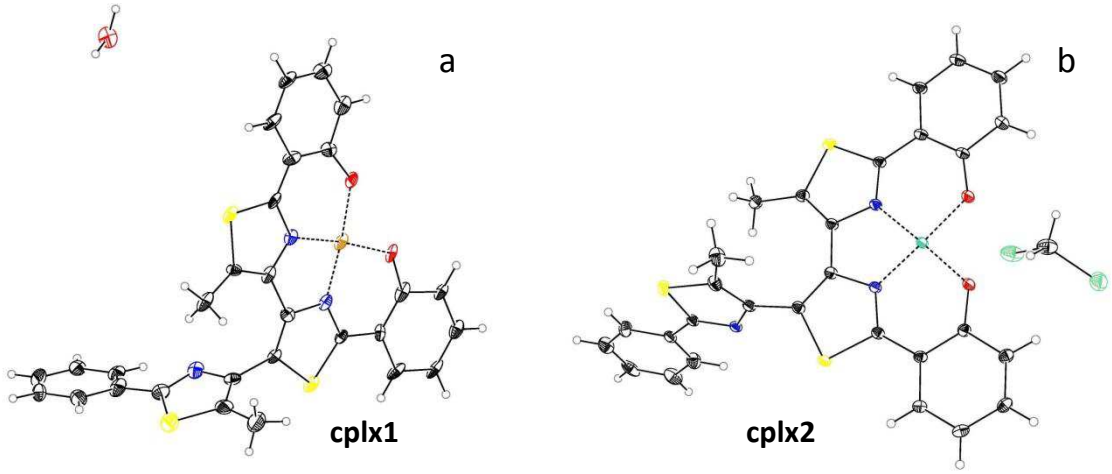


Figure 86 : Dessins ORTEP de la structure moléculaire des complexes de Cu(II) cplx1 (a) et de Ni(II) cplx2 (b), avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%.

1.3. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des complexes de Cu(II) **cplx1** et Ni(II) **cplx2**, sont représentés sur la Figure 87. Trois types de bandes peuvent alors être observés :

- des bandes centrées sur le ligand de type π→π* ou n→π* ;

- des bandes à transfert de charge du métal vers le ligand ou inversement ;
- des bandes d-d centrées sur le métal et de faible coefficient d'extinction molaire.

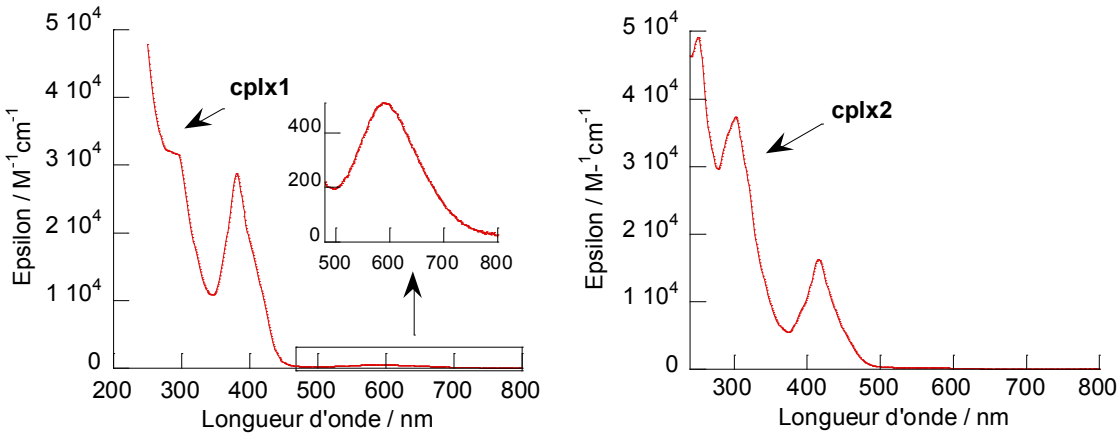


Figure 87 : Spectres d'absorption UV-Visible des complexes de Cu(II) cplx1 (gauche) et Ni(II) cplx2 (droite).

Les bandes d-d du complexe **cplx1** sont visibles vers 600 nm ($\varepsilon_{cplx1}^{600} = 502$ M^{-1}cm^{-1}), tandis qu'une bande à transfert de charge est identifiée à 382 nm ($\varepsilon_{cplx1}^{382} = 28\,600$ M^{-1}cm^{-1}) et 416 nm ($\varepsilon_{cplx2}^{416} = 16\,300$ M^{-1}cm^{-1}) pour les complexes **cplx1** et **cplx2**, respectivement. La bande centrée à 302 nm du complexe **cplx2** correspond alors à une transition électronique centrée sur le ligand ($\varepsilon_{cplx2}^{302} = 37\,300$ M^{-1}cm^{-1}). Cette bande a subit un déplacement hypsochrome par rapport à celle du ligand non complexé. En première approximation, la complexation a effectivement pour effet d'augmenter la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires pleines et les orbitales moléculaires vacantes centrées sur le ligand, d'où une transition plus énergétique.

1.4. Propriétés photochromes et de fluorescence

Les complexes **cplx1** et **cplx2** ne sont ni fluorescents, ni photochromes, après excitation dans la bande à transfert de charge ou dans celle centrée sur le ligand. La réaction photochrome peut être entravée pour plusieurs raisons :

- l'énergie de la forme fermée du complexe est trop élevée pour être observée, résultant d'une structure tendue ;
- les différents états excités accessibles ne permettent pas de réaliser une réaction de photocyclisation (pas de densité électronique sur les atomes de carbone réactifs, etc.).

1.5. Modélisation moléculaire

Afin de mieux comprendre la non réactivité des complexes **cplx1** et **cplx2**, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide du logiciel Turbomole. L'optimisation de la géométrie et les calculs d'énergie à l'état fondamental ont été effectués dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP et la base TZVP complétée par TZV/J en auxiliaire. Le calcul des transitions électroniques a été effectué par la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT) sur les structures optimisées en géométrie. L'influence du solvant (dichlorométhane) a été prise en compte et les calculs sur les complexes ont été effectués en mode non restreint. Les calculs ont été réalisés par Maylis Orio du LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 1).

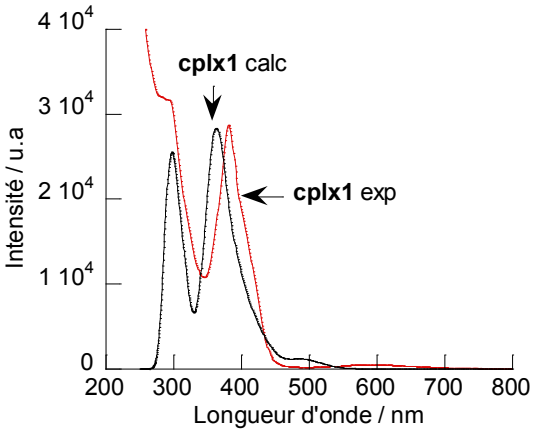
Dans un premier temps, les spectres des complexes ont été simulés et les transitions majoritaires ont été identifiées. Dans un second temps, les structures hypothétiques des complexes sous leur forme fermée ont été modélisées.

a. Modélisation des transitions électroniques

Les transitions modélisées pour le complexe de cuivre(II) **cplx1** permettent de reproduire le spectre expérimental avec une petite surestimation de l'énergie de la bande de plus basse énergie (ΔE = 1 300 cm^{-1}) (Figure 88). Cette bande, mesurée à 382 nm, est décrite par deux transitions majoritaires, calculées à 396 nm (HO→BV+1, f_{osc} = 0,087) et 364 nm (HO-1→BV, f_{osc} = 0,223). La transition calculée à 396 nm illustre le transfert de charge du métal vers le ligand. Une deuxième transition, plus énergétique, a été calculée à 291 nm (HO-4→BV+1, f_{osc} = 0,249). Elle est majoritairement localisée sur la partie organique du complexe et pourrait correspondre à l'épaulement mesuré vers 300 nm. Une transition calculée à 491 nm (HO→BV, f_{osc} = 0,011) pourrait correspondre à la bande mesurée vers 600 nm. Cette bande avait été attribuée à une transition dd, mais la BV calculée ne comporte pas de densité électronique sur le métal : cette transition est donc plutôt à transfert de charge (métal-ligand), ce qui explique la valeur du coefficient d'extinction molaire, relativement élevée pour des transitions d-d ($\varepsilon_{\boldsymbol{cplx1}}^{600} = 502$ $M^{-1}cm^{-1}$).

L'absence de densité électronique sur l'un des carbones réactifs dans les orbitales BV et BV+1 pourrait expliquer que la cyclisation ne puisse pas s'effectuer. En effet, il a été montré

que cette condition était nécessaire – bien que non suffisante – au bon déroulement de la réaction de cyclisation.[172]



Transition (n°OM)	λ [nm]	f_{osc}
HO→BV+1 (152-154)	396	0,087
HO-1→BV (151-153)	364	0,223
HO-4→BV+1 (148-154)	291	0,249

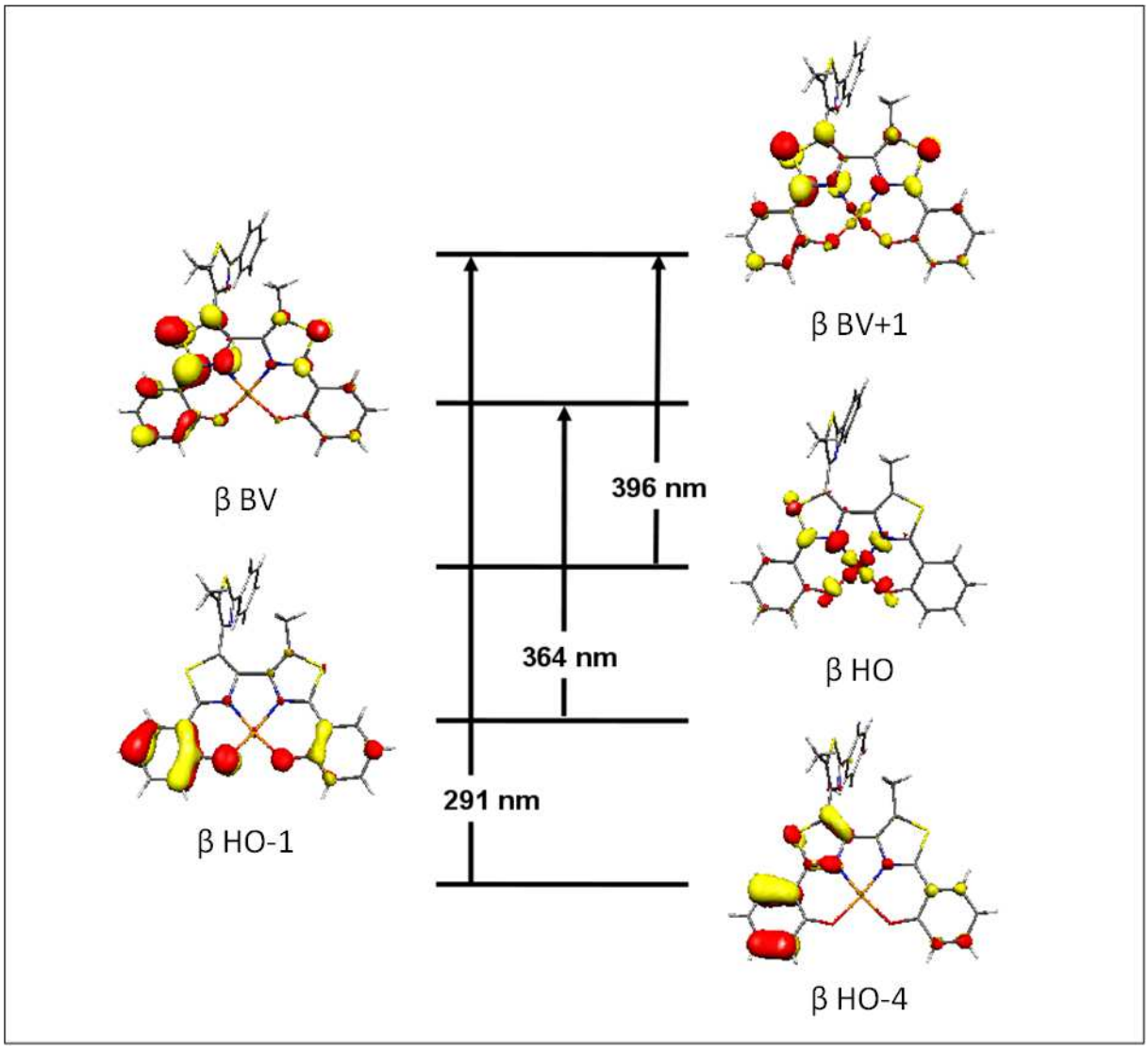
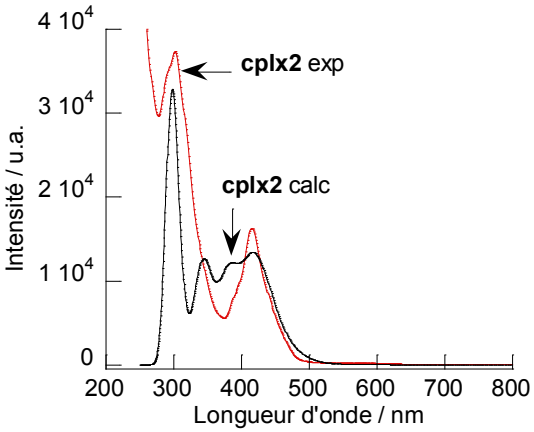


Figure 88 : Superposition du spectre d'absorption de cplx1 expérimental (rouge) et calculé (noir). Tableau des principales transitions calculées et schéma des orbitales moléculaires associées.

Les énergies des transitions modélisées pour le complexe de nickel(II) **cplx2** correspondent bien au spectre expérimental mais les forces d'oscillateur ne reproduisent qu'en partie l'intensité des bandes. La bande de plus basse énergie, mesurée à 416 nm, est bien représentée par la transition calculée à 416 nm (HO→BV+1, f_{osc} = 0,118), qui illustre un transfert de charge du métal vers le ligand. La transition la plus haute en énergie, calculée à 297 nm (HO-4→BV+1, f_{osc} = 0,329) ne peut pas être attribuée à une transition totalement centrée sur le ligand puisque l'orbitale HO-4 comporte une densité électronique non négligeable sur le métal : c'est donc également une transition à transfert de charge métal-ligand.

Afin d'effectuer la réaction de cyclisation conrotatoire du motif hexatriène, les orbitales constitutives de l'état S_1 doivent comporter une densité électronique non négligeable sur les atomes de carbone réactifs et les orbitales doivent présenter une symétrie C_2, afin d'obtenir un recouvrement liant entre les orbitales au cours de la réaction. La BV présente toutes ces caractéristiques (voir agrandissement en Annexe page 276). La BV+1, par contre, ne pourra pas produire de recouvrement liant entre les deux atomes de carbone réactifs, du fait de la symétrie en miroir des orbitales portées par ces carbones. Il en résulte que la réaction de cyclisation est autorisée d'un point de vue orbitalaire. Or, elle n'est pas observée en pratique : il a alors été décidé de regarder les contraintes structurales imposées par la cyclisation.



Transition (n° OM)	λ [nm]	f_{osc}
HO→BV+1 (152-154)	416	0,118
HO-1→BV (151-153)	381	0,119
HO-4→BV+1 (147-154)	297	0,329

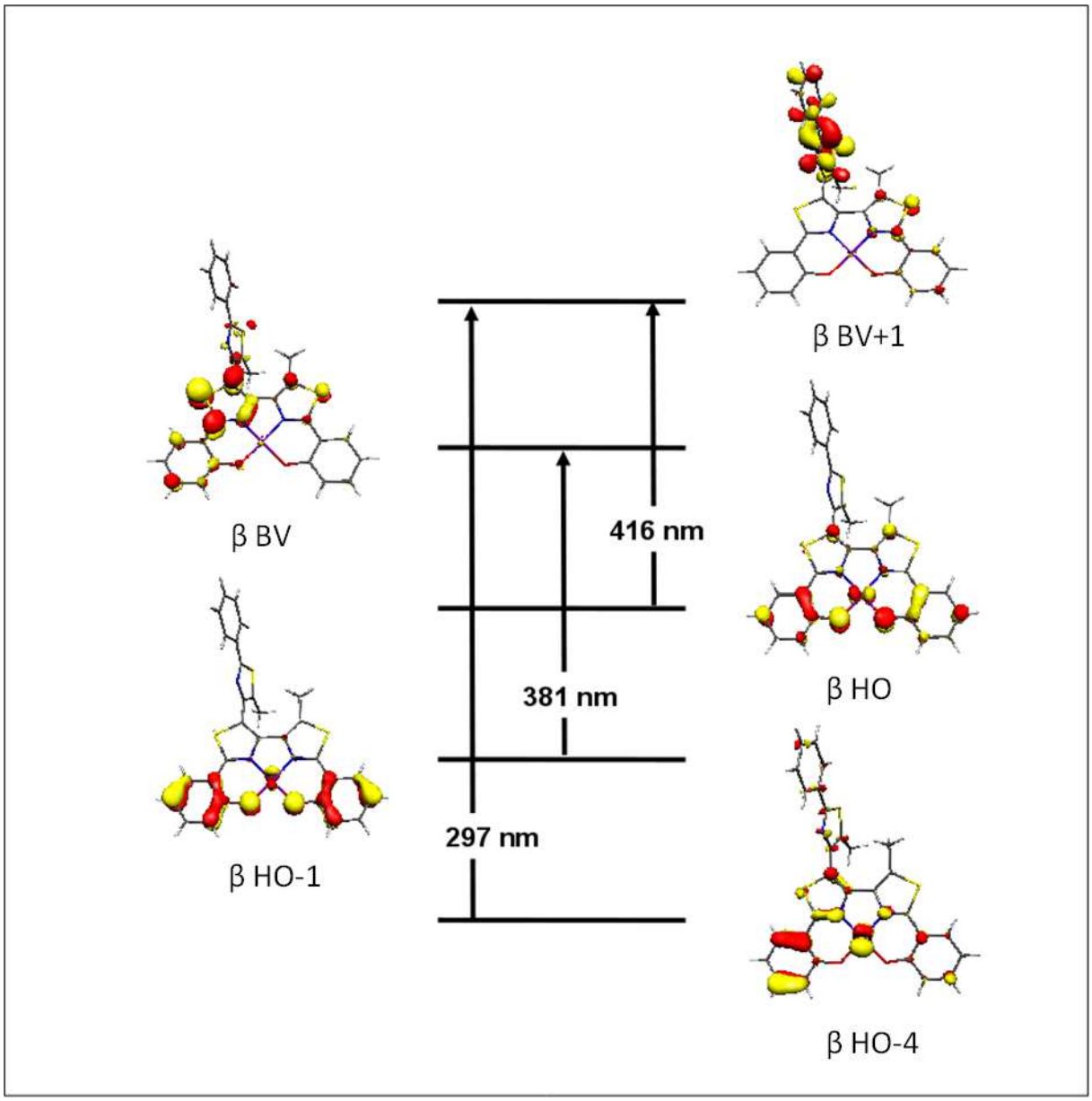


Figure 89 : Superposition du spectre d'absorption de cplx2 expérimental (rouge) et calculé (noir). Tableau des principales transitions calculées et schéma des orbitales associées.

b. Modélisation des formes fermées des complexes

Tout d'abord les formes ouvertes et fermées des complexes de cuivre(II) **cplx1** et nickel(II) **cplx2** ont été modélisées (Tableau 9 et Figure 90).

Le premier paramètre observé est la différence d'énergie entre les formes ouvertes et fermées. Pour le complexe de cuivre(II) **cplx1**, la différence est de 25 kcal.mol^{-1}, pour le complexe de nickel(II) **cplx2**, elle est de 30 kcal.mol^{-1}. En comparaison, cette différence d'énergie est de 18 kcal.mol^{-1} (voir Annexe page 276) pour le ligand seul **1**. Bien que la différence d'énergie entre les formes fermées et ouvertes soit plus importante pour les complexes que pour le ligand seul, ce qui était attendu, elles restent du même ordre de grandeur.

Tableau 9 : Paramètres structuraux des complexes cplx1 et cplx2 modélisés.

	cplx1*o*	**cplx1*f***	**cplx2*o***	**cplx2*f***
$\Delta(E_{cplxf}-E_{cplxo})$ [kcal.mol^{-1}]	-	25	-	30
d(M-O_1) [Å]	1,884	1,894	1,827	1,877
d(M-O_2) [Å]	1,883	1,905	1,826	1,875
d(M-N_1) [Å]	1,940	1,970	1,838	1,893
d(M-N_3) [Å]	1,939	1,940	1,838	1,867
$\zeta(N_3N_1O_1O_2)$ [°]	-2,7	-8,1	-0,5	-1
d(C_{11}-C_{12})	3,74	1,57	3,81	1,57

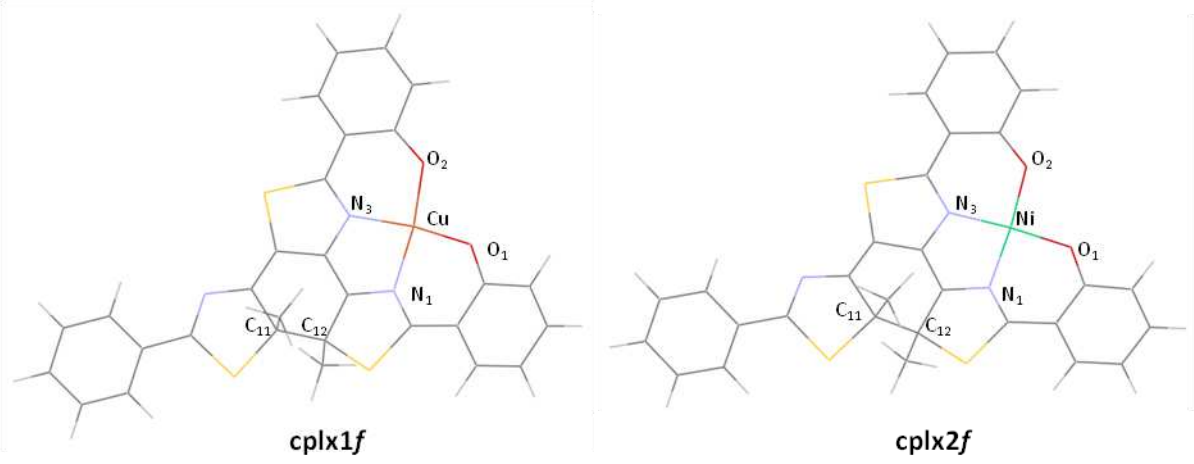


Figure 90 : Structures modélisées des complexes cplx1*f* et cplx2*f*.

En regardant de plus près les distances métal-ligand, plusieurs constats s'imposent :

- dans la forme ouverte, les distances Cu-O sont plus importantes que les distances Ni-O, probablement parce que le Cu(II) a un rayon ionique plus important que le Ni(II) ;
- dans la forme fermée, les distances Métal-O et Métal-N ont tendance à augmenter par rapport celles de la forme ouverte.

Il en résulte que le cuivre(II), situé dans une cage un peu plus grande que celle du nickel(II), conduit à un complexe **cplx1*f*** moins déstabilisé que son homologue au nickel(II) **cplx2*f***.

c. Existence de plusieurs conformères à l'état fondamental

La cyclisation à l'état excité est ultra-rapide, comme nous avons eu l'occasion de le voir précédemment. Il est connu que seule la conformation antiparallèle peut effectuer la réaction de cyclisation, due à la symétrie des orbitales des atomes de carbone réactifs. Cependant, la réaction peut-elle s'effectuer à partir de toutes les conformations antiparallèles, quel que soit l'angle dièdre (ζ) entre le cœur du photochrome et les groupements latéraux ?

Afin d'avoir une idée de la distribution des différents conformères possibles en solution, l'énergie du complexe de nickel(II) a été calculée pour différentes structures optimisées comprenant une valeur de ζ fixée (Figure 91).

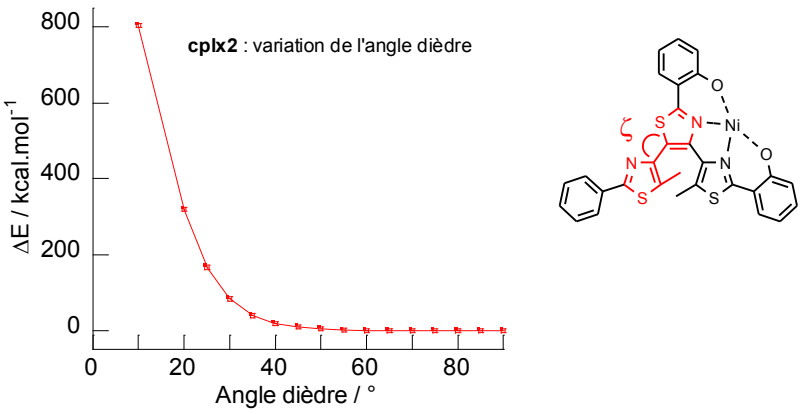


Figure 91 : Variation de l'énergie du complexe en fonction de l'angle dièdre ζ.

Le minimum d'énergie est atteint pour des angles de 60 à 90°, ce qui était attendu au vu de la structure cristallographique. Par contre, au-delà de 40°, l'énergie s'envole jusqu'à

800 kcal.mol^{-1} pour ζ = 10°. Par comparaison, la forme ouverte du ligand seul a été optimisée dans les mêmes conditions, sans fixer l'angle dièdre : les formes antiparallèles et parallèles sont presque dégénérées et les angles dièdres pour la forme antiparallèle valent 47° et 50°.

Il est à ce stade difficile de conclure quant à l'existence ou non d'un conformère photoactif, étant donné que nous ne savons pas quel est l'angle dièdre maximal à partir duquel la réaction photochrome n'est plus possible.

d. Conclusion et perspectives

En conclusion, le bilan des calculs quantiques est mitigé. Les calculs reproduisent bien les spectres d'absorption expérimentaux. Par contre, la raison de l'absence d'activité photochrome n'a pas été identifiée de façon certaine. En effet, l'énergie des formes fermées est plus élevée que pour le ligand seul, mais pas de façon excessive. D'autre part, l'orbitale BV du complexe de cuivre(II) (**cplx1**) ne semble pas présenter de densité électronique, sur les atomes de carbone réactifs, permettant d'obtenir un recouvrement liant et de former une liaison C-C. Toutefois, le complexe de nickel(II) présente de telles caractéristiques. Pour finir, le complexe de nickel(II) (**cplx2**) est fortement déstabilisé lorsque l'angle dièdre est réduit en dessous de 40°. Cependant, nous ne savons pas quel est l'angle dièdre maximal à partir duquel la réaction photochrome n'est plus possible.

Afin d'apporter d'autres éléments pour la compréhension du phénomène, des complexes associant des métaux des cinquième ou sixième périodes peuvent être synthétisés. Avec un rayon ionique plus élevé, ces métaux pourraient conduire à une forme fermée plus stable et peut-être ainsi favoriser la réaction photochrome. A ce jour, quelques essais ont été réalisés, notamment sur le cadmium(II), platine(II) et palladium(II), mais ils n'ont pas été concluants.

2. Détection et libération de métaux par la complexation du Zn(II)

2.1. Principe

Le zinc est le troisième élément métallique présent dans le corps humain, après le fer et le magnésium. Il est présent dans les enzymes, en tant qu'agent structurant mais également dans le site catalytique. Le cerveau en contient également, sa concentration est régulée par des mécanismes d'homéostasie.[173] Une carence ou un excès de zinc peut être à l'origine de troubles du goût ou de l'odorat, de problèmes cutanés ou d'une léthargie mentale. Il est notamment impliqué dans des maladies neurologiques telles que la maladie d'Alzheimer.[174] La détection et le piégeage / relargage du zinc ont donc fait l'objet de nombreuses recherches.

En particulier, plusieurs équipes de recherche ont étudié le relargage par voie photochimique.[175, 176] Sous irradiation UV, le ligand subit une transformation chimique, irréversible, diminuant l'affinité du ligand pour un métal donné. Il s'ensuit la libération du métal dans le milieu. Le ligand étant altéré par la réaction photochimique non réversible, il ne peut être récupéré pour une utilisation ultérieure. L'avantage de la réaction de photocyclisation sur les motifs hexatriène est qu'elle peut être renversée afin de récupérer le photochrome de départ. La concentration en ions dans le milieu peut ainsi être modulée par la lumière.

2.2. Synthèse et structure RX

La synthèse du complexe de Zn(II) **cplx3** est illustrée sur la Figure 92. Une quantité équimolaire de photochrome **1*o*** et de sel d'acétate de zinc est mélangée. Le complexe est alors isolé sous la forme d'une poudre jaune.

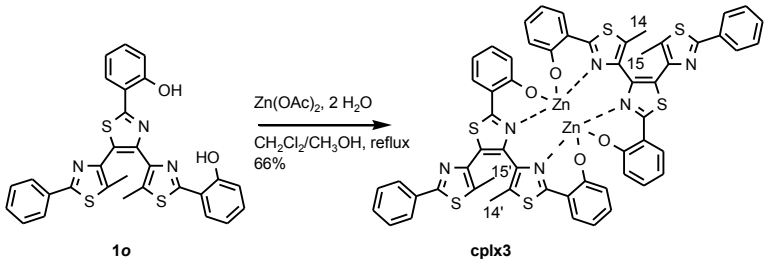


Figure 92 : Synthèse du complexe de Zn(II) cplx3.

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / acétonitrile. Les monocristaux étant de petite taille, la structure du complexe n'est pas bien résolue. Le complexe est un dimère de Zn(II) comportant deux unités photochromes. Chaque métal est dans un environnement tétraédrique, comme l'illustre la Figure 93 représentant la structure du complexe de Zn(II) **cplx3**.

Cette structure dimérique est inédite en ce qui concerne la complexation d'une sphère Salen avec un Zn(II). Il est plus courant de complexer l'ion métallique dans la cavité, menant à un complexe octaédrique comportant des ligands axiaux complétant la sphère de coordination (pyridine ou méthanol).[177-179] La synthèse du complexe **cplx3** a également été réalisée dans la pyridine, pour tenter d'obtenir un monomère : le complexe obtenu par cette méthode a le même spectre ^{1}H RMN que celui obtenu par la méthode illustrée Figure 92.

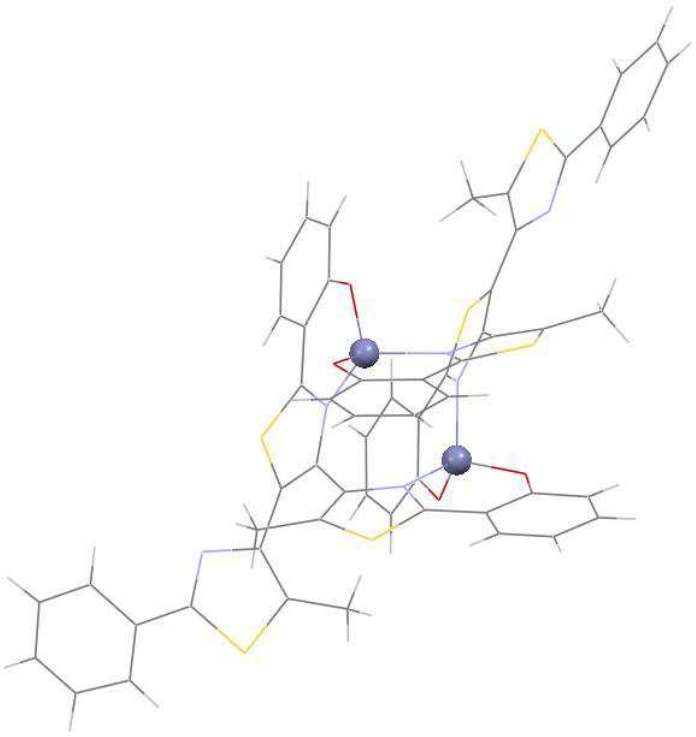


Figure 93 : Dessin de la structure du complexe de Zn(II) cplx3 les solvants de cristallisation ont été omis.

2.3. Spectroscopie ^{1}H RMN

Les mesures RMN de cette section ont été réalisées par Jérôme Berthet et Stéphanie Delbaere au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 2).

a. Présence de deux conformères

Dans le toluène, les pics correspondants aux signaux des méthyles du complexe **cplx3** sont dédoublés (Figure 94). Etant donné que les méthyles sont équivalents deux à deux – $H_{14}/H_{14'}$ et $H_{15}/H_{15'}$ (Figure 92) – un dédoublement des signaux indiquerait l'existence de deux conformères dans la solution. De plus, les intégrations des signaux ne sont pas égales et varient en fonction du temps, ce qui confirme l'hypothèse de la présence de deux conformères, A et B, ayant des stabilités différentes. Le ratio A/B est de 67%/33% juste après la préparation de l'échantillon et de 57%/43% après 10 jours de vieillissement à température ambiante. Pour autant, la nature de ces deux conformères reste à déterminer.

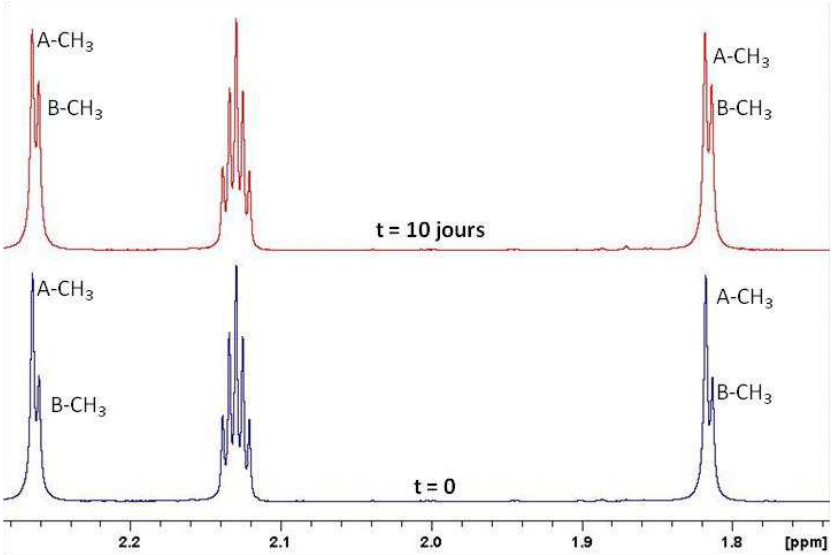


Figure 94 : Spectre RMN ^{1}H partiel de cplx3 avant et après 10 jours passés dans le toluène-d_8 à température ambiante.

Afin de vérifier cette hypothèse, les spectres RMN de l'échantillon ont été mesurés en fonction de la température (Figure 95). En effet, une espèce présente sous la forme de deux conformères pouvant s'interconvertir peut présenter un dédoublement de ses signaux à une température donnée. Par contre, l'augmentation de la température ayant pour effet d'augmenter la vitesse d'interconversion, les pics auront tendance à se rapprocher jusqu'à la coalescence. Au cours de l'expérience, les signaux du complexe **cplx3** qui correspondraient aux conformères A et B ne coalescent pas. Les spectres obtenus ne permettent donc pas de confirmer l'hypothèse des deux conformères.

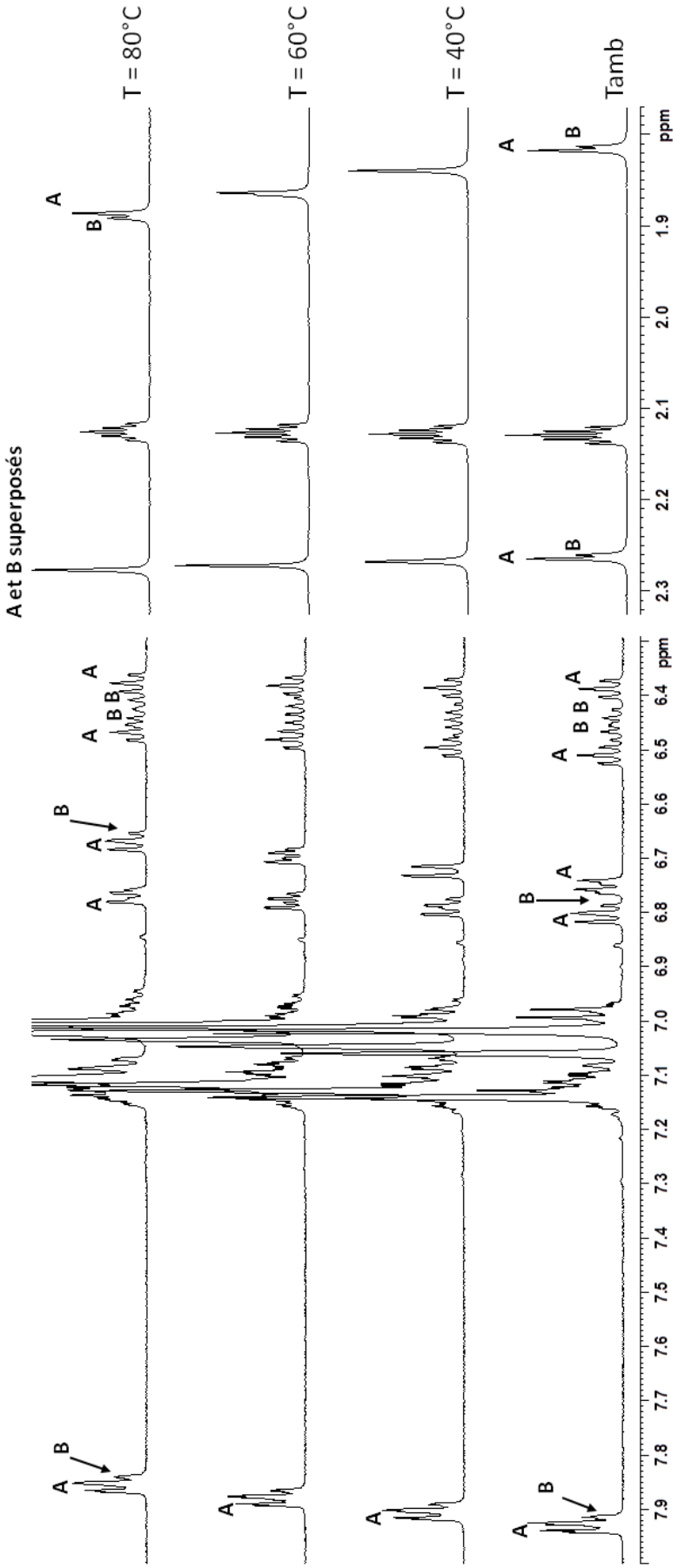


Figure 95 : RMN ^{1}H du complexe de Zn(II) cplx3 dans le toluène-d_8 à température ambiante, 40°C, 60°C et 80°C.

b. Confirmation de la structure dimérique par mesure du coefficient d'autodiffusion

L'autodiffusion d'une molécule en solution est le mouvement aléatoire de translation de cette molécule qui résulte de l'énergie thermique moléculaire dans des conditions d'équilibre thermodynamique.[180] Le coefficient d'autodiffusion peut être déterminé à partir de la RMN 2D DOSY (*Diffusion Ordered SpectroscopY*), technique fondée sur la méthode de gradient pulsé avec écho de spin (PFGSE). Le coefficient d'autodiffusion du photochrome **1*o*** et du complexe **cplx3** ont été déterminés. Pour une molécule non chargée assimilée à une sphère, ce coefficient peut être relié au rayon hydrodynamique r par l'équation de Stokes-Einstein :

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D f_t}$$

T est la température, k = 1,38 10^{-23} $J.K^{-1}$ est la constante de Boltzmann, η est la viscosité hydrodynamique (0,59 10^{-3} Pa.s pour le toluène), D est le coefficient d'autodiffusion et f_t est le facteur hydrodynamique de frottement (si l'on assimile les molécules **1*o*** et **cplx3** à des sphères se déplaçant selon un écoulement laminaire, le facteur f_t vaut 1). Le Tableau 10 rassemble les différentes caractéristiques du ligand **1*o*** et du complexe **cplx3**.

Tableau 10 : Coefficients d'autodiffusion, rayons hydrodynamiques et masses molaires du photochrome 1*o* et du complexe de Zn(II) cplx3.

	D [10^{-10} m^2s^{-1}]	r [Å]	M [$g.mol^{-1}$]
Ligand 1*o*	7,18	5,2	540
Complexe cplx3	A : 5,18	7,2	1206
	B : 5,25		

Les deux conformères supposés A et B ont des coefficients de diffusion similaires, c'est-à-dire que les espèces A et B sont des complexes structuralement très proches. Cela appuie l'hypothèse de deux conformères.

Le rayon hydrodynamique du ligand **1*o*** est inférieur à celui du complexe **cplx3** de 2 Å. Qualitativement, il n'est pas trivial d'en déduire si cette différence est suffisante pour affirmer que le complexe est un dimère en solution. Par contre, le rapport des coefficients

d'autodiffusion de deux espèces, assimilées à des sphères, peut être encadré par la racine cubique et la racine carrée de l'inverse du rapport des masses molaires.[181]

$$\sqrt[2]{\frac{M_{1o}}{M_{cplx3}}} \leq \frac{D_{cplx3}}{D_{1o}} \leq \sqrt[3]{\frac{M_{1o}}{M_{cplx3}}}$$

Pour une structure monomérique ($M_{cplx3} = 603$ g.mol^{-1}), l'inégalité devient :

$$0{,}95 \leq 0{,}72 \leq 0{,}96$$

Pour une structure dimérique ($M_{cplx3} = 1206$ g.mol^{-1}), l'inégalité devient :

$$0{,}67 \leq 0{,}72 \leq 0{,}77$$

Les mesures des coefficients de diffusion sont donc en accord avec une structure dimérique en solution.

c. Suivi de la réaction photochimique

Les produits de la réaction photochimique dans le toluène sont identifiés par ^{1}H RMN. La Figure 96 montre les spectres obtenus avant irradiation, après 60 min d'irradiation à 405 nm puis après 5 min d'irradiation à 546 nm.

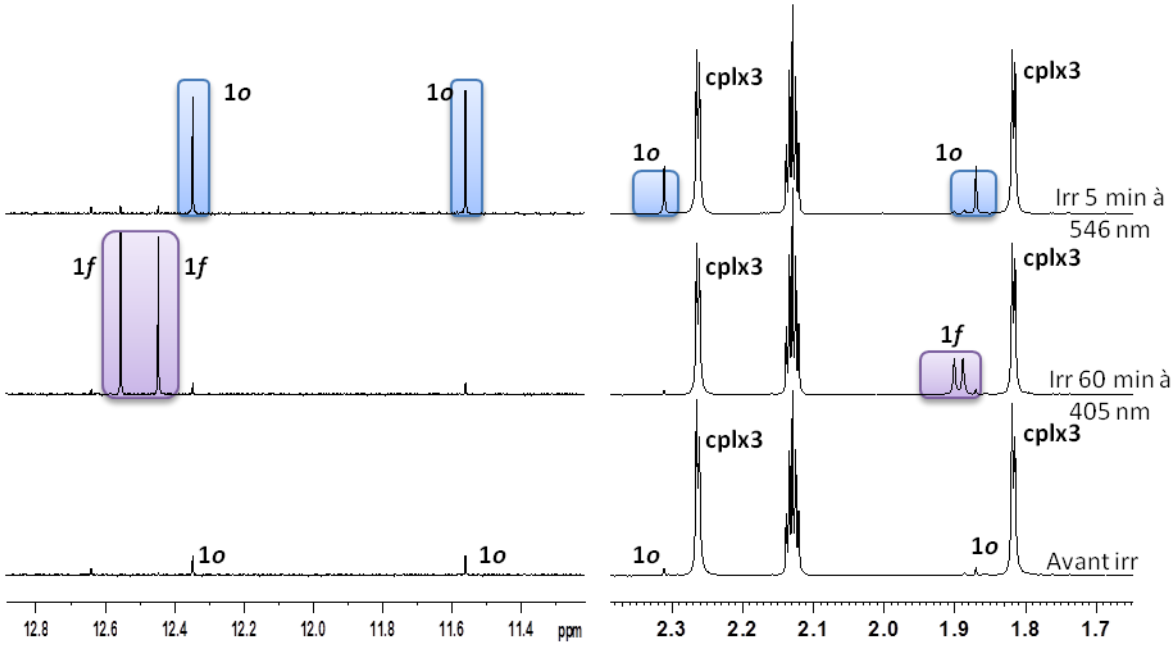


Figure 96 : Spectres RMN ^{1}H partiels du complexe de Zn(II) cplx3 avant irradiation, après 60 min d'irradiation à 405 nm puis après 5 min d'irradiation à 546 nm, dans le toluène-d_8 à température ambiante.

Avant irradiation, le spectre présente les signaux caractéristiques des méthyles du complexe **cplx3** (Me : 2,26 et 1,81 ppm). Les signaux correspondant à une quantité résiduelle de ligand **1*o*** sont également détectés (OH : 12,35 et 11,55 ppm, Me : 2,31 et 1,87 ppm).

Après irradiation à 405 nm, le produit de la réaction photochimique est identifié comme étant la forme fermée du ligand (**1*f***) (OH : 12,55 et 12,45 ppm, Me : 1,90 et 1,89 ppm). Cela signifie, d'une part, que le métal est sorti de sa cavité tétraédrique et, d'autre part, que le ligand a été reprotoné. Les protons nécessaires à cette protonation sont probablement issus de l'eau résiduelle présente dans la poudre du complexe ou dans le solvant. En effet, alors que la qualité moindre de la structure RX obtenue ne permet pas d'identifier des molécules d'eau dans la maille de cristallisation, le signal de l'eau à 0,44 ppm sur le spectre RMN en suggère l'existence.

Suite à l'irradiation à 546 nm, les signaux de la forme fermée du ligand (**1*f***) laissent place à ceux de la forme ouverte **1*o***. Il n'y a donc pas eu recomplexation du ligand par le métal, probablement parce qu'il n'y a pas, en solution, de base suffisamment forte pour déprotoner **1*o*** et permettre la captation du métal. En milieu tamponné, nous pourrions espérer que le ligand puisse se complexer à nouveau au métal afin de permettre une modulation réversible de la concentration en ion.

L'expérience de RMN prouve bien la libération du Zn(II) après irradiation UV. Cela dit, le mécanisme de décomplexation reste à trouver, puisque les spectres à température ambiante ne montrent pas d'espèces intermédiaires. Une expérience à basse température (-45°C) a donc été effectuée afin de voir la cinétique de la réaction et de piéger des espèces intermédiaires. Le refroidissement de l'échantillon engendre des difficultés techniques. D'une part, le rendement quantique chute de façon drastique, rendant l'irradiation longue et peu efficace, et, d'autre part, la solubilité du complexe ne permet pas d'augmenter la concentration de l'échantillon, ce qui permettrait une meilleure appréciation de la formation et de la disparition des espèces intermédiaires. La température de -45°C est le résultat d'un compromis subtil pour garder un rendement quantique raisonnable, tout en pouvant observer les espèces intermédiaires.

La Figure 97 montre les signaux obtenus, dans la région 1,2 – 2,6 ppm, avant irradiation, après irradiation *in situ* à 355 nm et après évolution thermique à -45°C. Quatre jeux de signaux sont identifiés :

- les signaux correspondant au complexe **cplx3** (2,25/2,23 et 1,75/1,73 ppm) qui diminuent après l'irradiation puis qui augmentent après l'évolution thermique ;
- les signaux de la forme fermée du ligand **1*f*** (1,84 et 1,81 ppm) qui apparaissent après irradiation (3% de conversion) puis qui continuent d'augmenter pendant l'évolution thermique (jusqu'à 5% de conversion) ;
- un premier jeu de signaux inconnus (2,49 et 1,57 ppm) qui apparaissent après irradiation (1%) et qui disparaissent pendant l'évolution thermique ;
- un second jeu de signaux inconnus (1,35 ppm) qui apparaissent après irradiation (2%) puis disparaissent pendant l'évolution thermique.

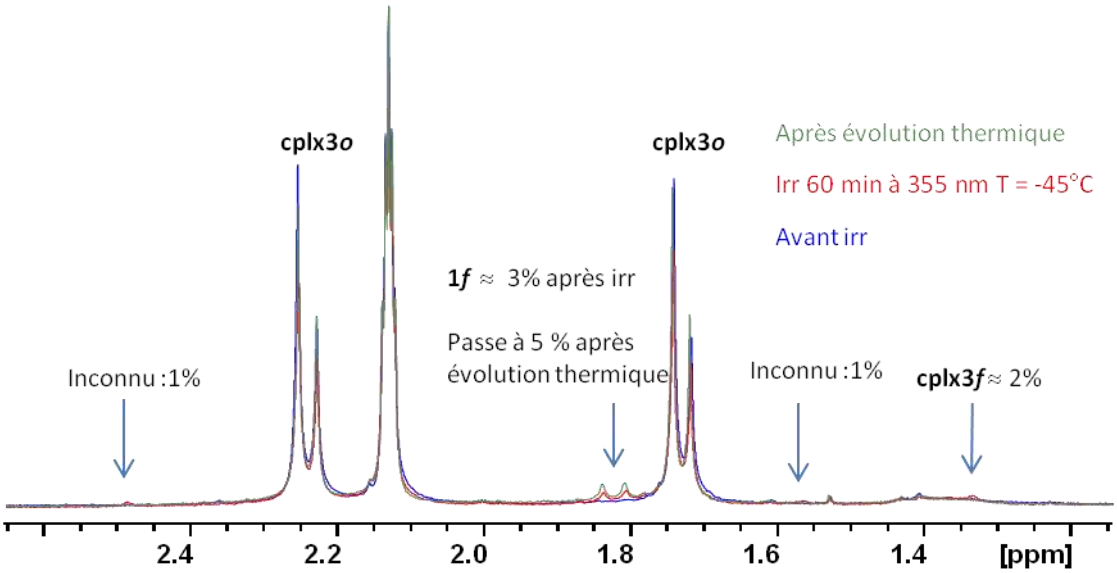


Figure 97 : Superposition des spectres RMN ^{1}H partiels du complexe de Zn(II) cplx3 dans le toluène-d_8 à -45°C avant irradiation (bleu), après 60 min d'irradiation à 355 nm (rouge) puis après évolution thermique (vert).

Les deux jeux de signaux inconnus ne disparaissent pas à la même vitesse et donc sont bien attribuables à deux espèces différentes. Compte tenu de leurs déplacements chimiques, les signaux à 1,35 ppm pourraient être attribués aux méthyles du complexe dans sa forme fermée (**cplx3*f***). Cette forme évoluerait ensuite vers la forme fermée du ligand (**1*f***) et/ou vers le complexe de départ **cplx3*o***. Une explication serait qu'une seule des deux unités photochromes de **cplx3*o*** effectue la cyclisation après irradiation, menant à **cplx3*f***. Le dimère se coupe ensuite en deux : l'unité photochrome fermée perd son métal et se protonne,

donnant le ligand fermé **1*f***, la seconde unité, ouverte, se recombine avec une autre pour redonner le complexe de départ **cplx3*o*** (Figure 98).

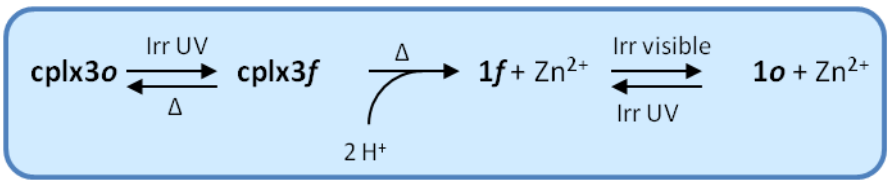


Figure 98 : Schéma illustrant la réaction photochimique en jeu dans le complexe de Zn(II) cplx3 au cours des irradiations UV et visible.

2.4. Spectroscopie d'absorption et de fluorescence

Les systèmes à transfert de proton sont connus dans la littérature pour être des détecteurs de métaux.[63, 69, 159] En particulier, la complexation du Zn(II) est reconnaissable par l'apparition d'une fluorescence spécifique. Ci-dessous sont détaillées les propriétés de luminescence du complexe **cplx3**, ainsi que leur évolution au cours de la réaction photochimique.

a. Absorption et fluorescence du complexe

Le complexe **cplx3** présente deux bandes d'absorption à 305 et 385 nm ainsi qu'une bande d'émission à 479 nm, ne correspondant ni à celle du ligand **1*o***, ni à celle de la référence **2*o***.

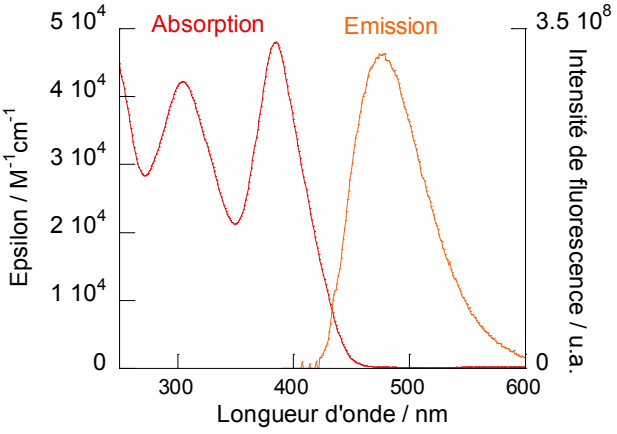


Figure 99 : Superposition des spectres d'absorption dans le dichlorométhane (rouge) et d'émission dans le toluène (orange) du complexe de Zn(II) cplx3.

Tableau 11 : Maxima d'absorption dans le dichlorométhane, maximum d'émission et rendement quantique de fluorescence dans le toluène.

	λ_{abs} [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_{em} [nm]	Φ_f (λ_{exc} [nm])
cplx3	305 (42 200) 385 (48 000)	479	0,06 (361)

b. Suivi de la réaction de photocyclisation

Au cours de la réaction photochimique (irradiation à 405 nm), les spectres d'absorption ont été enregistrés (Figure 100a). Une bande dans le visible augmente, correspondant à la formation d'une forme fermée, la bande à 385 nm chute et la bande à 305 nm se déplace vers le rouge. Deux points isobestiques sont observés, garants d'une transformation propre sans produits de dégradation. Le spectre d'émission (λ_{exc} = 383 nm) de la solution a également été enregistré au cours de l'irradiation à 405 nm (Figure 100b) : la fluorescence caractéristique du complexe **cplx3** chute au cours de l'irradiation, prouvant que le complexe initial a bien été consommé.

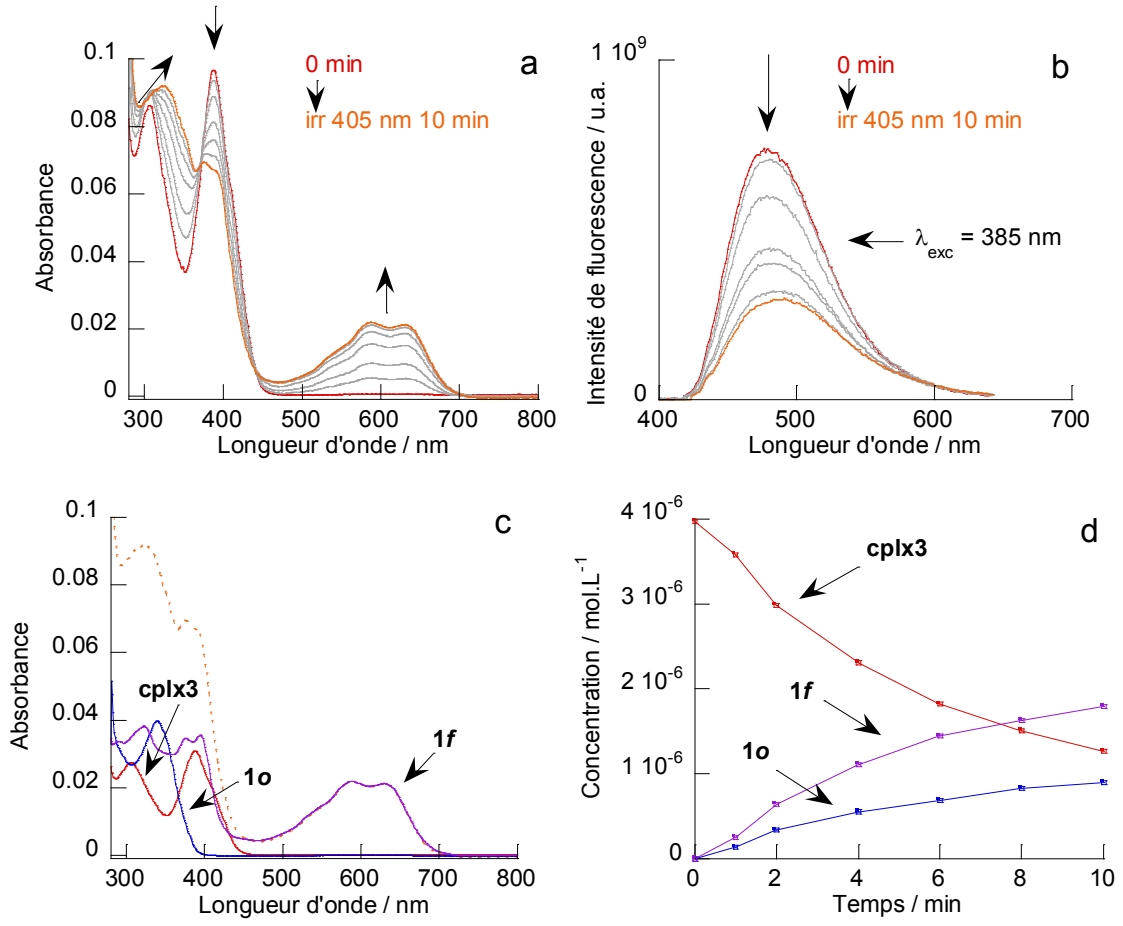


Figure 100 : L'expérience a été réalisée sur le complexe de Zn(II) cplx3 dans le toluène à température ambiante. Faisceaux de spectres d'absorption (a) et d'émission (b) au cours de l'irradiation à 405 nm. (c) Spectre d'absorption après 10 min d'irradiation à 405 nm et sa décomposition en la somme des trois spectres de 1*o*, 1*f* et cplx3. (d)Suivi des concentrations de 1*o*, 1*f* et cplx3 au cours du temps sous irradiation à 405 nm.

Le spectre d'absorption après 10 min d'irradiation est montré Figure 100c. La bande dans le visible est attribuée à la forme fermée du ligand (**1*f***) : elle correspond exactement à la bande observée lors de l'irradiation du photochrome **1*o***. Dans l'UV, l'attribution des bandes n'est

pas triviale, puisque le spectre résulte de la somme des contributions des spectres des espèces **1*o*** (forme ouverte du ligand), **1*f*** (forme fermée du ligand) et **cplx3** (complexe de Zn(II)). La déconvolution du spectre permet de retrouver les contributions de chaque espèce. L'évolution des concentrations en unités photochromes pour chaque espèce (le complexe **cplx3** comportant deux unités), au cours de l'irradiation à 405 nm, est montrée Figure 100d.

Au bout de 10 min d'irradiation, un premier état photostationnaire est atteint : 68% du complexe sont alors convertis. Au cours de l'irradiation, une quantité non négligeable de ligand dans sa forme ouverte (**1*o***) est produite (presque moitié autant que de forme fermée **1*f***). Cela est dû au choix de la longueur d'onde d'irradiation (405 nm). En effet, l'irradiation a été optimisée pour favoriser la transition de plus basse énergie du complexe. Cependant, à cette longueur d'onde, la forme fermée **1*f*** absorbe au moins autant que le complexe **cplx3** alors que la forme ouverte **1*o*** n'absorbe presque pas. L'irradiation engendre alors une compétition entre la réaction de cyclisation-décomplexation **cplx3→1*f***, et la réaction d'ouverture de cycle **1*f*→1*o*** puisque, dès sa formation, les états excités de l'isomère **1*f*** sont peuplés et peuvent engendrer l'ouverture de cycle.

Il est noté au début du précédent paragraphe qu'un *« premier état photostationnaire »* est atteint au bout de 10 min, correspondant à la quantité maximale de forme fermée du ligand **1*f*** obtenue sous irradiation à 405 nm. Passées ces 10 min, la quantité d'isomère fermé **1*f*** diminue au profit de l'isomère ouvert **1*o***. Une expérience de photolyse continue a permis de suivre l'évolution du spectre d'absorption en fonction du temps sous irradiation à 406 nm (Figure 101a). Les spectres n'ont pas encore été déconvolués, nous n'avons donc pas accès aux profils de concentration des trois espèces en solution. Toutefois, l'évolution de l'absorbance à 600 nm est directement liée à celle de la concentration en forme fermée du ligand **1*f***. L'absorbance à 340 et 385 nm, quant à elle, est en partie lié à la concentration en forme ouverte du ligand **1*o*** et en complexe **cplx3**, respectivement, traduisant la tendance de l'évolution des concentrations de ces deux espèces. Finalement, le spectre d'absorption enregistré après les 50 min d'irradiation à 406 nm présente une bande à 340 nm, attribuée à la forme ouverte du ligand **1*o*** (Figure 101b).

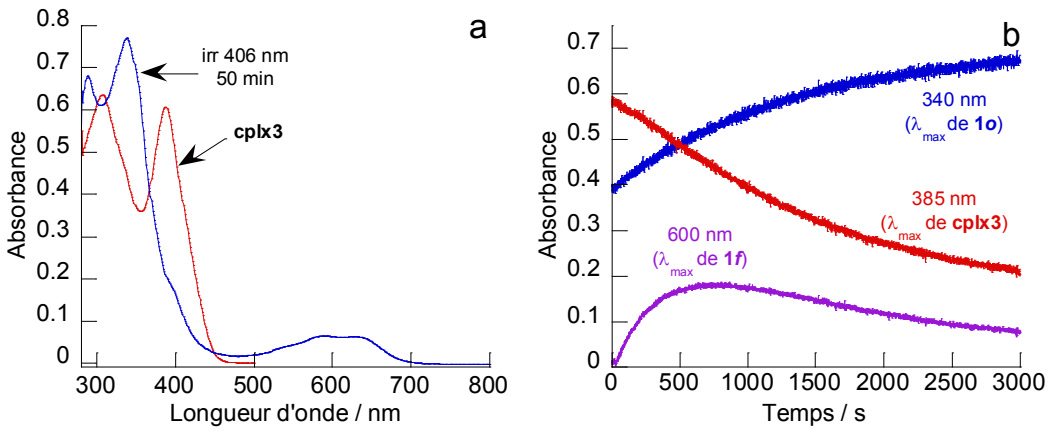


Figure 101 : (a) Spectres d'absorption avant (rouge) et après (bleu) irradiation d'une solution de cplx3 à 406 nm (P = 4,35 mW). (b) Suivi de l'absorbance à 340, 385 et 600 nm au cours de l'irradiation.

Le suivi de la réaction photochimique peut également se faire par mesure de la fluorescence. En effet, l'excitation de l'échantillon à 340 nm permet l'observation d'une bande centrée à 515 nm, correspondant à l'émission du ligand fermé **1*o*** tandis que l'excitation à 383 nm donne une bande centrée à 479 nm, correspondant à l'émission du complexe **cplx3**. Cependant, les longueurs d'onde d'excitation ne sont pas exclusives, puisque les deux espèces émissives absorbent toutes les deux. De plus, les spectres d'émission n'étant pas distincts, une déconvolution serait nécessaire pour mener la même étude que sur les spectres d'absorption.

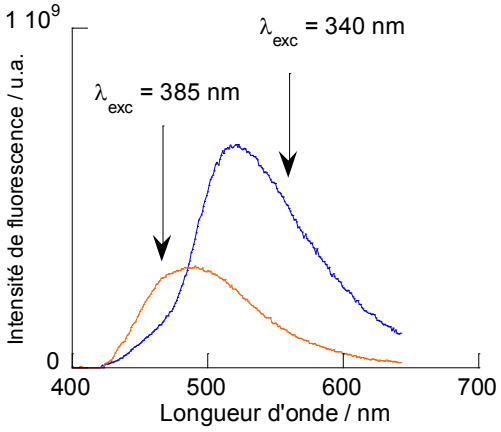


Figure 102 : Superposition des spectres d'émission du complexe de Zn(II) cplx3 dans le toluène à température ambiante après 10 min d'irradiation à 405 nm, pour des excitations de 383 nm (bande d'absorption du complexe cplx3) ou 340 nm (bande d'absorption de 1*o*).

c. Suivi de la réaction d'ouverture de cycle

La réaction d'ouverture de cycle a ensuite été effectuée dans le toluène. La Figure 103 montre le spectre d'absorption obtenu après 40 min d'irradiation à 600 nm, ainsi que les contributions des spectres du complexe **cplx3** et du ligand ouvert **1*o***. Il en résulte que, conformément aux expériences de RMN précédemment décrites, le ligand fermé **1*f*** est totalement converti en sa forme ouverte **1*o*** sous irradiation à 600 nm. De plus, il ne se recomplexe pas avec l'ion métallique en solution. A l'état photostationnaire (après irradiation à 405 nm) il restait 32% de complexe ; il en reste 27% après irradiation dans le visible à 600 nm. La différence entre ces deux valeurs est dans la marge d'erreur de la déconvolution.

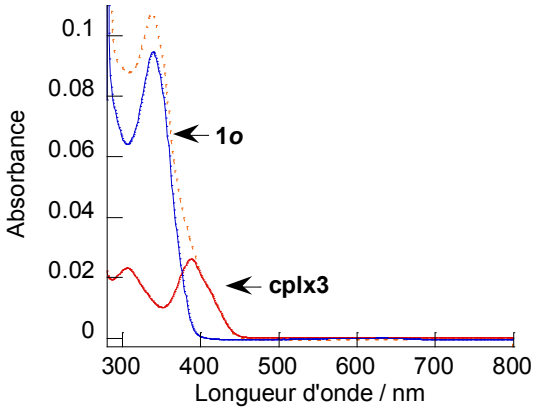


Figure 103 : Spectre d'absorption de l'état photostationnaire après 40 min d'irradiation à 600 nm et sa décomposition en la somme des deux spectres de 1o et cplx3 dans le toluène à température ambiante.

3. Détection des ions fluorures

3.1. Principe

Les ions fluorures sont particulièrement utilisés par l'industrie chimique et pour l'alimentation humaine. A faible concentration, ils sont recherchés pour la prévention des caries dentaires et le traitement de l'ostéoporose. Par ailleurs, une dose excessive de fluorures peut provoquer une fluorose, qui a pour principal effet la densification des os.

La détection des ions fluorures est alors naturellement devenue un domaine de recherche dynamique.[182, 183] Parmi différentes techniques de reconnaissance, l'utilisation des molécules à transfert de proton remporte un franc succès.[69, 70, 184, 185] En effet, la rupture de la liaison hydrogène par interaction avec un ion fluorure permet un déplacement bathochrome des bandes d'absorption. Dans certains cas, la fluorescence est également exaltée.

3.2. Détection des ions fluorures par spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'ajout progressif d'un large excès (jusqu'à 16 équivalents) de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) à une solution de ligand **1*o*** dans l'acétonitrile conduit à l'enregistrement des spectres montrés Figure 104. La fluorescence, quant à elle, diminue progressivement au cours de l'ajout (λ_{exc} = 340 nm).

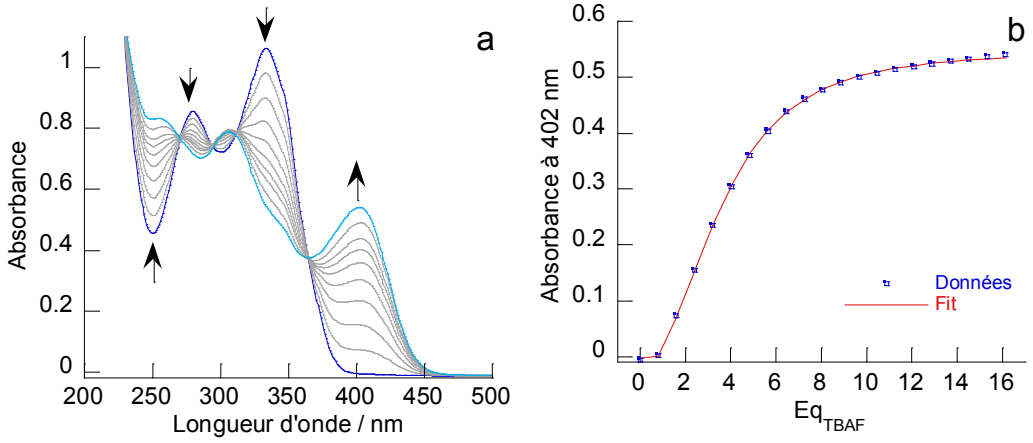


Figure 104 : (a) Faisceau de spectres d'absorption de 1*o* au cours de l'ajout de TBAF (de 0 à 16 équivalents) dans l'acétonitrile. (b) Evolution de l'absorbance à 402 nm en fonction du nombre d'équivalents de TBAF et sa reconstruction effectuée grâce au logiciel SPECFIT.

Le faisceau de courbes obtenu est traité avec le logiciel SPECFIT Global Analysis System V3.0 32-bit pour windows, au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan) avec l'aide de Rémi Métivier. Ce logiciel permet d'extraire les constantes thermodynamiques relatives aux réactions mises en jeu au cours de l'ajout et de reconstruire les spectres d'absorption de chaque espèce. Deux espèces semblent se former au cours de la réaction. La première correspond à une stœchiométrie 1 : 1 en photochrome et en fluorure alors que la deuxième correspond à une stœchiométrie 1 : 2.

Le logiciel permet également de reconstruire les profils d'absorbance en fonction de la concentration en ions fluorures. Le profil montre à faible concentration la formation d'une première espèce 1 : 1 puis, à concentration plus élevée la formation de l'espèce 1 : 2. La détermination de la constante d'association de l'espèce 1 : 1 n'est pas fiable, au vu de l'erreur du logiciel. Cela est dû au peu de points expérimentaux dans la région des faibles concentrations.

Tableau 12 : Constantes d'association calculées à l'aide du logiciel SPECFIT pour les espèces 1 : 1 et 1 : 2 (1*o* : F^-).

Espèce 1*o* : F^-	**log K**
1 : 1	-1,33 +/- 2,02
1 : 2	8,76 +/- 0,06

Les exemples d'association entre les ions fluorures et une espèce à transfert de proton trouvés dans la littérature sont également selon une stœchiométrie 1 : 2 (capteur : F^-).[69, 184, 185] Un modèle est alors avancé, consistant en une première interaction H---F entre le proton impliqué dans la liaison hydrogène et l'ion fluorure, suivi par la déprotonation du photochrome pour former l'espèce HF_2. A forte concentration en ions fluorures, les spectres d'absorption observés seraient donc ceux de l'espèce déprotonée.

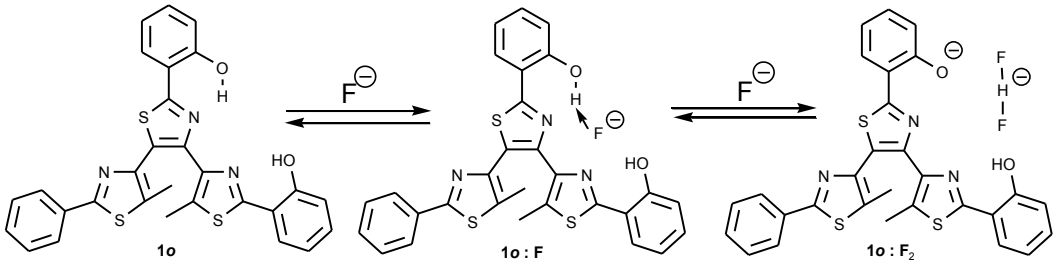


Figure 105 : Schéma du mécanisme présumé de reconnaissance des ions fluorures.

3.3. Le suivi de la réaction photochimique

Une fois déprotoné, le capteur garde ses propriétés photochromes à 405 nm (maximum de la bande d'absorption du photochrome déprotoné). Une fois à l'état photostationnaire, le système peut retrouver jusqu'à 96% de son absorption d'origine par irradiation à 650 nm (Figure 106).

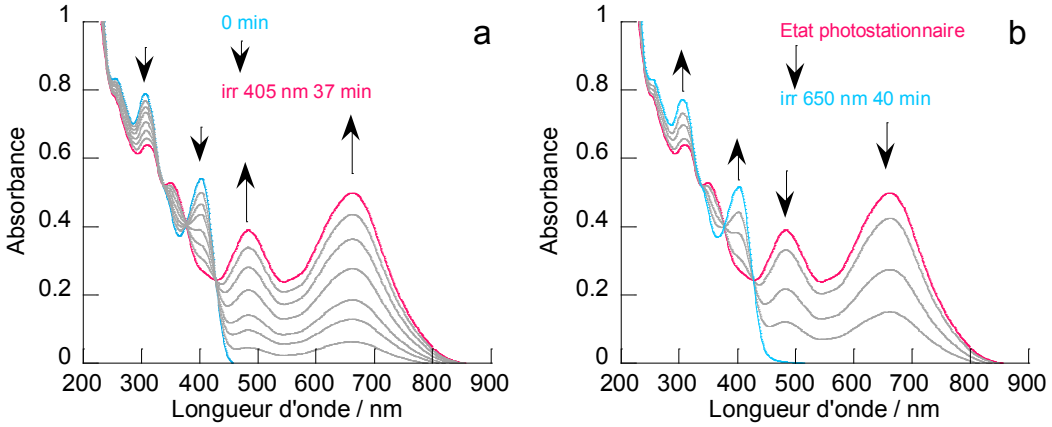


Figure 106 : Faisceau des spectres d'absorption de 1*o* après ajout de 16 équivalents de TBAF au cours de l'irradiation à 405 nm (a) puis 650 nm (b) dans l'acétonitrile à température ambiante.

La conservation des propriétés photochimiques du capteur **1*o*** après ajout de TBAF en fait un capteur d'un nouveau genre. En effet, les ions fluorures peuvent être utilisés pour moduler les propriétés d'absorption des formes ouvertes et fermées du photochrome en induisant un fort déplacement bathochrome (≈ 5 000 cm^{-1}).

4. Sonde fluorescente pour la détection des métaux

4.1. Principe

Le ligand **1*o*** précédemment étudié est faiblement fluorescent, puisque son rendement quantique ne dépasse pas 0,01 (0,07) dans les solvants polaires (apolaires). Afin d'obtenir une sonde plus performante pour la détection de métaux, des fluorophores ont été greffés à partir des fonctions phénol du ligand **1*o*** pour former la triade **3*o***. Ainsi, il peut être espéré une fluorescence accrue, et donc un meilleur contraste lors de la détection de métaux.

Le fluorophore choisi est le DCM (4-dicyanométhylène-2-*ter*-butyl-6-(*p*-diéthylaminostyryl)-4*H*-pyran), synthétisé par l'équipe de Xie au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan). Le DCM a déjà été utilisé par l'équipe de Métivier et Nakatani afin de mettre en évidence les transferts d'énergie de type FRET au sein d'une diade photochrome / fluorophore.[100] Le transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) est un transfert d'excitation depuis un donneur (le fluorophore F) vers un accepteur (la forme fermée du photochrome P*f*) : F* → P*f**. Le transfert inverse (P*f**→F*) est rendu impossible grâce à une relaxation vibrationnelle de l'accepteur (P*f**). Les paramètres à prendre en compte pour observer un transfert d'énergie de type FRET sont :

- l'orientation relative des dipôles du donneur et de l'accepteur ;
- la distance entre les dipôles ;
- le recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorbance de l'accepteur.

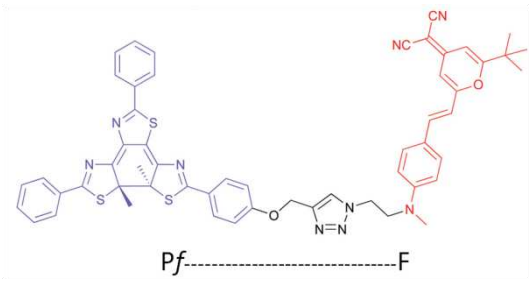


Figure 107 : Diade photochrome (P) / fluorophore (F) étudiée par l'équipe de Métivier et Nakatani.[100]

Le couplage des deux unités DCM au ligand **1*o***, *via* la chimie click, donnera naissance à deux cycles triazole, qui pourraient faire partie de la sphère de coordination d'un métal. C'est ce phénomène qui nous intéressera par la suite.

4.2. *Synthèse*

A partir du photochrome **1*o***, deux étapes de synthèse sont nécessaires pour greffer les fluorophores. La première est une fonctionnalisation des groupements hydroxyles avec des fonctions alcynes, en présence de bromure de propargyle au reflux de l'acétone avec un rendement de 73%. La seconde est une réaction click entre le dérivé alcyne **4*o*** et le fluorophore DCM fonctionnalisé par un groupement azido N_3, en présence de sulfate de cuivre, d'ascorbate de sodium et de carbonate de potassium, avec un rendement de 62%.[186]

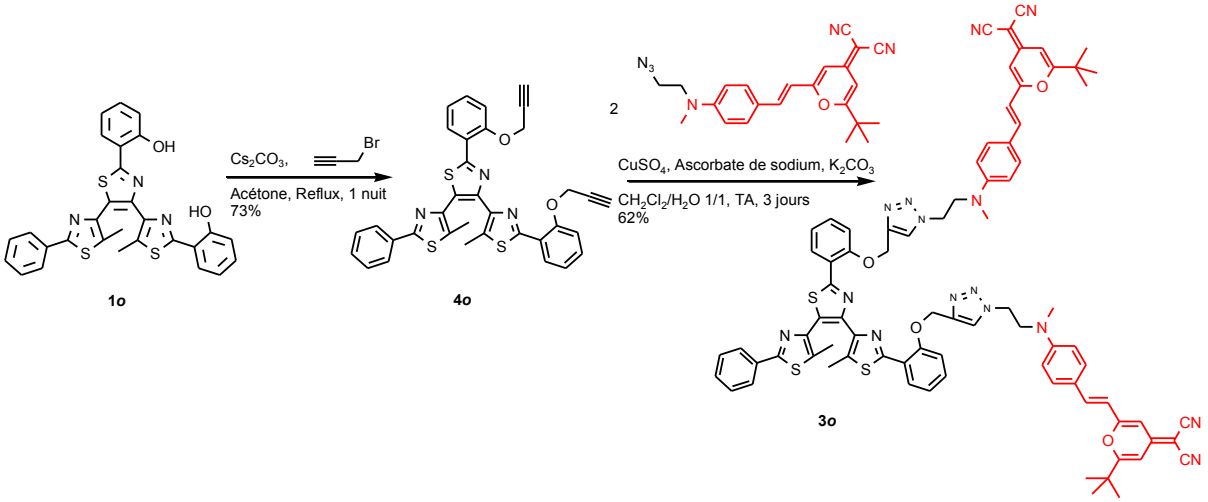


Figure 108 : Synthèse de la triade 3*o* photochrome-fluorophores.

4.3. *Détection des ions Cu(II) et Zn(II) par extinction de la fluorescence*

a. Le ligand seul : absorption et émission

Dans un premier temps, les propriétés photophysiques et photochimiques du ligand **3*o*** ont été explorées (Figure 109 et Tableau 13). Le spectre d'absorption montre une bande intense à 457 nm (ε = 80 000 $M^{-1}cm^{-1}$) qui correspond à un transfert de charge intramoléculaire centré sur les fluorophores, du groupement amine vers le groupement dicyanométhylène (Figure 109a).[187] Le coefficient d'extinction molaire du DCM a été publié dans l'acétonitrile à ≈ 38 000 $M^{-1}cm^{-1}$ (λ = 456 nm) et son rendement quantique de fluorescence à 0,32 (λ_{exc} = 325 nm). Avec un coefficient molaire de 80 000 $M^{-1}cm^{-1}$ et un rendement quantique de fluorescence de 0,27 pour la triade **3*o***, nous avons une confirmation que les deux fluorophores sont bien greffés sur le photochrome et une preuve qu'ils fluorescent de façon indépendante sans perte d'intensité.

Sous irradiation à 320 nm, une bande correspondant à la forme fermée **3*f*** apparait à 622 nm (Figure 109a), de même allure que celle du photochrome de référence **2*f*** (Figure 71). Qualitativement, la réaction s'effectue avec une efficacité moindre par rapport à celle du photochrome de référence **2**. Un transfert d'énergie partiel s'effectue donc entre le photochrome forme ouverte et les fluorophores, ce qui diminue le rendement quantique de cyclisation.

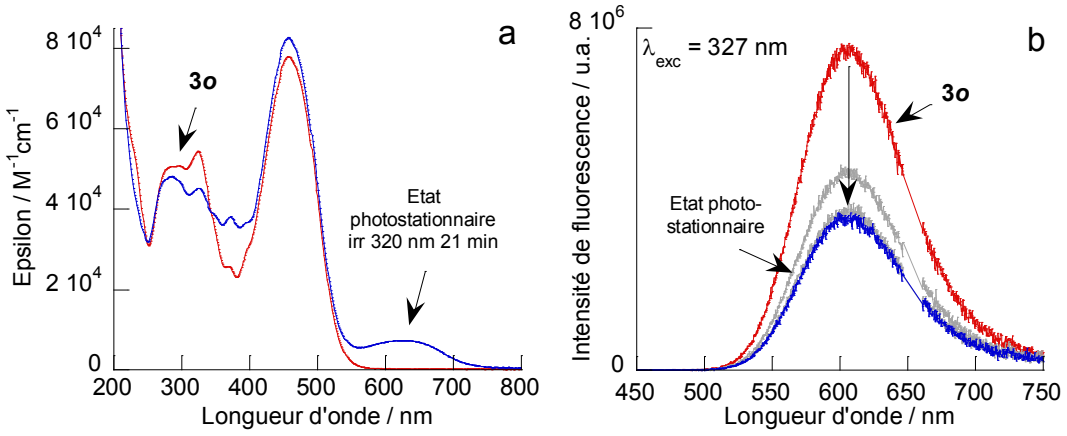


Figure 109 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (λ_{exc} = 327 nm) (b) de 3*o* avant et après irradiation à 320 nm, dans l'acétonitrile à température ambiante.

Les spectres d'émission dans l'acétonitrile au cours de l'irradiation à 320 m sont montrés Figure 109b. A l'état photostationnaire, 49% de la fluorescence a été éteinte, alors que l'absorption à la longueur d'onde d'excitation (327 nm) n'a que peu évolué. Si l'on considère que le coefficient d'absorption molaire de la triade **3*f*** est comparable à celui du photochrome de référence **2*f*** (Tableau 4, ε_{624} = 16 510 $M^{-1}cm^{-1}$), le taux de conversion à l'état photostationnaire peut être estimé à 0,44 : il est du même ordre de grandeur que l'extinction de fluorescence. Il y a donc un transfert d'énergie du fluorophore vers la forme fermée du photochrome, ce qui diminue le rendement quantique de fluorescence. La réaction photochrome permet donc d'effectuer une modulation de la fluorescence de la triade.

Tableau 13 : Données photophysiques de 3 dans l'acétonitrile. Le rendement quantique de fluorescence $\Phi_{f\,3o}$ est mesuré par rapport au sulfate de quinine dans H_2SO_4 (0,5 M ; Φ = 0,546).

	λ_{abs} [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm])	$\Phi_{f\,3o}$ à 327 nm		λ_{abs} [nm]
3*o*	292 (50 600) 324 (54 400) 457 (80 000)	606 (327)	0,27	**3*f***	622

b. Détection des ions Cu(II)

Le but recherché dans cette section est le dosage de métaux de transition par extinction de la fluorescence. Un premier essai a été réalisé avec le cuivre(II) : la Figure 110 montre les spectres d'absorption et d'émission de la triade **3*o*** en présence de 1 à 4 équivalents de triflate de cuivre(II).

Lorsque la concentration de cuivre(II) augmente, de un à quatre équivalents, la bande à transfert de charge intramoléculaire à 457 nm du fluorophore diminue. La fluorescence s'en trouve également affectée, puisque 4 équivalents de cuivre(II) permettent d'éteindre totalement la fluorescence, alors que l'absorption à la longueur d'onde d'excitation (327 nm) est peu modifiée.

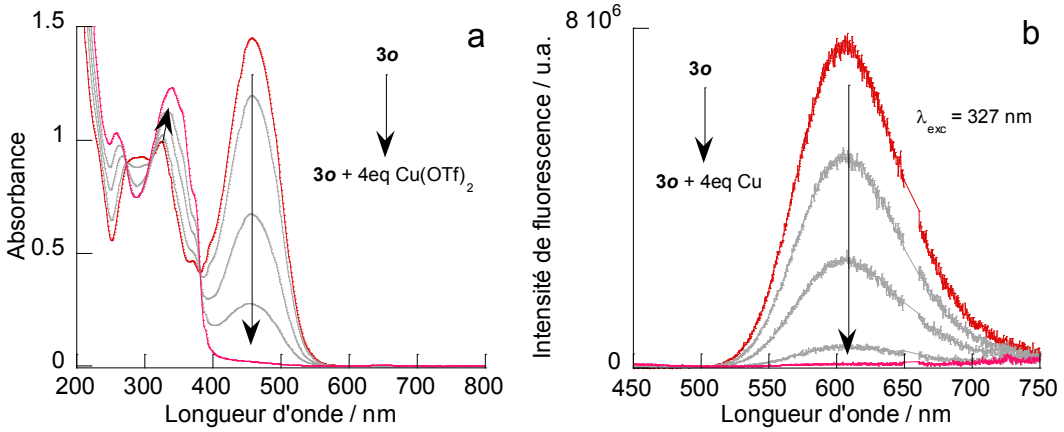


Figure 110 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (λ_{exc} = 327 nm) (b) de 3*o* suite à l'ajout de 1, 2, 3 et 4 équivalents de triflate de cuivre(II), dans l'acétonitrile à température ambiante.

L'équipe de Xie a mis en évidence une dimérisation oxydante du fluorophore en présence de cuivre(II), ayant pour effet la destruction du modèle donneur/accepteur du DCM, d'où le quenching de la fluorescence (Figure 111).[188] Il est donc fortement probable qu'une dimérisation intra ou intermoléculaire ait lieu au sein du photochrome **3*o***. Cependant, le dimère a été isolé par l'équipe de Xie après décomplexation du cuivre(II), sans que la structure du complexe n'ait pu être identifiée. Il reste donc quelques zones d'ombre à éclaircir pour comprendre l'ensemble du processus de complexation du cuivre(II) avec les fluorophores menant au quenching de la fluorescence.

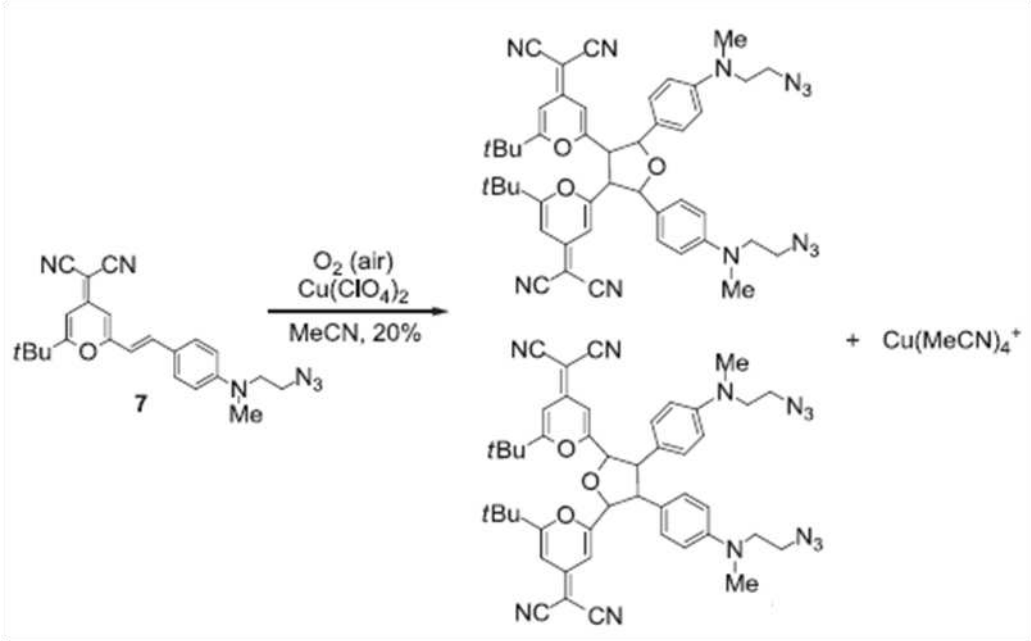


Figure 111 : Dimérisation du fluorophore en conditions oxydantes. (Reproduit d'après la ref.[188])

L'irradiation à 320 nm du mélange **3*o*** + 4 équivalents de cuivre(II) ne conduit pas à la formation d'un isomère fermé. Il y a donc deux possibilités :

- la dimérisation du fluorophore induit des tensions empêchant la réaction de cyclisation ;
- le cuivre(II) est bien complexé au photochrome, conduisant au quenching de la réactivité photochimique, reste à savoir comment, et quel est le lien entre complexation et dimérisation.

c. Détection des ions Zn(II)

Un second essai a été réalisé dans les mêmes conditions en présence de triflate de zinc(II) (Figure 112). L'équipe de Xie a mesuré un quenching de l'ordre de 10% de la fluorescence du fluorophore en présence de zinc(II).[188] La modulation induite par le zinc est moins spectaculaire mais tout aussi complexe et intéressante. Après ajout de 4 équivalents de zinc(II), le système est saturé et une concentration plus forte ne produit pas de changements supplémentaires. La bande à transfert de charge du fluorophore à 457 nm subit un petit changement et un déplacement hypsochrome de quelques nanomètres du maximum d'absorption. Il est donc supposé que le zinc(II) ne provoque pas la dimérisation du fluorophore, puisque les transitions électroniques centrées sur le fluorophore ne sont pas fortement perturbées.

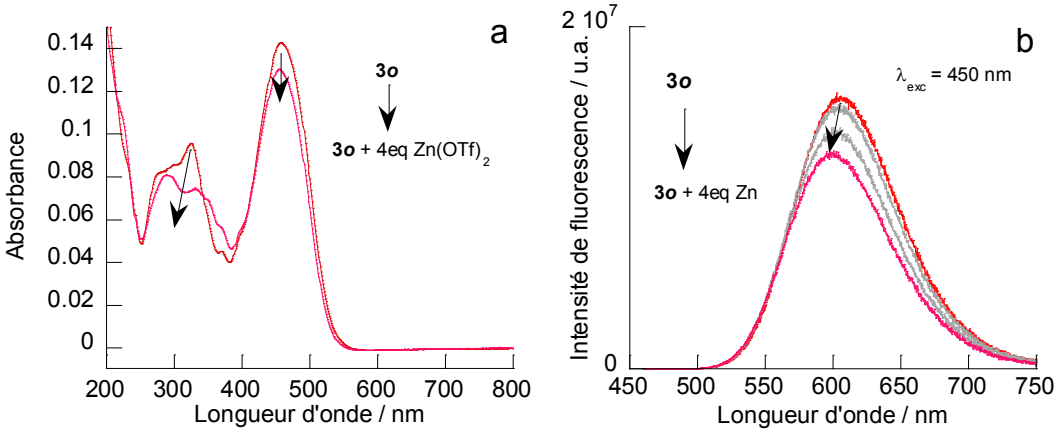


Figure 112 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (λ_{exc} = 327 nm) (b) de 3*o* suite à l'ajout de 1, 2, 3 et 4 équivalents de triflate de zinc(II), dans l'acétonitrile à température ambiante.

L'émission du système après ajout de 4 équivalents de zinc(II) est montrée Figure 112b. Le maximum de fluorescence subit un déplacement hypsochrome de quelques nanomètres et un quenching de 20%.

Lors de l'irradiation dans l'UV d'une solution de photochrome **5*o*** comportant deux équivalents de triflate de zinc(II), la réaction photochrome ne s'effectue pas. Pour comprendre les raisons de ce quenching, il faudrait connaitre le mode de coordination du métal. En effet, si celui-ci est dans la cavité N_2O_2, il se peut que la réaction soit inhibée pour des raisons structurales, par analogie avec les complexes de nickel(II) et cuivre(II) effectués à partir du ligand **1*o*** (pages 115 et suivantes).

4.4. Conclusion et perspectives

Lors de la détection du cuivre(II), l'absorption et l'émission de la sonde **3*o*** sont modulées : la bande à transfert de charge intramoléculaire du fluorophore disparaît, et la fluorescence avec. Il est alors supposé que le cuivre(II) induit une dimérisation du fluorophore. La réaction photochrome est inhibée par la complexation.

Lors de la détection du zinc(II), un déplacement hypsochrome de quelques nanomètres est mesuré en absorbance et en émission, accompagné d'un quenching modéré. Il est alors supposé que le zinc(II) se complexe dans la cavité N_2O_2 proche du cœur du photochrome, sans interaction avec les fluorophores. La réaction photochrome est inhibée par la complexation.

Il serait dans un premier temps essentiel de clarifier le mode de complexation du cuivre(II) et du zinc(II), ainsi que la réaction de dimérisation. Pour cela, il peut être envisagé de mesurer la stœchiométrie **3*o*** : métal et d'isoler un complexe. Par la suite, cette sonde pourra être testée sur d'autres métaux afin d'évaluer sa sélectivité. Enfin, il serait utile d'étudier le pouvoir complexant de la forme fermée **3*f*** du photochrome, par rapport à la forme ouverte, et de comprendre le phénomène responsable du quenching de la réaction en présence d'ions métalliques.

5. Conclusion

Le photochrome **1*o*** ouvre la porte à de nombreuses applications en rapport avec ses propriétés complexantes, de photochromisme à transfert de proton et de photochromisme à ouverture / fermeture de cycle.

En particulier, la complexation avec des métaux de transition tels que le Cu(II) et le Ni(II) mène à la formation de complexes plan carrés dont les propriétés photochromes sont inhibées. Ce phénomène, appelé photochromisme de seuil ou *gated photochromism*, est une propriété particulièrement recherchée pour le diagnostic (reconnaissance d'ion ou de fonctions pathogènes), les dispositifs d'affichage et les mémoires optiques.

La complexation avec des métaux de transitions tels que le Zn(II) mène à la formation d'un dimère constitués de deux métaux dans des environnements tétraédriques et de deux ligands. La fluorescence particulière de ce système en fait un bon capteur pour ce type de métaux. De plus, l'irradiation du complexe mène à la libération du Zn(II) dans le milieu, ce qui peut être précieux pour la vectorisation d'ions métalliques.

L'absorption du système photochrome est également sensible à l'ajout d'anions tels que les ions fluorures, ce qui en fait un bon capteur de ce type d'anions. De plus, les propriétés photochromes du système sont conservées au cours de l'ajout d'anion, permettant une modulation contrôlée des bandes d'absorption du système.

Pour finir, le greffage de fluorophores sur le photochrome conduit à un quenching efficace de la fluorescence en présence de cations tels que le cuivre(II) ou le zinc(II). Cependant, la réaction photochrome est également quenchée dans ces conditions et le mécanisme de complexation est encore à élucider.

Les applications proposées sont des preuves de concept qui mériteraient d'être étudiées de manière plus approfondie. En particulier, si le criblage des différents métaux et anions a été amorcé, il n'a pas été réalisé de manière systématique. L'une des limitations récurrentes du système est sa faible solubilité dans certains solvants organiques. Il serait probablement très bénéfique de pouvoir fonctionnaliser le système afin de le rendre soluble en milieu aqueux ou soluble dans une plus grande gamme de solvants organiques.

III. Autres sphères de coordination : synthèses et caractérisations des ligands et complexes

La troisième partie de ce chapitre explore la synthèse de ligands ayant des sphères de coordination diverses tout en gardant une structure générale similaire à celle du ligand photochrome **1*o*** étudié dans les deux premières parties de ce chapitre.

1. Sphère de coordination contenant des groupements acides carboxyliques

1.1. Principe

Le but recherché est de modifier la sphère de coordination afin d'obtenir des complexes de géométrie variable. Fonctionnaliser les fonctions alcool de **1*o*** par des groupements acides carboxyliques permet d'obtenir le ligand **5*o***, pour lequel la formation de complexes plan carré serait empêchée (Figure 113).

Cette sphère de coordination plus souple permettrait de moduler la structure des complexes entre la forme ouverte et la forme fermée. L'un des objectifs est de pouvoir ainsi complexer des métaux de transition ayant un spin non nul et de moduler les propriétés magnétiques du complexe grâce aux changements structuraux et électroniques induits par la photocyclisation du ligand.

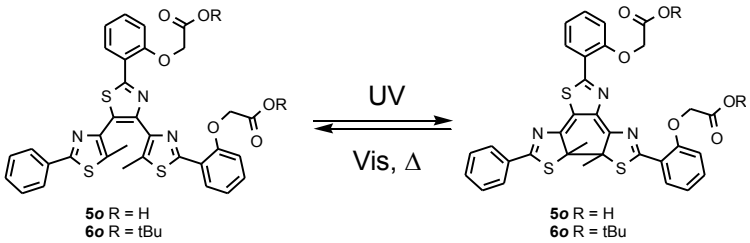


Figure 113 : Réaction photochrome de fermeture / ouverture de cycle.

1.2. Synthèse

Le ligand **5*o*** présente l'intérêt d'être accessible en deux étapes à partir du ligand **1*o***. La réaction du photochrome **1*o*** avec le bromoacétate de *tert*-butyle en présence de carbonate de potassium mène à la formation du photochrome de **6*o*** avec un rendement de 70%. Finalement, la déprotection de **6*o*** dans un mélange dichlorométhane / acide trifluoroacétique conduit à la formation du photochrome **5*o*** avec un rendement modeste de 50%. Ce rendement est probablement dû au traitement post-réactionnel, qui n'a pas encore été optimisé. En effet, les fonctions acide carboxylique font du photochrome une espèce

ambivalente à la fois soluble en milieu organique sous sa forme protonée et en milieu aqueux sous sa forme déprotonée, ce qui complique l'extraction du produit.

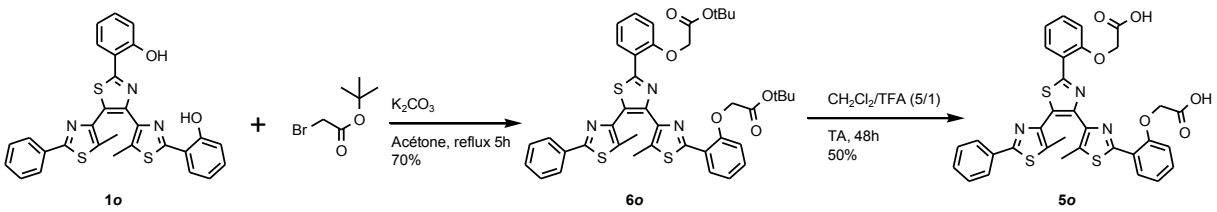


Figure 114 : Synthèse des photochromes 5*o* et 6*o*.

1.3. Complexation en solution des ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II)

a. Le ligand seul : caractéristiques photophysiques

Le ligand **5*o*** a été solubilisé dans le méthanol et irradié à 340 nm. Il en résulte la formation d'une espèce colorée, responsable d'une bande d'absorption non structurée à 622 nm. Le couplage d'une expérience RMN ^{1}H et de la spectroscopie d'absorption permet d'avoir accès au coefficient d'extinction molaire de la forme fermée **5*f*** (Tableau 14) et au taux de conversion du système (0,95).

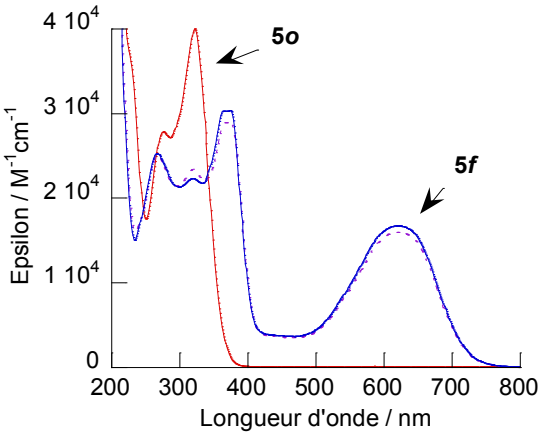


Figure 115 : Spectres d'absorption du photochrome 5*o*, 5*f* et de l'état photostationnaire obtenu après irradiation à 340 nm dans le méthanol à température ambiante.

Etant donné que le photochrome **5** ne présente pas de transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT), son comportement est relativement similaire à celui du photochrome protégé **2**, à ceci près que les deux systèmes ont été étudiés dans des solvants différents.

Tableau 14 : Données spectroscopiques de 5*o* et 5*f* dans le méthanol.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])		λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])
5*o*	323 (40000)	**5*f***	268 (25200) 367 (30300) 622 (16800)

La fatigabilité du système photochrome **5** a été évaluée dans le méthanol (Figure 116). Sur quelques cycles, aucune dégradation du photochrome n'est observée.

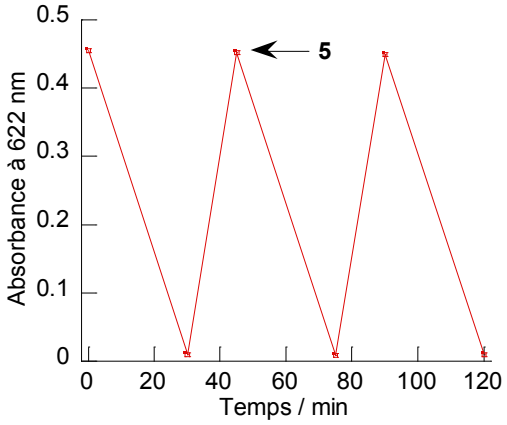


Figure 116 : Photofatigabilité de 5, suivi de l'absorbance de la forme fermée au cours de cycles d'irradiation à 632 nm puis 340 nm pendant une durée donnée, dans le méthanol à température ambiante.

b. Expérience témoin : ligand en présence de Na(OAc)

Il a été choisi d'utiliser des sels d'acétate pour étudier la complexation du ligand **5*o*** avec un métal de transition. D'une part, les ions acétate permettraient une déprotonation du ligand lors de la complexation, afin de faire participer les groupements carboxylate dans la sphère de coordination. D'autre part, la sphère de coordination du métal peut éventuellement être complétée par un ligand acétate, ce qui permettrait une stabilisation du complexe.

Une première expérience témoin a été réalisée pour évaluer l'influence des ions acétate sur le ligand **5*o***, en ajoutant, dans les mêmes conditions décrites ci-dessous, un sel d'acétate de sodium. Les spectres d'absorption n'en sont pas modifiés et la réaction photochrome n'est pas modulée. Ces résultats valident la démarche utilisée et nous permet de passer sereinement à l'étude de la complexation.

c. Complexation du Cu(II)

Afin d'étudier la complexation du ligand **5*o*** avec le cuivre(II), une quantité croissante d'acétate de cuivre(II) est introduite dans une solution de ligand **5*o*** dans le méthanol et l'évolution du système est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

La Figure 117 représente les spectres obtenus après ajout d'une solution concentrée d'acétate de cuivre(II), suivi de son irradiation à 340 nm puis 632 nm. Durant l'ajout, il semblerait que deux espèces se forment successivement. La première se forme jusqu'à 1,5 équivalents de cuivre(II) : son spectre est représenté en rose et ses bandes d'absorption caractéristiques sont à 285 nm et 311 nm (Figure 117a). Deux points isobestiques confirment la conversion du photochrome **5*o*** en cette première espèce. Ensuite, l'allure du spectre change, jusqu'à l'ajout de dix équivalents de cuivre(II) : les points isobestiques disparaissent et le spectre ne présente plus de bandes caractéristiques (spectre orange Figure 117b). Ces deux espèces n'ont pas été caractérisées mais il semblerait cohérent qu'un complexe 1 : 1 se forme au début de l'ajout, suivi par un complexe 2 : 1, Cu(II) : **5*o***.

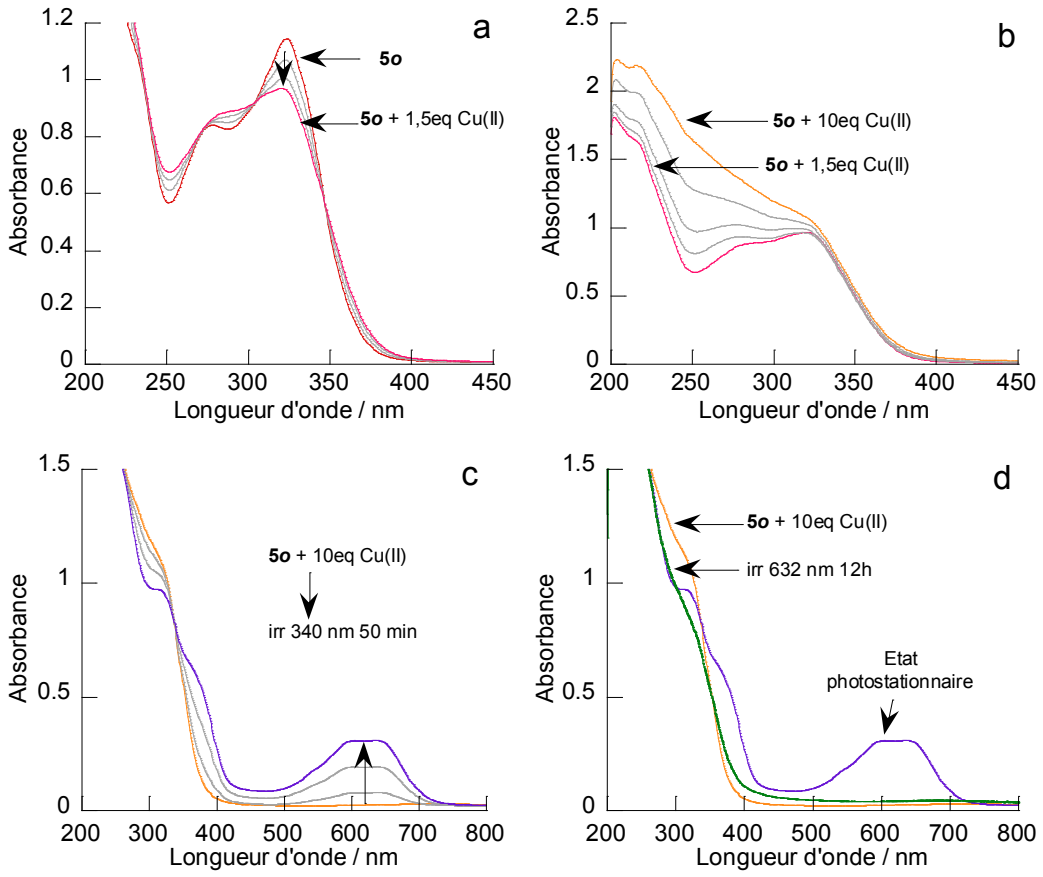


Figure 117 : (a) (b) Spectres du ligand avant (rouge) et après ajout de 1,5 (rose) et de 10 équivalents (orange) de $Cu(OAc)_2.H_2O$, à température ambiante dans le méthanol. (c) Spectres au cours de l'irradiation à 340 nm de la solution contenant 10 équivalents de $Cu(OAc)_2.H_2O$. (c) Spectre après irradiation à 632 nm induisant l'ouverture de cycle (vert).

A la fin de l'ajout des dix équivalents de cuivre(II), la solution a été irradiée à 340 nm pendant 50 min (Figure 117c). Le système reste photochrome : une bande d'absorption structurée, centrée à 627 nm, croît dans le visible. La bande de la forme fermée du ligand ***5f*** n'étant pas structurée, cette nouvelle bande dans le visible ne peut être attribuée qu'à un complexe entre le ligand et le cuivre(II).

Par contre, le système n'est pas totalement réversible puisque l'irradiation à 632 nm ne conduit pas à l'obtention du spectre de la solution avant irradiation (Figure 117d). Cette non réversibilité peut être attribuée à une dégradation du système, mais, étant donné que le ligand **5** peut effectuer plusieurs cycles d'irradiation sans dégradation, cela semble peu probable. Une autre explication serait que la constante d'association ligand-métal soit différente avec la forme fermée et que la réaction d'ouverture de cycle permette de piéger des espèces qui ne se forment pas spontanément en présence du ligand forme ouverte (des complexes de stœchiométrie variable par exemple).

d. Complexation du Ni(II)

Comme précédemment, une solution d'acétate de nickel(II) concentrée est ajoutée à une solution de ligand **5*o*** dans le méthanol, puis les données sont corrigées de la dilution occasionnée. L'évolution du système semble se faire en deux temps. Tout d'abord, jusqu'à 1 équivalent de nickel(II), un premier complexe se forme à partir du ligand **5*o*** avec présence de plusieurs points isobestiques (345, 300, etc.) sur le spectre (Figure 118a). Ensuite, jusqu'à 10 équivalents le spectre évolue peu (Figure 118b). Il peut raisonnablement être supposé qu'un complexe 1 : 1 se forme dans un premier temps.

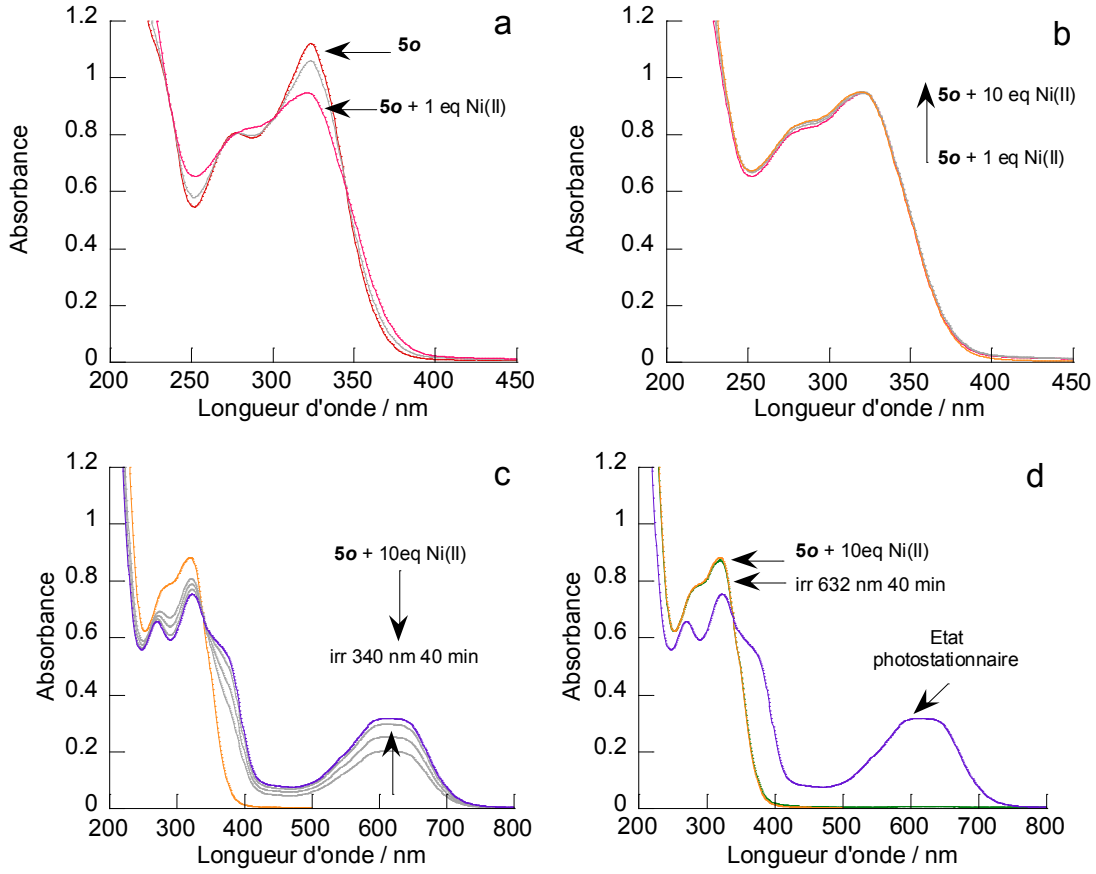


Figure 118 : (a) (b) Spectres du ligand avant (rouge) et après ajout de 1 (rose) et de 10 équivalents (orange) de $Ni(OAc)_2.4H_2O$, à température ambiante dans le méthanol. (c) Spectres au cours de l'irradiation à 340 nm de la solution contenant 10 équivalents de $Ni(OAc)_2.4H_2O$. (c) Spectre après irradiation à 632 nm pour effectuer l'ouverture de cycle (vert).

A la fin de l'ajout des dix équivalents de nickel(II), la solution a été irradiée à 340 nm pendant 40 min (Figure 118c). Le système reste photochrome : une bande d'absorption structurée croît dans le visible. La bande de la forme fermée du ligand **5*f*** n'étant pas structurée, cette nouvelle bande dans le visible ne peut être attribuée qu'à un complexe entre le ligand et le nickel(II).

Le système est bien réversible puisque l'irradiation à 632 nm conduit à l'obtention du spectre de la solution avant irradiation (Figure 118d).

e. Complexation du Zn(II)

Enfin, une solution d'acétate de zinc(II) concentrée est ajoutée à une solution de ligand **5*o*** dans le méthanol, puis les données sont corrigées de la dilution occasionnée. Le faisceau de courbes obtenu est traité avec le logiciel SPECFIT Global Analysis System V3.0 32-bit pour windows, au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan) avec l'aide de Rémi Métivier. Ce logiciel permet d'extraire les constantes d'association relatives aux réactions mises en jeu au cours de l'ajout (Tableau 15) et de reconstruire les profils d'absorbance en fonction de la concentration en ions métalliques (Figure 119c).

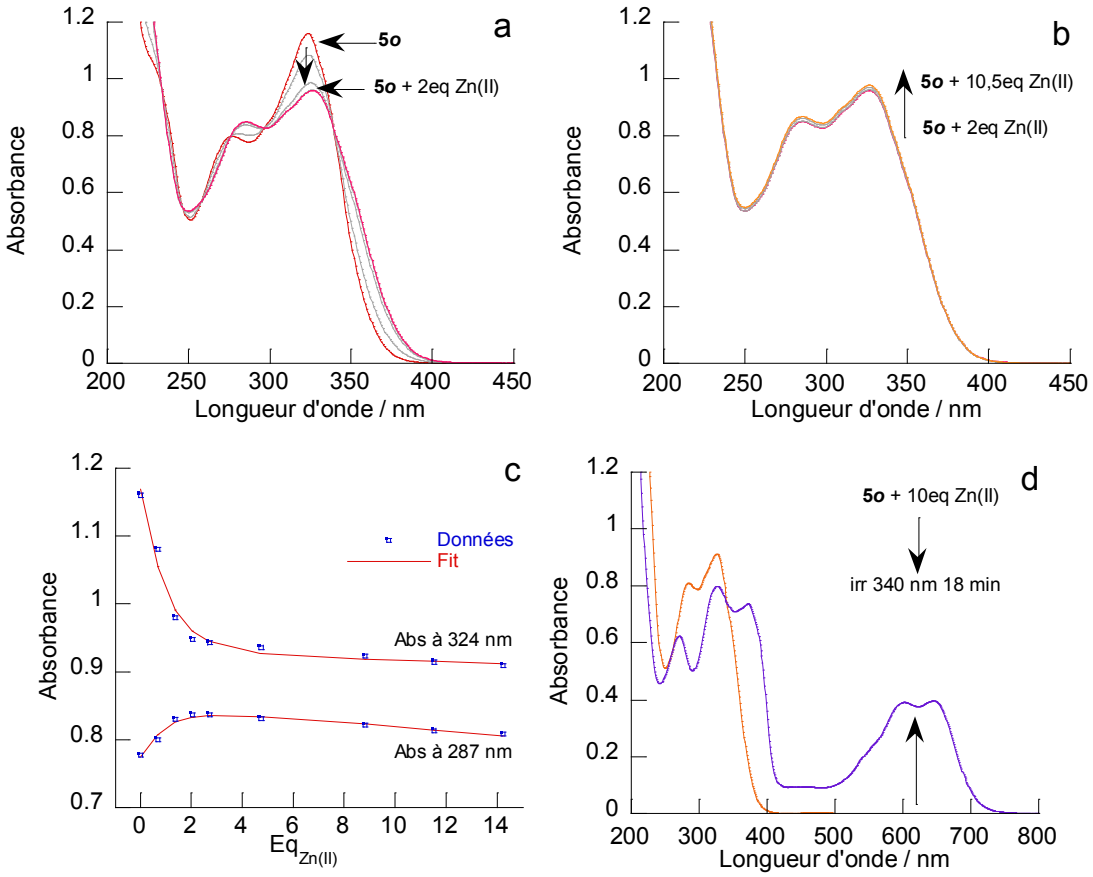


Figure 119 : (a) (b) Spectres du ligand avant (rouge) et après ajout de 1 (rose) et de 10,5 équivalents (orange) de $Zn(OAc)_2.2H_2O$, à température ambiante dans le méthanol. (c) Evolution de l'absorbance à 287 et 324 nm en fonction du nombre d'équivalents en $Zn(OAc)_2.2H_2O$ et sa reconstruction effectuée grâce au logiciel SPECFIT. (d) Spectres au cours de l'irradiation à 340 nm de la solution contenant 10 équivalents de $Zn(OAc)_2.2H_2O$.

L'évolution du système semble se faire en deux temps. Tout d'abord, jusqu'à 2 équivalents, un premier complexe de stœchiométrie 1 : 1 se forme entre le ligand **5*o*** deux fois déprotoné

et l'ion métalique Zn(II), avec présence de plusieurs points isobestiques (340, 296, 277, etc.) sur le spectre (Figure 119a). La formation de cette espèce a été confirmée par spectroscopie de masse (HRMS (ESI : *m/z* : 739.9936 $[M+Na]^+$). Ensuite, jusqu'à 10,5 équivalents, l'évolution du spectre est compatible avec la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 2 (Figure 119b).

Tableau 15 : Constantes d'association calculées à l'aide du logiciel SPECFIT pour les espèces 1 : 1 et 1 : 2 (5*o*$^{2-}$: Zn^{2+}).

Espèce 1*o*$^{2-}$: Zn^{2+}	**log K**
1 : 1	5,01 +/- 0,15
1 : 2	7,71 +/- 0,77

A la fin de l'ajout des dix équivalents de zinc(II), la solution a été irradiée à 340 nm pendant 18 min (Figure 119d). Le système reste photochrome : une bande d'absorption structurée croît dans le visible. Des mesures RMN ^{1}H montrent que l'état photostationnaire de la solution ne contient pas de ligand seul, qu'il soit sous forme ouverte **5*o*** ou fermée **5*f***. La complexation est donc totale et la forme fermée du complexe est photochrome et ne relargue pas le métal en solution. Le système est bien réversible puisque l'irradiation à 632 nm conduit à l'obtention du spectre de la solution avant irradiation (Figure 120a). La fatigabilité a également été évaluée sur quatre cycles d'irradiation à 340 nm / 632 nm (Figure 120b) et le système semble bien réversible sur ces quelques cycles.

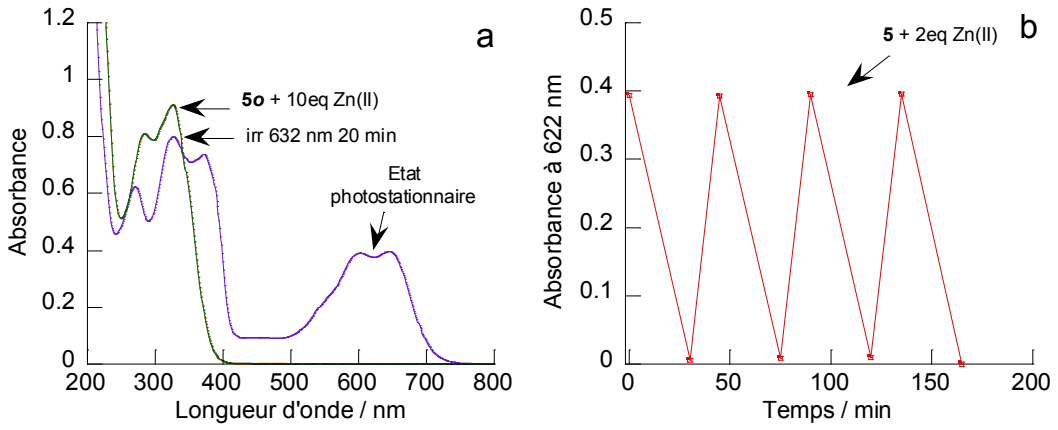


Figure 120 : (a) Spectre après irradiation à 632 nm d'une solution de 5 en présence de 10 équivalents de $Zn(OAc)_2.2H_2O$ à l'état photostationnaire (vert). (b) Photofatigabilité de 5 en présence de 2 équivalents de $Zn(OAc)_2.2H_2O$: suivi de l'absorbance de la forme fermée au cours de cycles d'irradiation à 632 nm puis 340 nm pendant une durée donnée, dans le méthanol à température ambiante.

1.4. Complexe de Cu(II) isolé

D'après les premiers essais d'ajout d'un sel métallique à une solution de ligand **5*o***, le système reste photochrome. Ces résultats prometteurs nous ont poussés à chercher à isoler un complexe, afin de mieux comprendre le mode de coordination. Deux premiers essais ont été effectués en portant au reflux une solution équimolaire de photochrome **5*o*** et de nitrate de cuivre(II) trihydrate ou d'acétate de cuivre(II) monohydrate : un solide vert est obtenu, attribué au **cplx4**. Jusqu'à présent, aucun monocristal n'a été obtenu, ce qui aurait permis de connaître la composition de la sphère de coordination.

Au cours de l'irradiation à 340 nm, une bande structurée croît dans le visible. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les tests décrits ci-dessus, consistant à ajouter un sel de cuivre(II) à une solution de photochrome. Cette nouvelle bande ne correspond pas à la forme fermée du ligand (**5*f***), indiquant que le complexe de cuivre ne relargue pas le métal lors de la réaction photochimique.

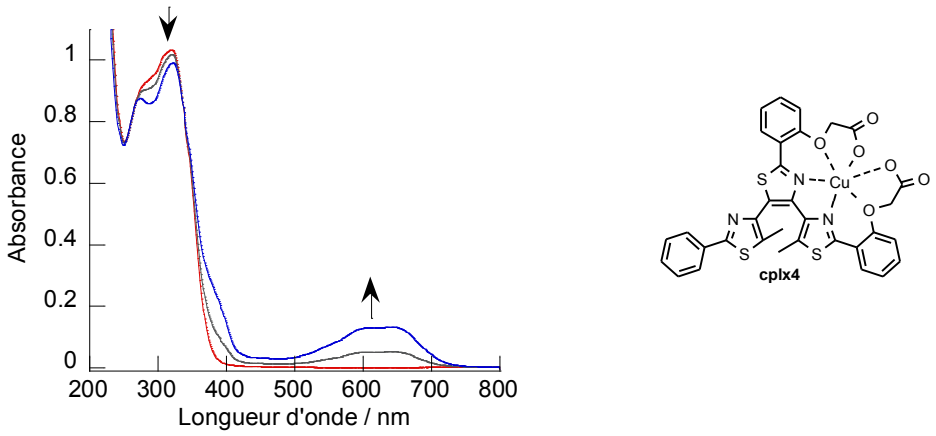


Figure 121 : Spectre d'absorption du complexe de cuivre(II) avant (rouge) et après (bleu) irradiation de la solution à 340 nm pendant 13 min, dans le méthanol à température ambiante.

Ces premiers résultats sont prometteurs, puisque le système semble rester photochrome après complexation avec le cuivre(II). Cependant, le complexe est encore peu caractérisé : il convient donc de ne pas tirer de conclusions hâtives. Une fois la structure du complexe avérée, il sera plus aisé de conduire des analyses plus poussées afin d'étudier les changements structuraux et électroniques induits par la réaction photochrome.

2. Conclusion et perspectives

Le but de cette troisième partie du chapitre était d'explorer des ligands ayant des sphères de coordination autres que la sphère Salen, pour obtenir des complexes de géométries variées.

Le système le plus prometteur (**5**), à ce jour, comprend deux fonctions acide carboxylique greffées sur les oxygènes du photochrome **1*o***. Le ligand **5*o*** a ainsi plusieurs atomes coordinants pouvant complexer différents métaux. La complexation du cuivre(II), nickel(II) et zinc(II) a été testée : ces trois métaux se complexent bien et le système résultant garde des propriétés photochromes, différentes de celles du ligand seul. Nous avons donc commencé à isoler les complexes, afin de mieux comprendre le mode de coordination du métal.

Finalement, d'autres sphères de coordination pourraient être envisagées, comme la substitution des fonctions alcool de **1*o*** par des fonctions acide carboxylique, nitro ou amine, dont la synthèse est actuellement en cours (Figure 122). En particulier, outre l'obtention d'une sphère de coordination non plane, la comparaison des groupements nitro (accepteur d'électrons) et amine (donneur d'électrons) permettrait d'étudier l'influence du caractère donneur / accepteur des substituants sur la réaction photochrome. Elle permettrait également une fonctionnalisation des amines primaires en amines secondaires ou tertiaires, afin de moduler la sphère de coordination. Le photochrome « nitro » a été synthétisé mais il présence un très faible photochromisme.

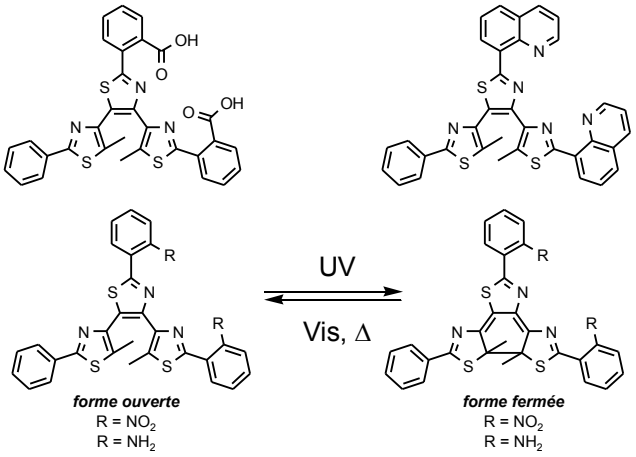


Figure 122 : Photochromes en cours de synthèse comportant des groupements acide carboxylique, nitro, amine ou quinolinyle.

Pour finir, un photochrome comportant une sphère de coordination de type quinolinyle, comparable à celles rencontrées dans certains caténanes de la chimie supramoléculaire,[189]

est attendu pour complexer le cuivre à ses degrés d'oxydation I et II (Figure 122). Le passage d'un degré d'oxydation à l'autre, par voie électrochimique, permettrait alors de moduler les propriétés photochromes du ligand ainsi que sa structure. La synthèse du photochrome a été achevée mais l'étude de ses propriétés électrochimiques et de complexation est en cours.

IV. Conclusion du chapitre

L'objet du chapitre était la synthèse et l'étude de ligands ayant une sphère de coordination au plus près du cœur photochrome. D'un point de vu fondamental, le but était de comprendre les interactions entre le métal et le ligand. D'un point de vu applicatif, le ligand a pu être valorisé de diverses manières.

La première partie de ce chapitre a porté sur la synthèse d'un ligand photochrome comportant une sphère de coordination de type Salen. Le ligand s'est révélé être un biphotochrome : après excitation UV, il pouvait effectuer soit une cyclisation à six électrons π, soit un transfert de proton intramoléculaire (ESIPT). Ces deux phénomènes ont été étudiés par spectroscopie stationnaire et résolue en temps. S'il n'inhibe pas totalement la cyclisation, l'ESIPT fait chuter drastiquement le rendement quantique de cyclisation. De plus, selon le solvant, il est possible de moduler la contribution de chaque voie de désexcitation.

La seconde partie s'est intéressée à la complexation des métaux de transition. Nous avons alors découvert que le cuivre(II) et le nickel(II) formaient des complexes non photochromes et non fluorescents. Des calculs quantiques ont permis d'apporter des éléments de compréhension quant au manque de réactivité des complexes. La complexation par le zinc(II) mène à un complexe dimérique dans lequel chacun des centres métalliques a une structure tétraédrique. Sous irradiation UV, le métal est éjecté du complexe. Pour finir, le ligand a été fonctionnalisé par deux fluorophores. Lors de l'ajout de cuivre(II), la fluorescence est totalement quenchée, alors que la complexation du zinc(II) produit un complexe fluorescent mais non photochrome.

La dernière partie relate la synthèse d'un photochrome ayant une sphère de coordination comportant des fonctions acide carboxylique : le but était d'obtenir des complexes non plan carré. En présence de cuivre(II), nickel(II) et zinc(II), un complexe photochrome se forme. Ce résultat très encourageant mériterait d'être confirmé par des études plus poussées afin de comprendre le mode de coordination du métal. D'autres sphères de coordination ont été envisagées, comportant des groupements amine ou quinolinyle, mais les études restent très préliminaires.

Chapitre III.

Complexation à la périphérie du cœur photochrome : Synthèses et caractérisations des ligands et complexes

Le chapitre précédent a présenté des complexes dont le métal était très proche du cœur photochrome. Or, la plupart présentaient un quenching du photochromisme, dû à des tensions structurales induites par le cœur photochrome au cours de la réaction et au couplage électronique entre le cœur et la cavité coordinante. Afin de le minimiser, il a été choisi de découpler les deux unités en les éloignant l'une de l'autre.

I. Ingénierie des ligands

1. Choix des ligands

Afin d'éloigner le centre métallique du cœur photochrome, il a été choisi de synthétiser les différents ligands reproduits Figure 123. Les ligands comprennent une sphère de coordination de type Salen et deux unités photochromes identiques dont le cœur hexatriène est composé de trois hétérocycles. Les ligands photochromes synthétisés sont répartis en deux familles :

- une famille dont la sphère de coordination se trouve sur les groupements latéraux des cœurs photochromes (**7a-e**), comportant elle-même deux sous groupes :
  - un groupe rassemblant les ligands **7a-c** ayant différents groupements R variables à leurs extrémités ;
  - un groupe rassemblant des ligands ayant différents hétérocycles adjacents au Salen : **7a** (thiophène, R = H) est à comparer à **7d** (thiazole, R = H) et **7c** (thiophène, R = CF_3) est à comparer à **7e** (méthylthiophène, R = CF_3) ;
- une famille dont la sphère de coordination se trouve sur les groupements centraux des cœurs photochromes (**8**).

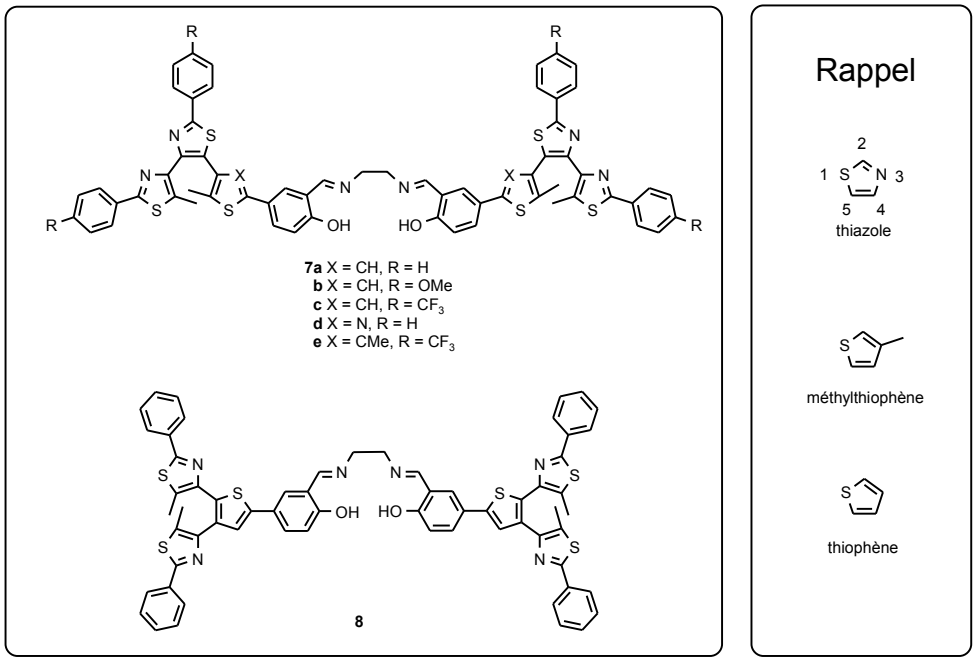


Figure 123 : Schéma des ligands photochromes discutés dans ce chapitre et ayant une sphère de coordination à la périphérie du cœur photochrome.

1.1. Enjeu de la variation des groupements extrêmes R

Les ligands photochromes **7a-c** ont des cœurs photochromes identiques, composés de deux cycles thiazole et d'un cycle thiophène. Ils sont par contre substitués par des groupements R différents à leurs extrémités : **7a** présente des groupements phényles (R = H), **7b** des groupements méthoxyphényles donneurs d'électrons (R = OMe) et **7c** des groupements trifluorométhylphényles attracteurs d'électrons (R = CF_3).

Dans la forme ouverte du ligand, la sphère de coordination n'est pas conjuguée avec les extrémités R du ligand, alors qu'elle l'est dans la forme fermée. En choisissant de façon judicieuse les groupements périphériques, il serait alors possible de moduler la répartition de la densité électronique des ligands et des complexes correspondants. Des phénomènes comme la photomodulation de la concentration en métal ou des différences d'activités catalytiques entre les formes fermées et ouvertes peuvent être envisagés. Une démarche similaire a déjà été empruntée pour la modulation du pKa et de la complexation.[171, 190-192] Etant donnée la nouveauté des ligands choisis, la présente étude s'attachera à apporter quelques preuves de concept et de faisabilité.

1.2. Enjeu de la nature de l'hétérocycle

Les cœurs photochromes sont constitués de deux cycles thiazole et d'un hétérocycle de nature variable, adjacent au Salen. Les hétérocycles utilisés – thiazole, thiophène et méthylthiophène – ont chacun des propriétés électroniques propres. Par exemple, le thiazole est moins aromatique que les deux autres, stabilisant la forme fermée correspondante.[193] Par ailleurs, le méthylthiophène est connu pour être plus photorésistant que le thiophène, en raison de la substitution de la position 3 par un méthyle.[165] Pour finir, selon l'encombrement de la position 3 du thiophène, la structure du photochrome peut présenter un angle dièdre plus ou moins important entre le phényle portant le Salen et l'hétérocycle. Plus l'angle dièdre est important, plus la communication électronique entre le centre métallique et le cœur photochrome sera entravée. Tous ces éléments sont cruciaux pour moduler l'interaction entre le centre métallique et le cœur photochrome.

1.3. Enjeu de la position de la sphère de coordination

Le chapitre précédent présentait des ligands dont la sphère de coordination était très proche du cœur photochrome. L'influence du photochromisme sur le centre métallique, et

inversement, était alors à son maximum. En éloignant le métal, un compromis devra être trouvé pour minimiser le quenching de la réaction photochimique tout en conservant une influence du photochromisme sur le centre métallique.

Une première étape dans la recherche de ce compromis est de modifier la position de la sphère de coordination. En effet, au cours de la réaction photochimique, la densité électronique des groupements latéraux est plus affectée que celle du groupement central, puisqu'une nouvelle conjugaison électronique est établie entre les groupements latéraux. Ainsi, des résultats très différents peuvent être attendus en plaçant le centre métallique sur les groupements latéraux (**7a-e**) ou sur le groupement central (**8**).

2. Stratégie de synthèse

Les ligands **7a-e** et **8** seront obtenus par la double condensation de l'éthylène diamine avec deux photochromes **9a-e** ou **10** – appelés aussi photochromes « salicylaldéhyde » – libérant ainsi deux molécules d'eau. Cette étape correspond au protocole classique de formation d'une sphère de coordination de type Salen et s'effectue avec des rendements de l'ordre de 80-90% (Figure 124). Pour l'instant, seuls les ligands **7a,c-d** et **8** ont effectivement été synthétisés.

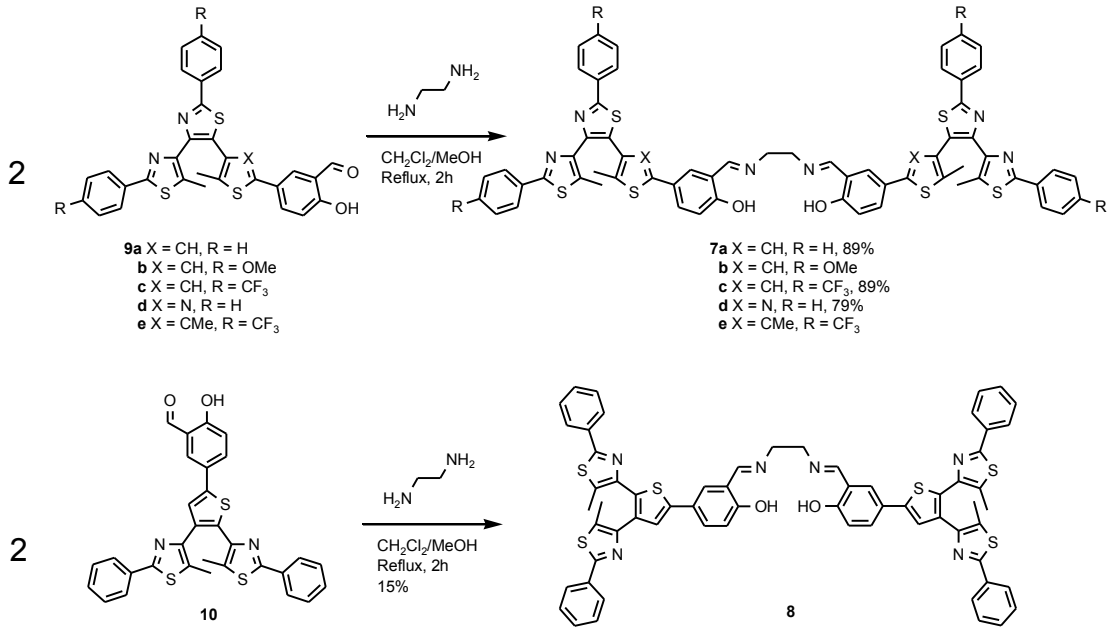


Figure 124 : Schéma de synthèse de la condensation donnant lieu aux ligands photochromes 7a-e et 8.

L'enjeu synthétique pour obtenir les ligands **7a-e** et **8** est d'optimiser la synthèse des photochromes « salicylaldéhyde » **9a-e** et **10**. En effet, la présence du salicylaldéhyde ne permettant pas de reproduire le schéma de synthèse décrit au chapitre précédent, de nouvelles voies ont été explorées. Pour ce faire, le parti a été pris de ne pas faire intervenir de protection / déprotection de la fonction aldéhyde, ce qui aurait rajouté des étapes.

On peut distinguer les photochromes « salicylaldéhyde latéral » **9a-e** pour lesquels le groupement salicylaldéhyde est situé sur l'un des groupements latéraux, et le photochrome « salicylaldéhyde central » **10** pour lequel le groupement salicylaldéhyde est situé sur le groupement central.

2.1. Photochromes « salicylaldéhyde latéral » 9a-e

Deux stratégies de synthèse ont été envisagées. La première consiste à synthétiser séparément les différents éléments constitutifs du photochrome puis de les assembler les uns avec les autres (pré-fonctionnalisation). La seconde voie développée consiste à fonctionnaliser le photochrome par la fonction aldéhyde à la fin du processus (post-fonctionnalisation).

a. Pré-fonctionnalisation

Trois briques élémentaires peuvent être identifiées :

- la brique « dithiazole », en bleu ;
- la brique « hétérocycle », en orange ;
- la brique « salicylaldéhyde », en rouge.

Chacune de ces briques est alors synthétisée séparément puis assemblée par couplage de Suzuki-Miyaura : la Figure 125 détaille les deux stratégies d'assemblage envisagées (certaines étapes de synthèse ont été omises pour plus de clareté). La première consiste à assembler d'abord l'hétérocycle avec le salicylaldéhyde, pour ensuite les coupler au dithiazole. La seconde envisage d'assembler en premier le dithiazole avec l'hétérocycle, pour ensuite les coupler au salicylaldéhyde. Ces deux voies de synthèse ont été testées en parallèle sur les photochromes **9a-c**.

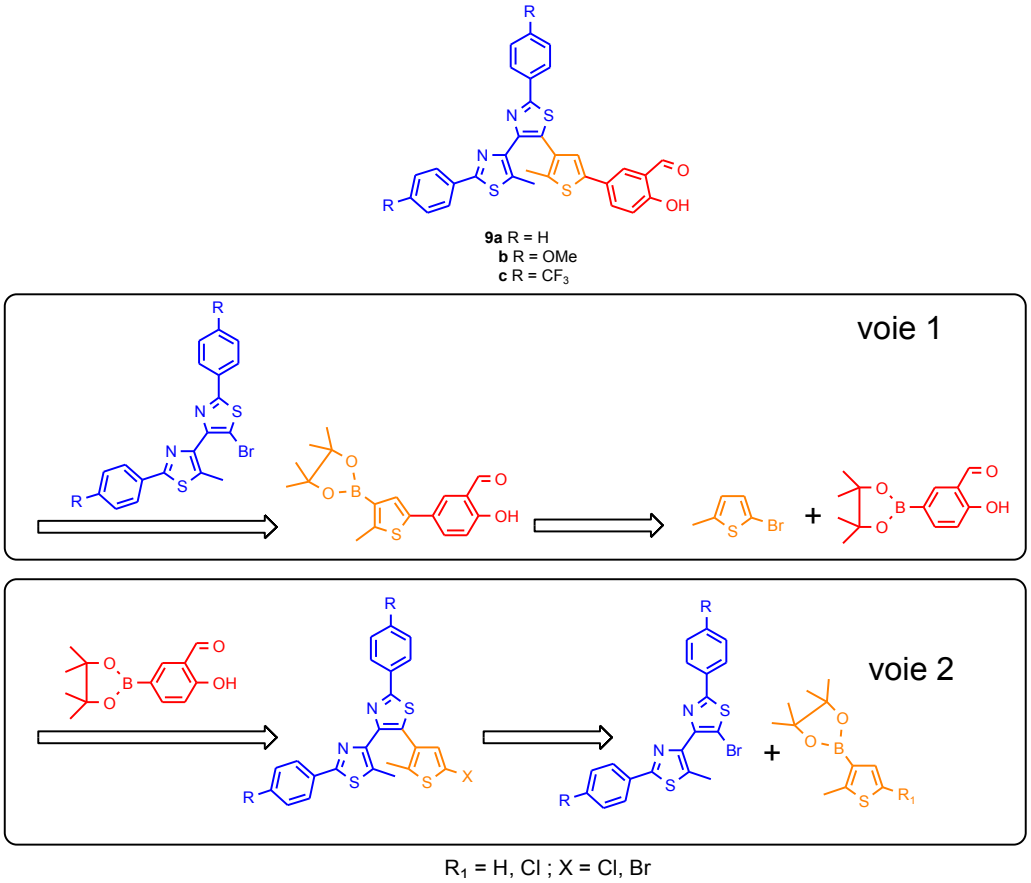


Figure 125 : Rétrosynthèse des photochromes 9a-c, substitués par les groupements R variables.

b. Post-fonctionnalisation

Les difficultés rencontrées lors de la synthèse et de l'assemblage des briques pré-fonctionnalisées ont justifié la recherche et le développement d'une voie alternative, détaillée Figure 126. Le photochrome **int5** fonctionnalisé par un groupement méthoxy est déprotégé puis une réaction de formylation du type Duff permet l'ajout d'une fonction aldéhyde en alpha du phénol.[194] Cette voie de synthèse a été testée sur les photochromes **9d-e**.

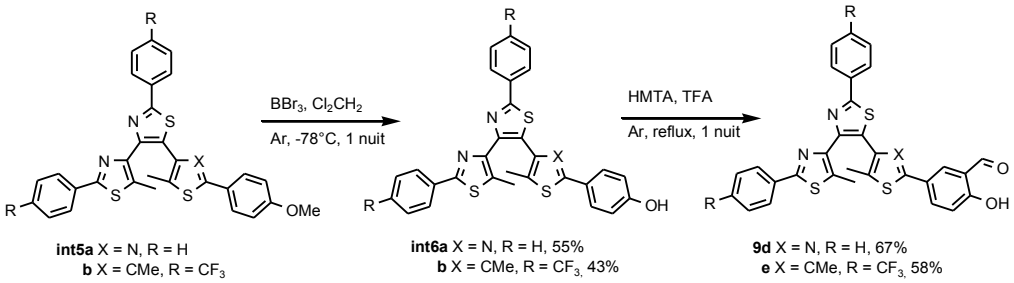


Figure 126 : Schéma de synthèse des photochromes 9d-e.

2.2. Photochrome « salicylaldéhyde central » 10

Les deux stratégies de synthèse envisagées dans le précédent paragraphe peuvent également être mises en place. La première consistait à synthétiser séparément les différents éléments constitutifs du photochrome puis de les assembler les uns avec les autres. La seconde voie de synthèse consistait à fonctionnaliser le photochrome par un phénol puis à former le salicylaldéhyde par formylation. Jusqu'à présent, seule la voie de pré-fonctionnalisation a été explorée pour la synthèse du photochrome **10**.

a. Pré-fonctionnalisation

Trois briques élémentaires peuvent être identifiées :

- la brique « phénylthiazole », en bleu ;
- la brique « thiophène », en orange ;
- la brique « salicylaldéhyde », en rouge.

Chacune de ces briques est alors synthétisée séparément puis assemblée par couplage de Suzuki-Miyaura : la Figure 127 détaille la stratégie d'assemblage envisagée (certaines étapes de synthèse ont été omises pour plus de clareté). Elle consiste à assembler d'abord le thiophène avec deux unités phénylthiazole, pour ensuite les coupler au salicylaldéhyde. Les autres voies de synthèse envisageables n'ont pas été testées, puisque le projet n'en est qu'à ses prémices.

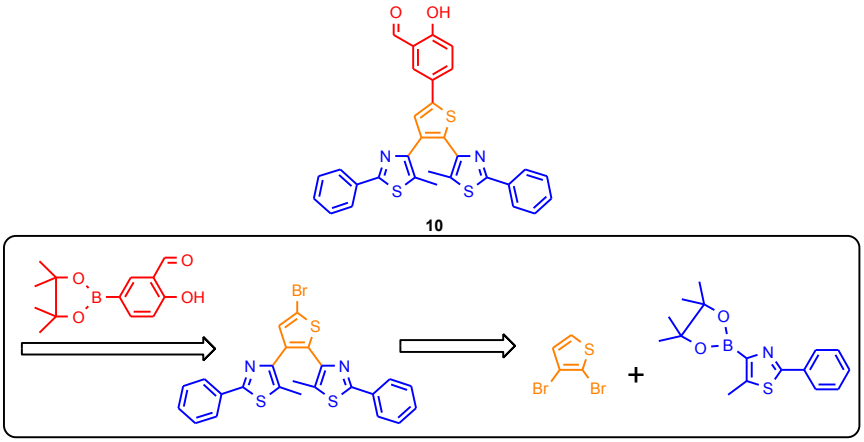


Figure 127 : Rétrosynthèse du photochrome 10.

II. Synthèse et étude des photochromes « salicylaldéhyde »

1. Synthèse

1.1. Photochromes « salicylaldéhyde latéral » 9a-e

a. Pré-fonctionnalisation : groupements R variables

Cette famille de photochromes comprend trois individus, **9a-c**, ayant des cœurs photochromes identiques, composés de deux cycles thiazoles et d'un cycle thiophène. Ils sont par contre substitués par trois groupements R différents : hydrogène (**9a**), méthoxy (**9b**), et trifluorométhyle (**9c**).

Synthèse des briques de départ

La brique « dithiazole » est formée par une double réaction de Hantzsch entre le thiobenzamide commercial et la 1,4-dibromopentane-2,3-dione (mélange de plusieurs isomères non purifié, préparé par l'addition de deux équivalents de Br_2 sur le 2,3-pentanedione), avec des rendements de l'ordre de 50% (Figure 128).

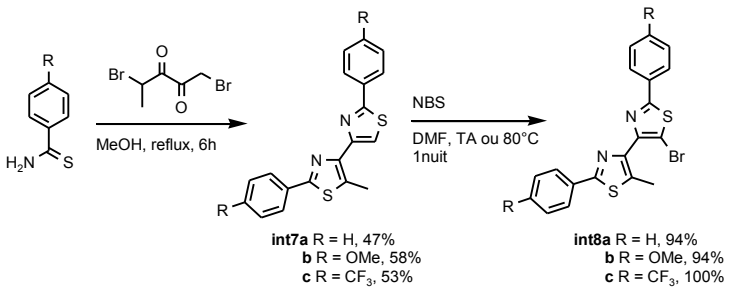


Figure 128 : Schéma de synthèse de la brique « dithiazole ».

La brique « hétérocycle » est commune au trois membres de la famille, il s'agit d'un thiophène. Les atomes de carbone les plus réactifs sont en alpha du soufre. L'enjeu est de fonctionnaliser le cycle pour réaliser les couplages successifs dans l'ordre voulu. Les trois cycles montrés Figure 129 sont synthétisés, selon des procédures de la littérature.[195, 196]

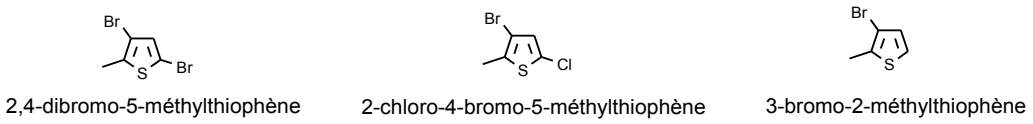


Figure 129 : Schéma des trois thiophènes choisis.

Le 2,4-dibromo-5-méthylthiophène peut être couplé au salicylaldéhyde en alpha du soufre (position 2), puis en position 4 avec le dithiazole. Le 2-chloro-4-bromo-5-méthylthiophène et le 3-bromo-2-méthylthiophène peuvent, après substitution du brome par un ester boronique, être couplés au dithiazole en position 5.

La brique salicylaldéhyde, également commune à tous les membres de la famille, est obtenue sous la forme de l'ester boronique **int9**, après borylation du bromosalicylaldéhyde à l'aide du bis(pinacolato)diboron avec un rendement de 60% (Figure 130).[197]

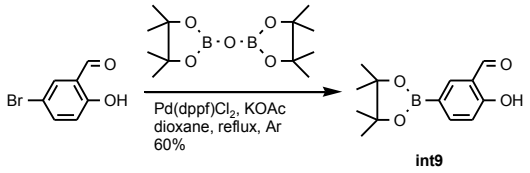


Figure 130 : Schéma de synthèse de la brique « salicylaldéhyde ».

Assemblage des briques de départ : voie 1

Le schéma de synthèse illustrant l'assemblage du thiophène avec le salicylaldéhyde, puis du thiophénylsalicylaldéhyde avec le dithiazole est reporté sur la Figure 131.

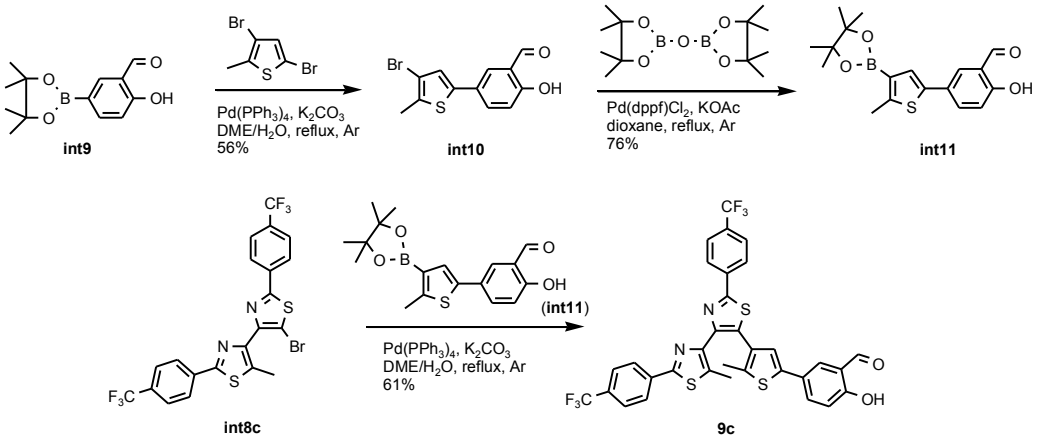


Figure 131 : Schéma de synthèse illustrant l'assemblage selon la voie 1.

Cette voie de synthèse comporte donc trois étapes d'assemblage, pour un rendement global de 26%. Chaque étape de synthèse a un rendement moyen (56-76%), en particulier celle du couplage final (61%), ce qui est embarrassant. En effet, cela représente une perte non négligeable de produits non triviaux à synthétiser.

Assemblage des briques de départ : voie 2

Le schéma de synthèse illustrant l'assemblage du dithiazole avec le thiophène, pour ensuite les coupler au salicylaldéhyde, est reporté sur la Figure 132.

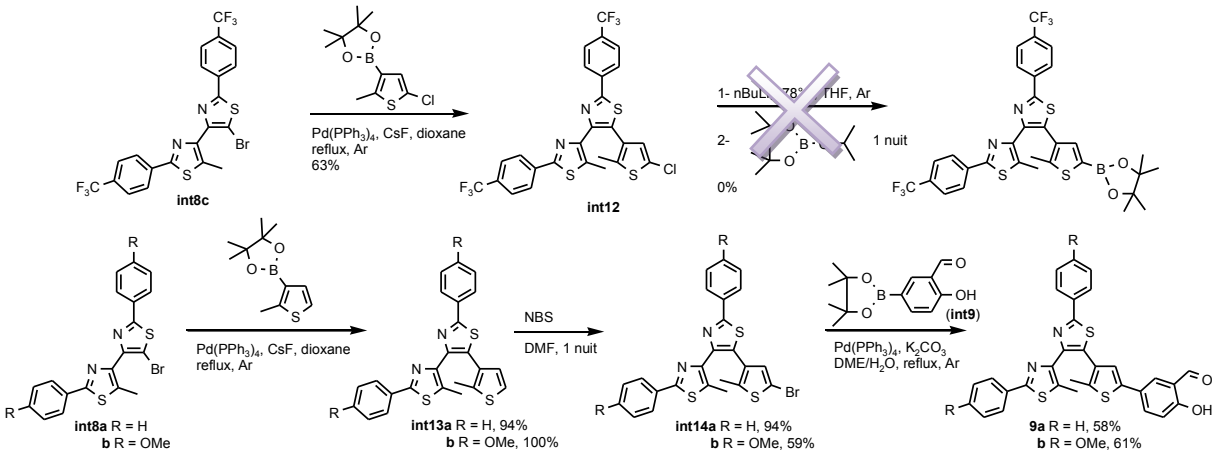


Figure 132 : Schéma de synthèse illustrant l'assemblage selon la voie 2.

Une première tentative d'assemblage a été effectuée en utilisant le thiophène substitué en position 4 par un brome et en position 2 par un chlore. La position bromée est alors la plus réactive, ce qui permet un couplage avec le dithiazole **int8c** pour donner le produit **int12** avec un rendement de 63%. Dans la littérature, quelques équipes avaient utilisé des dérivés chlorés plutôt que des dérivés bromés lors de couplages de Suzuki-Miyaura.[195, 198] La formation de l'ester boronique à partir du composé chloré **int12** n'a pourtant pas eu lieu : la majorité du produit chloré de départ a été récupérée en fin de réaction.

Pour pallier à cet obstacle synthétique, le thiophène substitué uniquement en position 4 par un brome a été couplé au dithiazole **int8a-b**. Ce thiophène nécessite une étape de plus pour sa fabrication mais a l'avantage de posséder une position libre en alpha du soufre, qui peut être bromée puis couplée au salicylaldéhyde **int9**. Cette voie de synthèse comporte donc trois étapes d'assemblage, pour un rendement global de 47%. Elle est donc à privilégier par rapport à la voie 1. Toutefois, le couplage final avec le salicylaldéhyde présente un rendement modeste de l'ordre de 60%, ce qui est embarrassant, puisque beaucoup de produit est alors perdu.

b. Post-fonctionnalisation : hétérocycles de nature variable

Afin de s'affranchir de l'étape de couplage avec des dérivés du salicylaldéhyde, il a été jugé judicieux de n'introduire cette fonction qu'à la toute fin du processus de synthèse (Figure 133).

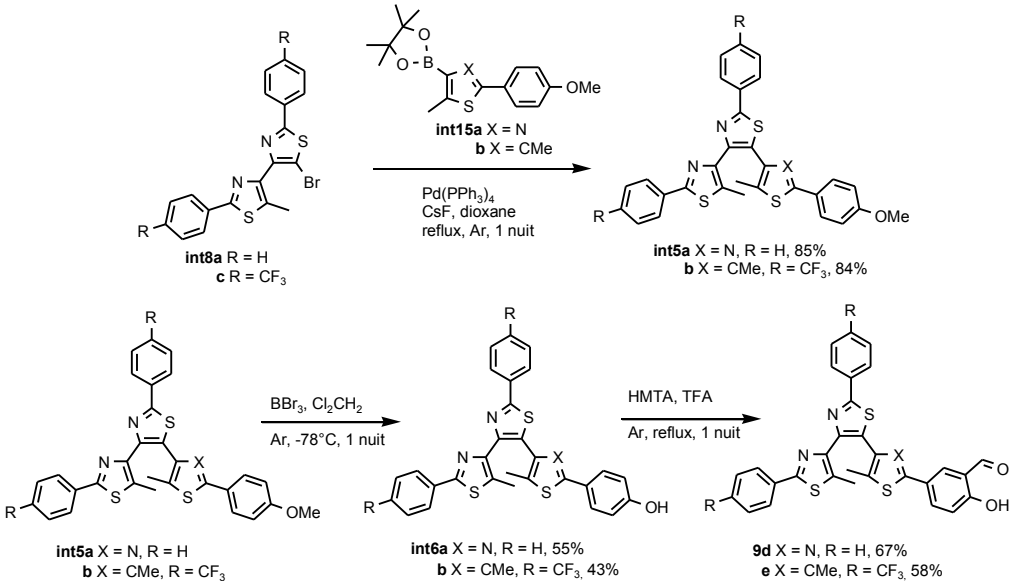


Figure 133 : Schéma de synthèse illustrant la post-fonctionnalisation des photochromes.

Les intermédiaires **int8a,c** sont couplés aux esters boroniques **int15a-b** pour donner les photochromes **int5a-b** avec un rendement de l'ordre de 85%. Après déprotection au BBr_3, la fonction aldéhyde est introduite par formylation dans l'acide trifluoroacétique en présence de hexaméthylènetétramine (HMTA) pour donner les photochromes **9d-e** avec un rendement de l'ordre de 60%.

1.2. Photochromes « salicylaldéhyde central » 10

La voie de synthèse explorée pour la formation du photochrome décoré par un groupement salicylaldéhyde central est illustrée Figure 134.

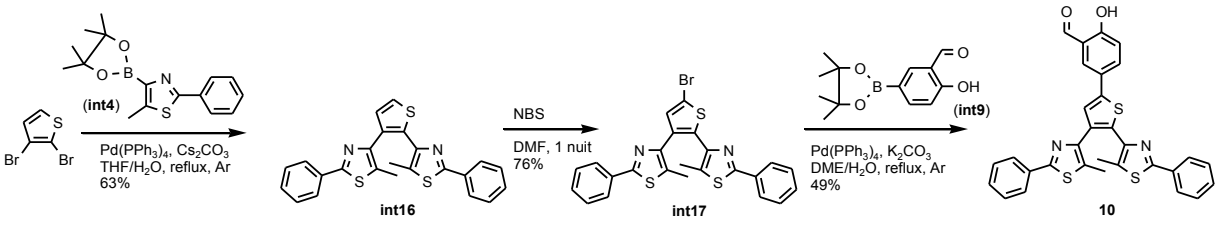


Figure 134 : Schéma de synthèse du photochrome « salicylaldéhyde central » 10.

La première étape est un double couplage de Suzuki-Miyaura selon les conditions optimisées par l'équipe de Yam.[199] Le photochrome **int16** est obtenu avec un rendement de 63% et est stocké à l'abri de la lumière car il est photochrome à l'état solide. Après bromation puis couplage avec l'ester boronique **int9**, le photochrome **10** attendu est obtenu avec un rendement de 49%.

Comme pour les autres voies de synthèse étudiées dans cette partie, l'étape cruciale du couplage final s'effectue avec un rendement très modeste, ici de 49%. L'optimisation de cette synthèse pourrait passer par le développement d'une voie de post-fonctionnalisation, comme étudié précédemment sur les photochromes « salicylaldéhyde latéral ».

2. Etude comparée des photochromes « salicylaldéhyde »

Les ligands qui seront utilisés pour la complexation sont constitués de deux unités photochromes reliées par un pont du type Salen (N,N'-bis(salicylidène)éthylènediamine). D'une façon générale, les propriétés photochimiques et photophysiques de ces ligands sont plutôt semblables à celles des photochromes « salicylaldéhyde » correspondants. Pour des raisons pratiques, le parti a donc été pris de ne présenter que les propriétés des photochromes « salicylaldéhyde » dans cette section.

Dans un premier temps, la spectroscopie d'absorption sera présentée. Ensuite, des calculs quantiques viendront compléter l'étude.

2.1. Variation des groupements extrêmes R

a. RMN ^{1}H

Afin de comprendre l'effet des groupements extrêmes sur la réaction photochimique, trois photochromes ont été synthétisés, substitués par des groupements R différents (**9a** R = H, **9b** R = OMe et **9c** R = CF_3). Leurs spectres RMN ^{1}H sont représentés Figure 135. Les protons H_1 du méthyle sur le phénylthiazole latéral portant le groupement R voient leur déplacement chimique diminuer lorsque R est donneur (**9b** R = OMe, blindage des protons) et augmenter lorsque R est attracteur (**9c** R = CF_3, déblindage des protons). Par contre, le phénomène est moins marqué sur les protons H_2 du groupement latéral substitué par le salicylaldéhyde. En particulier, les protons H_9 et H_{10} ne sont presque pas déplacés : les trois groupements constitutifs du cœur photochrome n'étant pas conjugués dans la forme ouverte, les groupements R n'ont que très peu d'influence sur le déplacement chimique des protons du salicylaldéhyde.

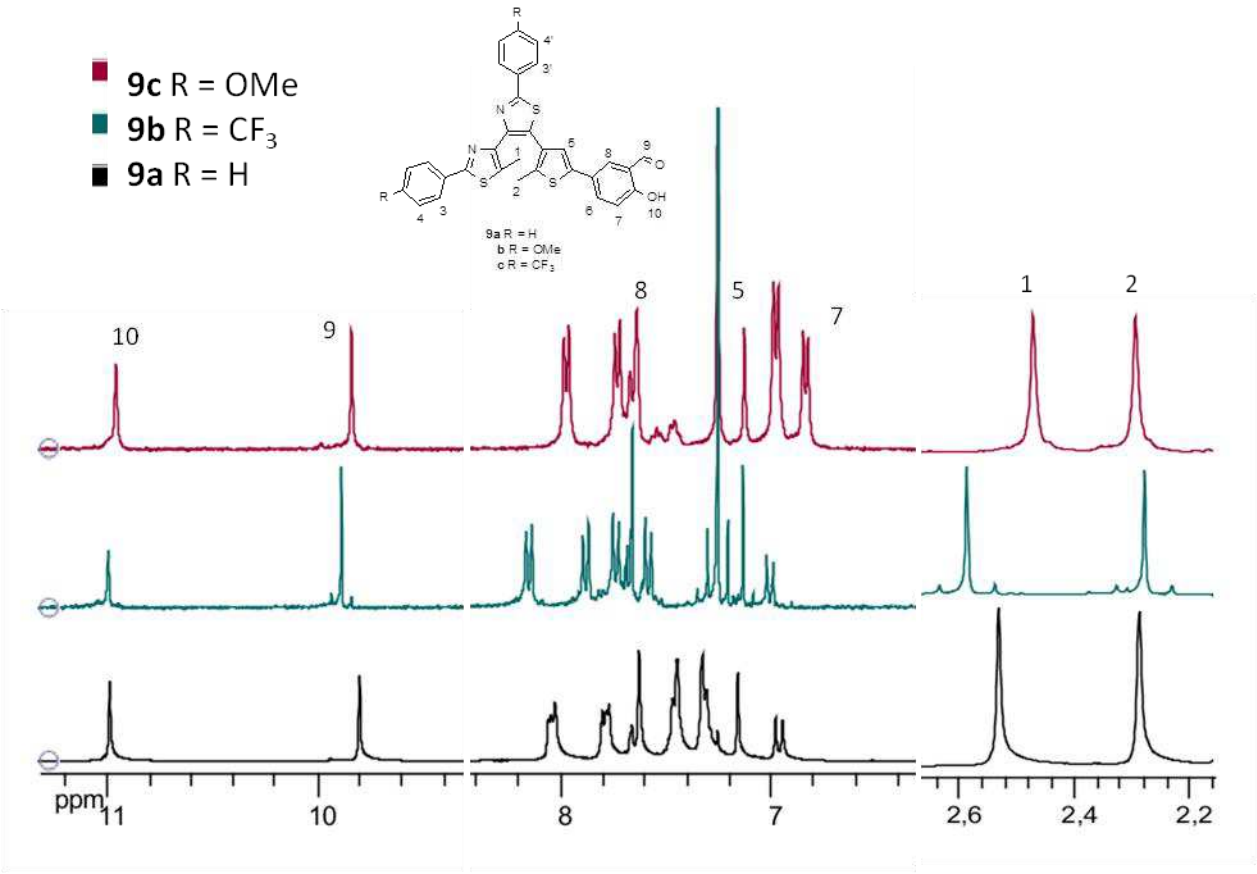


Figure 135 : Spectres RMN ^{1}H partiels des photochromes « salicylaldéhyde » 9a-c, dans $CDCl_3$ à température ambiante.

b. Suivi de la réaction photochrome par spectroscopie d'absorption

Les propriétés spectroscopiques des membres de la famille **9a-c** sont rassemblées dans le Tableau 16. Trois solvants ont été utilisés, pour les raisons suivantes. Pour mesurer les coefficients d'extinction molaire, l'acétonitrile a été privilégié car il permet de mesurer les bandes d'absorption jusqu'à 190 nm. Lorsque les produits n'étaient pas solubles, le chloroforme a constitué une bonne alternative. Par contre, la réaction photochimique a été réalisée dans le toluène : c'est un solvant qui permet de solubiliser tous les photochromes de la famille et dans lequel il ne se forme peu ou pas de produits de dégradation, mais il absorbe en deçà de 280 nm.

Tableau 16 : Données photophysiques dans [a]l'acétonitrile, [b]le chloroforme ou [c]le toluène.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])		λ [nm]	Temps d'irradiation [min] à 320 nm
9a*o* R = H	258 (37 190)[a] 307 (37 860)[a]	**9a*f*** R = H	627[c]	14[c]
9b*o* R = OMe	313 (45 960)[b]	**9b*f*** R = OMe	620[c]	7[c]
9c*o* R = CF_3	261 (37 720)[b] 312 (34 430)[b]	**9c*f*** R = CF_3	650[c]	20[c]

Les spectres d'absorption normalisés, dans le toluène, des trois membres de la famille **9a-c** sont représentés Figure 136. Les trois photochromes ont des comportements tout à fait similaires. Les coefficients d'extinction molaire des formes fermées de ce type de photochromes sont généralement de l'ordre de 15 000 à 30 000 $M^{-1}cm^{-1}$ (d'après le chapitre II et la ref.[160]), ce qui permet d'estimer un taux de conversion inférieur à 0,5.

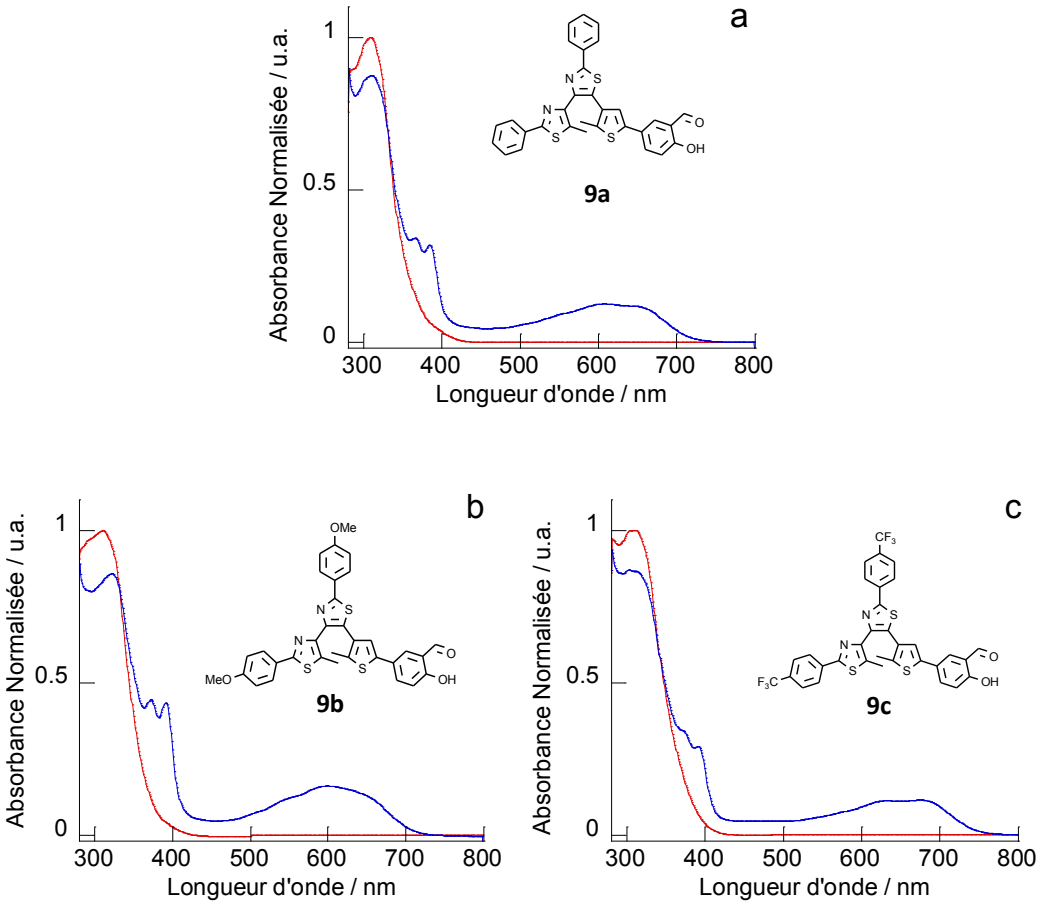


Figure 136 : Absorption normalisée des formes ouvertes et des états photostationnaires de 9a-c obtenus après irradiation à 320 nm dans le toluène à température ambiante.

Le caractère donneur du groupement méthoxy de **9b** ne permet pas de déplacer de façon significative les maxima d'absorption de la forme fermée **9b*f***. Les bandes de la forme ouverte **9b*o*** subissent un déplacement bathochrome de 624 cm^{-1} tandis que celles de la forme fermée **9b*f*** un déplacement hypsochrome de 180 cm^{-1}. Le temps d'irradiation pour obtenir l'état photostationnaire est de seulement 7 min comparé aux 14 min du photochrome de référence non substitué **9a**, irradié dans les mêmes conditions. Ce temps d'irradiation n'est toutefois qu'indicatif : au-delà de 7 min, la forme fermée du photochrome

9b*f* se dégrade, donnant lieu à la formation d'une bande d'absorption vers 550 nm, avant d'avoir atteint l'état photostationnaire.

Le caractère attracteur du groupement trifluorométhyle de **9c** a pour effet d'induire un déplacement bathochrome des bandes d'absorption par rapport au photochrome non substitué **9a** : 522 cm^{-1} pour la forme ouverte **9c*o*** et 564 cm^{-1} pour la forme fermée **9c*f***. Ce phénomène, déjà connu dans la littérature, sera expliqué dans le détail grâce aux modélisations moléculaires effectuées à la section suivante.[86] Les temps d'irradiation pour obtenir l'état photostationnaire et les taux de conversion sont comparables pour **9a** et **9c** (Figure 136).

c. Formation d'un isomère inconnu

Dans certains solvants, comme le chloroforme, les photochromes de la famille ont un comportement particulier (Figure 137). Une fois l'état photostationnaire atteint et toujours sous irradiation à 320 nm, la bande d'absorption correspondant à la forme fermée diminue au profit d'une nouvelle bande centrée vers 550 nm, donnant à la solution une couleur rose. Ce nouvel isomère inconnu n'est pas photoactif. En effet, l'irradiation de la solution dans sa bande d'absorption ne conduit pas à la formation de l'isomère ouvert.

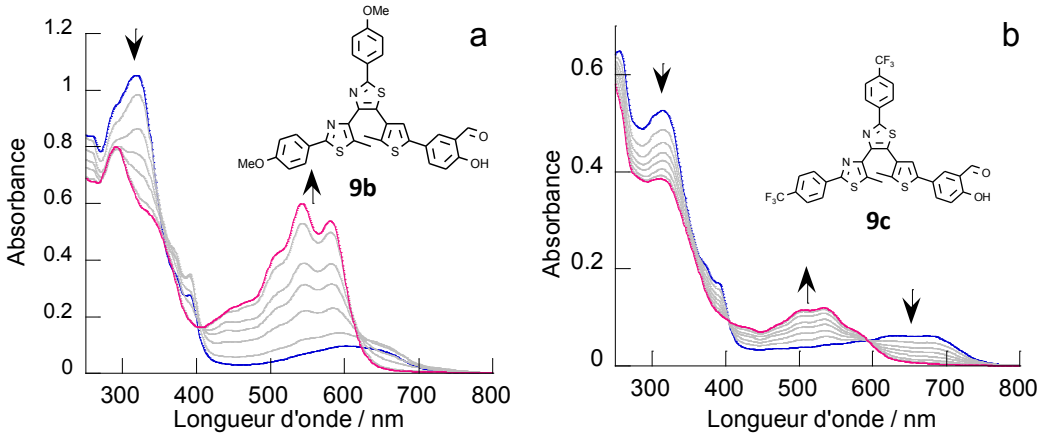


Figure 137 : Spectres d'absorption de l'évolution des états photostationnaires des photochromes 9b-c sous irradiation à 320 nm pendant 22 min et 30 min, respectivement dans le chloroforme à température ambiante.

L'isomère inconnu se forme de façon privilégiée lorsque le groupement R est donneur d'électrons (**9b**), mais également lorsque le groupement est attracteur (**9c**). Lorsque R = H (**9a**), l'isomère inconnu se forme également, mais dans une moindre mesure. Cet isomère n'a pas pu être isolé, ni caractérisé. En effet, il n'est pas stable dans le temps et sa formation

dépend beaucoup du solvant et de la concentration initiale : il n'a donc pas pu être formé en grande quantité pour être isolé.

La réaction en jeu ne semble par être une oxydation car elle a également lieu sous atmosphère inerte. Les motifs de type salicylaldéhyde sont, entre autre, connus pour être des photoacides.[200] A l'état excité, l'acidité du proton phénolique est exaltée, si bien qu'il peut être transféré à un accepteur. Il pourrait être envisageable, dans le cas présent, que le phénol de la forme fermée perde son proton à l'état excité, pour former un motif de type quinone.

d. Modélisation moléculaire

Des calculs quantiques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 03.[201] L'optimisation de la géométrie et les calculs d'énergie à l'état fondamental ont été effectués dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle PBE0 et la base 6-31g(d,p). Les calculs, en phase gaz, ont été réalisés au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan).

Les formes ouvertes des photochromes ont été modélisées en conformation antiparallèle. Les distances entre les atomes de carbone réactifs des formes ouvertes des trois membres de la famille sont rigoureusement identiques, il en est de même pour les formes fermées (Tableau 18).

Energie des orbitales frontières

Les énergies des orbitales frontières ont également été calculées et reportées sur le Tableau 17 et la Figure 138. Les écarts énergétiques $\Delta(E_{BV}-E_{HO})$ des formes ouvertes des photochromes **9b-c**, substitués par des groupements donneurs/accepteurs d'électrons, sont tous les deux inférieurs à celui du composé de référence non substitué **9a**. Ceci est en cohérence avec la littérature et avec le déplacement bathochrome des spectres d'absorption observé précédemment. Pour les formes fermées, les écarts $\Delta(E_{BV}-E_{HO})$ sont également en cohérence avec les spectres expérimentaux, à savoir que le groupement trifluorométhyle (**9c**) réduit de façon notable l'écart énergétique, alors que le groupement méthoxy (**9b**) induit un léger déplacement hypsochrome.

L'introduction d'un groupement attracteur trifluorométhyle (**9c**) a pour effet de stabiliser les orbitales frontières. L'introduction du groupement donneur méthoxy (**9b**), quant à lui, a pour effet de déstabiliser les orbitales frontières.

Tableau 17 : Energies des orbitales HO et BV calculées à partir des structures modélisées (PBE0 6-31g(d,p)) des isomères 9a-c ouverts et fermés pour R = H, CF_3 et OMe.

	Energie BV [eV]	Energie HO [eV]	$\Delta(E_{BV}-E_{HO})$ [eV]	λ_{exp} de plus basse énergie [nm]
9a*o* R = H	-1,58	-5,77	4,19	307
9b*o* R = OMe	-1,51	-5,51	4,00	313
9c*o* R = CF_3	-1,92	-6,05	4,13	312
9a*f* R = H	-2,47	-4,85	2,38	627
9b*f* R = OMe	-2,25	-4,67	2,42	620
9c*f* R = CF_3	-2,85	-5,13	2,28	650

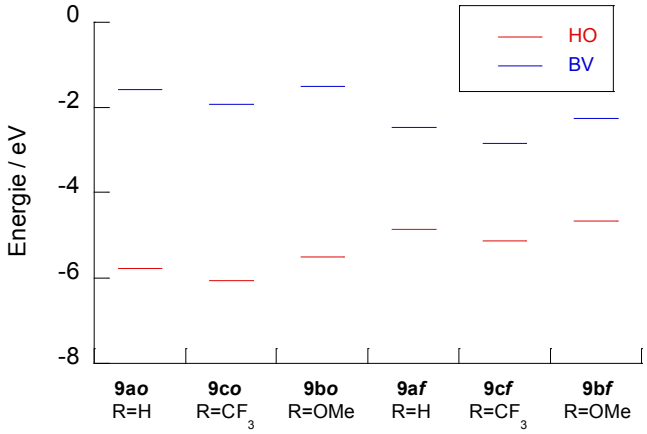


Figure 138 : Evolution des énergies associées aux orbitales HO et BV de 9a-c.

Les schémas des orbitales moléculaires HO et BV des formes ouvertes et fermées des photochromes « salicylaldéhyde » **9a-c** sont représentés en annexe page 276. En particulier, le transfert d'énergie depuis le groupement salicylaldéhyde vers le groupement attracteur CF_3 positionné sur le phényle central est clairement visible pour **9c*o***.

Cependant, la HO est une orbitale de type π dont la densité électronique est de part et d'autre du plan de la molécule. En première approximation, cette orbitale ne participe pas à la complexation : il n'est donc pas pertinent de tirer des conclusions quant aux différences d'affinité du ligand pour un métal, basées sur ces seules données.

Charges partielles sur les oxygènes

Dans un deuxième temps, les charges partielles de chacun des atomes d'oxygène du salicylaldéhyde ont été calculées par la méthode de Mulliken à partir des structures calculées (Tableau 18). L'idée est de mesurer si l'extrémité donneur/accepteur du photochrome a une influence sur le champ de ligand de la sphère de coordination. Les charges trouvées sont négatives, ce qui était attendu pour ce type d'atome.

Tableau 18 : Distance entre les carbones réactifs et charges partielles des oxygènes du salicylaldéhyde calculées à partir des structures modélisées (PBE0 6-31g(d,p)) des isomères ouverts et fermés 9a-c.

	Distance entre les carbones réactifs [Å]	Charge partielle *O*H	Charge partielle CH*O*
9a*o* R = H	3,59	-0,524	-0,407
9b*o* R = OMe	3,59	-0,525	-0,408
9c*o* R = CF_3	3,59	-0,523	-0,405
9a*f* R = H	1,53	-0,522	-0,406
9b*f* R = OMe	1,53	-0,523	-0,407
9c*f* R = CF_3	1,54	-0,520	-0,403

Les formes fermées ont des charges partielles légèrement moins négatives que les formes ouvertes, dues à la plus grande délocalisation électronique. De plus, le groupement attracteur trifluorométhyle (**9c**) induit des charges partielles moins négatives que celles du photochrome non substitué **9a**. De la même manière, le groupement donneur méthoxy (**9b**) induit des charges partielles plus négatives. Il était attendu que l'influence du groupement R soit plus grande sur les oxygènes du salicylaldéhyde de la forme fermée, puisque les deux extrémités du photochrome sont alors conjuguées. Cependant, les calculs montrent que la différence n'est pas significative. Peut-être les groupements choisis ne sont pas assez attracteur/donneur ou trop éloignés pour qu'un effet notable soit détecté grâce aux modélisations.

Finalement, aucune variation supérieure à 1% n'est observée. Cependant, ces résultats sont à relativiser, car le calcul des charges partielles prend en compte la totalité des électrons (π, σ et paires libres). Or, les électrons participant à la complexation sont les paires libres des oxygènes, situées dans le plan du salicylaldéhyde. Une variation nulle de la charge partielle globale ne signifie pas forcément que la contribution des paires libres est stable. En effet, les contributions du système π et σ peuvent se compenser.

Energies des orbitales contenant les paires libres des oxygènes

Une dernière tentative a été réalisée, en collaboration avec François Maurel de l'ITODYS (UMR 7086 CNRS / Université Paris Diderot). Les structures des photochromes « salicylaldéhyde » déprotonés ont été optimisées, afin de calculer une énergie des paires libres du phénolate plus proche de la réalité (Tableau 19).

Tableau 19 : Energies des orbitales HO et des deux paires libres localisée sur chacun des oxygènes des ligands 9a-c.

9a*o* R = H	E [eV]	**9a*f*** R = H	E [eV]
HO (π)	-1,48	HO (π)	-1,91
HO-1 (η_O)	-2,16	HO-2 (η_O)	-3,03
HO-2 ($\eta_{C=O}$)	-3,32	HO-4 ($\eta_{C=O}$)	-4,13
9b*o* R = OMe	E [eV]	**9b*f*** R = OMe	E [eV]
HO (π)	-1,43	HO (π)	-1,80
HO-1 (η_O)	-2,11	HO-2 (η_O)	-2,91
HO-2 ($\eta_{C=O}$)	-3,27	HO-4 ($\eta_{C=O}$)	-4,02
9c*o* R = CF_3	E [eV]	**9c*f*** R = CF_3	E [eV]
HO (π)	-1,66	HO (π)	-2,21
HO-1 (η_O)	-2,32	HO-2 (η_O)	-3,35
HO-2 ($\eta_{C=O}$)	-3,47	HO-4 ($\eta_{C=O}$)	-4,43

Entre la forme ouverte et la forme fermée, l'énergie des paires libres diminue. Il en résulte que, les orbitales étant plus profondes en énergie, elles seraient moins complexantes. Il en est déduit que la forme fermée aurait une affinité réduite pour le métal, par rapport à la forme ouverte.

Lorsque le ligand est substitué par un groupement donneur d'électrons (OMe, **9b**), l'énergie des paires libres augmente. Lorsque le ligand est substitué par un groupement accepteur d'électrons (CF_3, **9c**), l'énergie des paires libres diminue. L'énergie de la HO, qui peut également participer à la complexation par l'intermédiaire d'interactions π donneur avec le métal, évolue dans le même sens.

Ces résultats sont encourageants car ils permettent de valider notre approche. En effet, les calculs réalisés montrent bien que l'affinité du ligand pour un métal pourrait être modulée par la réaction photochimique : la forme ouverte serait alors plus complexante que la forme fermée. La modulation de l'affinité pourrait également provenir de la substitution du ligand par les groupements donneurs/accepteurs d'électrons. Les groupements donneurs augmenteraient l'affinité du ligand pour un métal alors que les groupements accepteurs la diminueraient.[171, 190-192]

2.2. Nature de l'hétérocycle

Cette section s'attache à identifier le rôle de l'hétérocycle adjacent au groupement salicylaldéhyde. Trois hétérocycles ont été utilisés : thiophène, méthylthiophène et thiazole. Les photochromes pouvant être comparés deux à deux sont listés ci-dessous (Figure 124) :

- **9a** (R = H, X = CH) est à comparer à **9d** (R = H, X = N) ;
- **9c** (R = CF3, X = CH) est à comparer à **9e** (R = CF_3, X = CMe).

a. Suivi de la réaction photochrome par spectroscopie d'absorption

Les propriétés des quatre photochromes considérés sont rassemblées dans le Tableau 20. Les spectres d'absorption normalisés, mesurés avant l'irradiation et à l'état photostationnaire dans le toluène, sont représentés Figure 139. Comme précédemment, trois solvants ont été utilisés (voir page 176).

Tableau 20 : Données photophysiques dans [a]l'acétonitrile, [b]le chloroforme ou [c]le toluène.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])		λ [nm]	Temps d'irradiation [min] à 320 nm
9a*o* R = H, X = CH	258 (37 200)[a] 307 (37 900)[a]	**9a*f*** R = H, X = CH	627[c]	14[c]
9d*o* R = H, X = N	258 (33 400)[a] 277 (30 700)[a] 316 (36 300)[a]	**9d*f*** R = H, X = N	615[c]	7[c]
9c*o* R = CF_3, X = CH	261 (37 700)[b] 312 (34 400)[b]	**9c*f*** R = CF_3, X = CH	650[c]	20[c]
9e*o* R = CF_3, X = CMe	260 (40 500)[b] 322 (25 100)[b]	**9e*f*** R = CF_3, X = CMe	650[c]	22[c]

Les photochromes **9a** et **9d** présentent de fortes similitudes quant à l'énergie des différentes bandes d'absorption (Figure 139a-b). Remarquons que la bande dans le visible de la forme fermée **9d*f*** est déplacée vers le bleu, traduisant une moins bonne conjugaison électronique à travers le thiazole qu'à travers le thiophène. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre l'état photostationnaire est moitié plus court et le mélange final comprend 1,5 fois plus de forme fermée. Le photochrome **9d** ne se dégrade pas dans le toluène sous irradiation UV.

Les photochromes **9c** et **9e** ont un comportement très similaire. Deux bandes d'absorption à 261 (260) et 312 nm (322) sont observées pour le photochrome **9c*o*** (**9e*o***). L'énergie des transitions n'est pas modifiée de façon notable, mis à part un petit déplacement bathochrome pour la bande de plus faible énergie. Par contre, le rapport des coefficients d'extinction molaire varie. Les propriétés des formes fermées sont également très similaires. En effet, les taux de conversion sont comparables, tout comme les temps d'irradiation pour atteindre l'état photostationnaire (Figure 139c-d).

En conclusion, les propriétés de cette famille de photochromes sont sensiblement améliorées par la substitution du cycle thiophène par un cycle thiazole. Par contre, l'utilisation d'un cycle méthylthiophène n'a pas d'effet significatif sur la réaction photochrome.

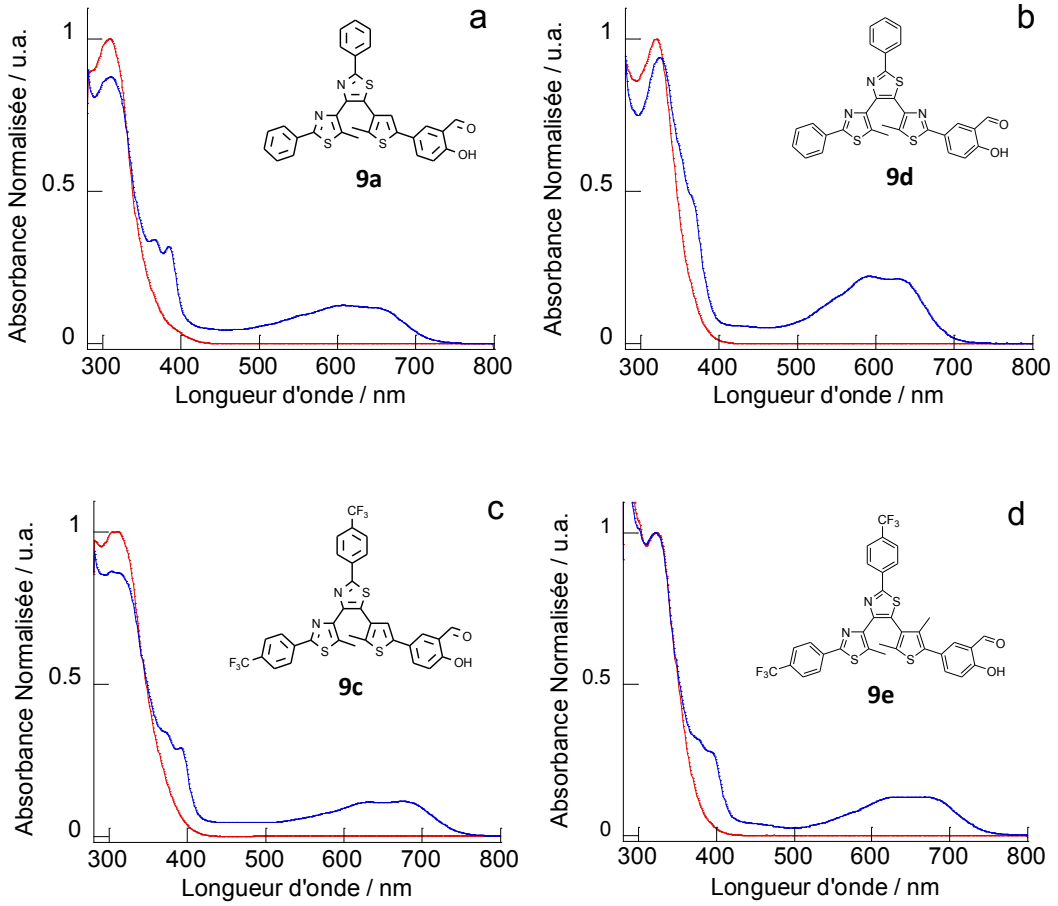


Figure 139 : Spectres d'absorption normalisés des formes ouvertes et des états photostationnaires obtenus après irradiation à 320 nm dans le toluène à température ambiante.

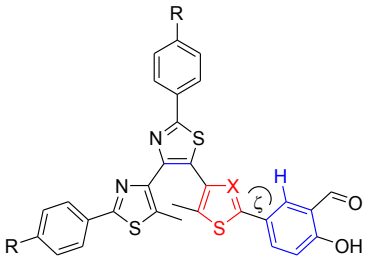
b. Analyse structurales des photochromes

L'angle dièdre d'intérêt est celui entre le groupement salicylaldéhyde et l'hétérocycle adjacent. Le but est d'estimer la conjugaison entre la future sphère de coordination et le cœur du photochrome. En effet, plus l'angle sera proche de zéro, plus la communication électronique sera facilitée. Alors, l'influence de la nature de l'isomère sur la sphère de coordination, et donc sur les propriétés métalliques, sera maximale.

Les données sur la valeur de cet angle sont données dans le Tableau 21. Les valeurs pour les photochromes **9a,c-d** ont été mesurées à partir des structures modélisées – forme ouverte (FO) antiparallèle et forme fermée (FF) – par utilisation de calculs DFT (PBE0) dans la base 6-31g(d,p). Pour des raisons techniques, la valeur de l'angle dièdre entre le cycle méthylthiophène et le salicylaldéhyde a été extraite de la littérature.[160]

Tableau 21 : Angle dièdre d'intérêt entre le groupement salicylaldéhyde (bleu) et l'hétérocycle adjacent (rouge).

	FO	FF
ζ (9a) thiophène	26,95	18,94
ζ (9d) thiazole	1,23	3,44
ζ (9c) thiophène	27,67	19,38
ζ méthylthiophène	36,08	-



La valeur de cet angle est principalement due à l'interaction défavorable entre l'hydrogène en alpha du groupement carbonyle et le groupement X, pour X différent de N. Le cycle thiazole n'induit pas d'interaction déstabilisante : l'angle dièdre ne vaut donc que quelques unités

Dans le cas d'un cycle méthylthiophène (X = CMe), l'angle est plus important que dans celui du thiophène (X = CH) : cela est dû au groupement CMe, plus encombrant que le groupement CH. Dans la forme fermée, l'angle dièdre pour le cycle thiophène est plus faible que dans la forme ouverte, cela pour permettre la délocalisation électronique stabilisante sur l'ensemble du photochrome.

c. Conclusion

En conclusion, pour ces photochromes, les effets électroniques semblent primer sur les effets structuraux. Les données structurales indiquent que :

- un cycle thiazole est quasi coplanaire avec le salicylaldéhyde ;
- un cycle méthylthiophène induit un angle dièdre important permettant de découpler davantage le cœur photochrome du centre métallique.

En pratique, les spectres d'absorption montrent que le thiazole, hétérocycle pauvre en électron et moins aromatique que les deux autres, induit un gap HO-BV dans la forme fermée plus important que pour le thiophène (Figure 139b), malgré la valeur de l'angle dièdre. En outre, les spectres montrent que l'effet de la substitution ou non du cycle thiophène en position 3 par un groupe méthyle ne change en pratique pas grand chose quant aux propriétés photophysiques (Figure 139c-d).

2.3. Position de la sphère de coordination

Le dernier paramètre à prendre en compte dans l'ingénierie des photochromes présentés dans ce chapitre est la position de la sphère de coordination sur le cœur photochrome. Jusqu'à présent ont été étudiés les photochromes « salicylaldéhyde latéral ». Ici sera étudié le photochrome « salicylaldéhyde central ».

Le Tableau 22 et la Figure 140 rendent compte de la réaction photochrome de **10** dans le toluène. La forme ouverte présente une bande d'absorption à 320 nm. La forme fermée se forme sous irradiation à 320 nm, entrainant la montée d'une bande dans le visible à 630 nm. Ce comportement est tout à fait comparable à celui des deux autres familles précédemment étudiées (Figure 136 et Figure 139). Le photochrome ne subit pas de dégradation au cours de l'irradiation dans l'UV, seulement 5 min sont nécessaires pour atteindre l'état photostationnaire et le taux de conversion est, qualitativement, estimé à plus de 0,5.

Tableau 22 : Maxima des bandes d'absorption associés de leur coefficient d'extinction molaire, dans [a]le chloroforme ou [b]le toluène.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])		**λ [nm]**	**Temps d'irradiation [min] à 320 nm**
10*o*	285 (28 900)[a] 320 (31 100)[a]	**10*f***	630[b]	5[b]

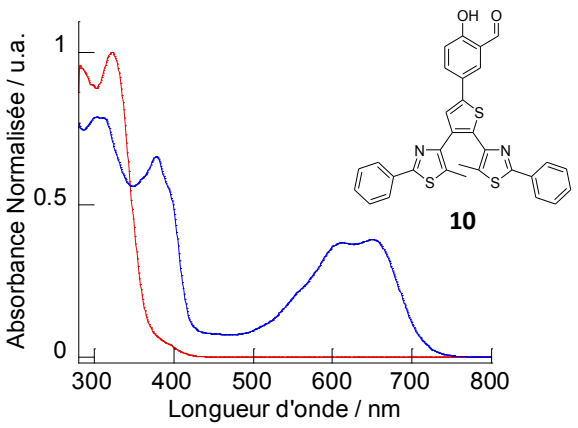


Figure 140 : Spectres d'absorption normalisés de la forme ouverte (rouge) et de l'état photostationnaire (bleu) obtenu après irradiation à 320 nm dans le toluène à température ambiante.

Ce photochrome est donc très prometteur pour la complexation. En effet, il sera très instructif de comparer l'effet de la complexation sur les propriétés photochromes en fonction de la position du centre métallique.

III. Synthèse et étude de la complexation

1. Synthèse d'un complexe de Ni(II)

Le photochrome choisi pour la complexation est le photochrome **7c**, comportant un cycle thiophène adjacent au salicylaldéhyde et un groupement R accepteur d'électrons (R = CF_3). A partir du photochrome **9c**, le ligand est synthétisé selon le schéma décrit Figure 124. Ensuite, la complexation est réalisée en mettant au reflux une solution de ligand dans le dichlorométhane à laquelle est ajouté un équivalent d'acétate de nickel(II) en solution dans le méthanol (Figure 141), donnant le complexe **cplx5** avec un rendement de 100%.

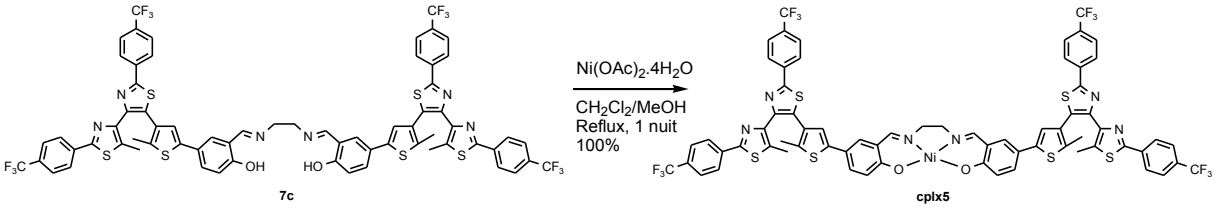


Figure 141 : Schéma de synthèse du complexe.

2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du complexe de Ni(II)

Dans un premier temps, les propriétés du ligand **7c** sont comparées à celles du complexe de nickel(II) **cplx5** correspondant (Tableau 23). Le coefficient d'extinction molaire associé à la bande π-π* du ligand **7c*o*** (complexe **cplx5*o***) à 314 nm (336 nm) est 60 800 $M^{-1}cm^{-1}$ (98 000 $M^{-1}cm^{-1}$). Le ligand **7c*o*** comprenant deux unités photochromes, ce rapport deux est tout à fait attendu. Le complexe **cplx5*o*** comprend également une bande à 440 nm et un épaulement à 480 nm, correspondant à un transfert de charge, au vu de la valeur du coefficient d'extinction molaire.

Tableau 23 : Maxima des bandes d'absorption associés de leur coefficient d'extinction molaire, dans le toluène.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])		λ [nm]	Temps d'irradiation [min]
7c*o*	314 (60 800)	**7c*f***	660[c]	1
cplx5*o*	336 (98 000)	**cplx5*f***	675	30
	440 (9 600)			
	480 (5 700)			

La réaction photochrome est suivie par spectroscopie UV-Visible (Figure 142). L'irradiation à 320 nm d'une solution de ligand **7*co*** dans le toluène conduit à la formation d'une bande à 660 nm. Etant donné que les deux unités photochromes sont découplées, il est attendu qu'elles puissent effectuer la cyclisation de façon indépendante.[172, 202] La solution de complexe **cplx5*o*** se colore également sous irradiation, mais dans une moindre mesure : après 30 min d'irradiation, une bande de très faible intensité apparait à 675 nm. Cette bande présente un faible déplacement bathochrome par rapport à celle du ligand **7c*f***, et ne correspond pas non plus à celle du photochrome « salicylaldéhyde » **9c*f***. Il est donc raisonnable d'avancer qu'elle correspond à la forme fermée **cplx5*f*** du complexe de nickel(II), qui serait alors faiblement photochrome. L'irradiation à 650 nm de la solution permet de retrouver plus de 99% de l'absorption de la forme ouverte du complexe **cplx5*o***.

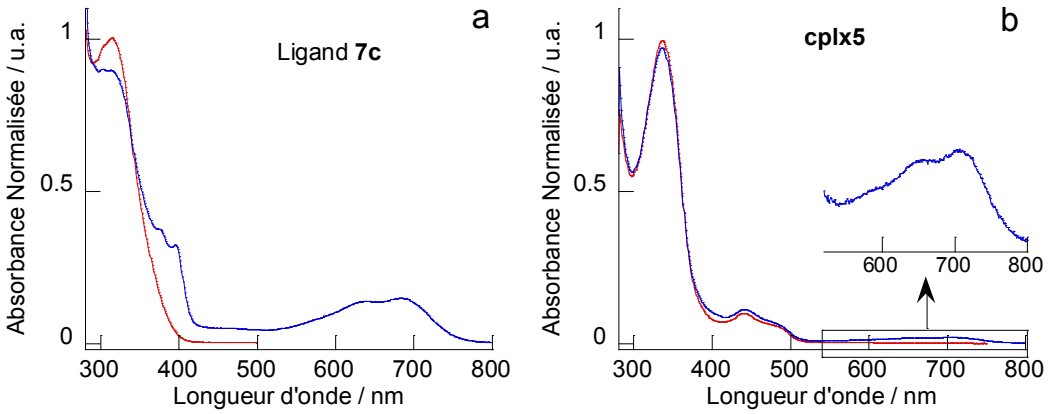


Figure 142 : Spectres normalisés du ligand 7c (a) et du complexe de nickel(II) cplx5 correspondant (b), avant (rouge) et après (bleu) irradiation à 320 nm pour le ligand ou 340 nm pour le complexe, dans le toluène à température ambiante.

3. Etude en solution de l'interaction ligand-Ni(II)

Des trois familles de photochromes, le ligand **8**, comprenant la sphère de coordination sur le groupement central du cœur photochrome, a montré des propriétés tout à fait satisfaisantes. Toutefois, aucun complexe n'a pour le moment pu être isolé, faute d'une quantité suffisante de ligand. Il a donc été décidé d'effectuer une étude préliminaire de l'interaction d'un sel d'acétate de nickel sur la solution de ligand **8**. Afin d'estimer la fiabilité d'une telle étude, une expérience témoin a été réalisée sur le ligand **7c** pour comparer les résultats obtenus sur le complexe isolé et ceux obtenus après ajouts successifs d'une solution d'acétate de nickel(II) sur le ligand.

Le mode opératoire est le suivant. Une solution de ligand est préparée dans un mélange toluène / méthanol (≈10%). Des ajouts successifs d'une solution d'acétate de nickel(II) dans le méthanol (c = 2,7 10^{-3} M) sont effectués jusqu'à saturation (environ trois équivalents). La solution résultante est ensuite irradiée à 340 nm.

3.1. Ligand 7c

L'ajout d'une solution d'acétate de nickel(II) sur le ligand **7c*o*** amène au déplacement de la bande à 314 nm vers 336 nm et à l'augmentation du coefficient d'extinction molaire. Ce comportement est tout à fait comparable à celui observé sur le complexe de nickel(II) **cplx5*o*** isolé (Figure 143a).

Après 46 min d'irradiation de la solution à 340 nm, une bande d'absorption apparait à 675 nm, caractéristique de la forme fermée du complexe de nickel(II) **cplx5*f*** isolé. Cette bande est bien distincte de celle du ligand **7c*f*** seul (Figure 143b).

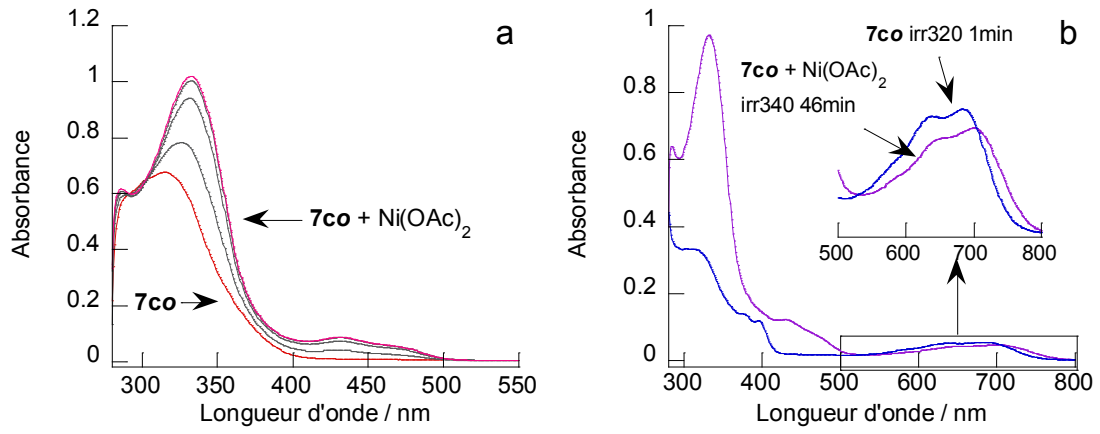


Figure 143 : (a) Spectres du ligand 7c (toluène + 10% méthanol), au cours de l'ajout d'une solution de $Ni(OAc)_2$ dans le méthanol (c = 2,7 10^{-3} M). (b) Spectres du mélange après 46 min d'irradiation à 340 nm et du ligand 7c après 1 min d'irradiation à 320 nm dans le toluène (pour comparaison).

Cette étude témoin tend à montrer que l'ajout d'une solution d'acétate de nickel(II) sur le ligand **7c** forme bien un complexe 1 : 1 qui a les mêmes caractéristiques que le complexe isolé. Forts de ce résultat, nous avons donc réalisé la même étude sur le ligand **8**, dont aucun complexe n'a pu être isolé, faute de disposer de suffisamment de produit.

3.2. Ligand 8

L'ajout d'une solution d'acétate de nickel(II) sur le ligand **8** amène au déplacement de la bande à 322 nm vers 341 nm. En supposant que tout le ligand a été complexé, le coefficient d'extinction molaire reste similaire pour le ligand et le complexe. Une bande à transfert de charge apparait également au-delà de 400 nm, attestant de la complexation (Figure 144a).

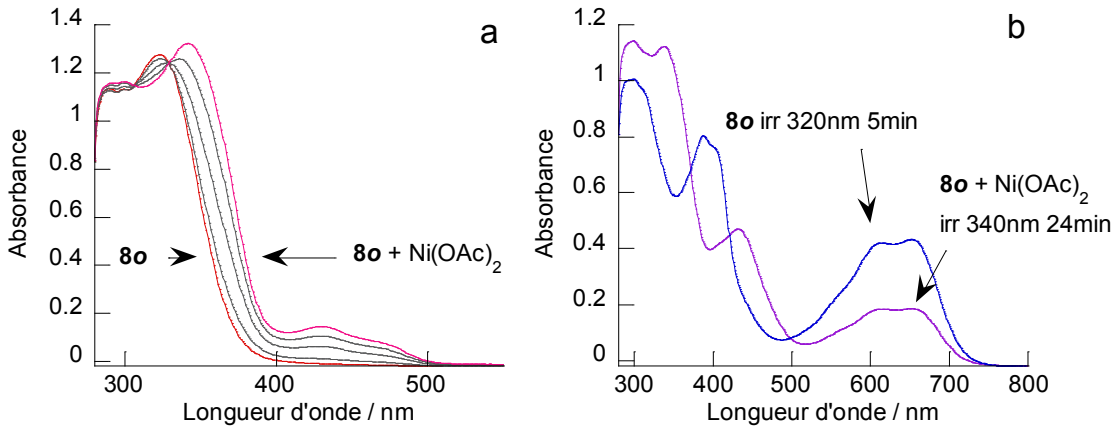


Figure 144 : (a) Spectres du ligand 8*o* (toluène + 10% méthanol), au cours de l'ajout d'une solution de $Ni(OAc)_2$ dans le méthanol (c = 2,7 10^{-3} M). (b) Spectres du mélange après 24 min d'irradiation à 340 nm et du ligand 8*o* après 5 min d'irradiation à 320 nm dans le toluène (pour comparaison).

Après 24 min d'irradiation de la solution à 340 nm, une bande d'absorption apparait à 530 nm, caractéristique de la forme fermée. Cependant, cette bande n'est pas significativement distincte de la bande du ligand seul après 5 min d'irradiation à 320 nm (Figure 144b). Il n'est donc pas possible de l'attribuer au ligand ou au complexe, sur cette seule expérience.

Il serait intéressant d'effectuer des mesures RMN ou de chromatographie sur couche mince pour tenter d'attribuer cette bande sans ambigüité. De plus, si la bande dans le visible est bien celle du ligand ***8f*** seul, l'expérience n'explique pas s'il y a eu libération du métal sous irradiation, si la complexation n'est pas totale (constante d'association faible) ou si le protocole utilisé ne permet pas d'obtenir le complexe.

En conclusion, le protocole utilisé ne permet pas de tirer des conclusions fiables. La synthèse d'un complexe isolé semble donc indispensable pour connaitre ses propriétés.

IV. Conclusion générale du chapitre

Pour conclure, ce chapitre s'est attaché à la synthèse et la caractérisation d'une famille de ligands comprenant une sphère de coordination de type Salen distincte du cœur photochrome. Plusieurs voies de synthèse ont été testées, avec des résultats mitigés. Le caractère exploratoire de ce travail justifie l'aboutissement relatif des différents résultats. La famille comprend trois sous-familles.

La première sous-famille comporte des photochromes substitués par des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons. Les spectres d'absorption ont été rationalisés grâce à des calculs quantiques de type DFT. Il a également été montré que les groupements donneurs/accepteurs n'avaient pas une grande influence sur la densité électronique de l'atome d'oxygène. Il est toutefois permis d'espérer une modulation plus importante avec un groupe plus fortement donneur ou accepteur comme il est déjà démontré pour la photomodulation de pH et de réactivité.[171, 190-192]

La seconde sous-famille comprend des photochromes ayant différents hétérocycles (thiazole, thiophène ou méthylthiophène) adjacents à la sphère de coordination. Il a été montré que le méthylthiophène était à l'origine de l'augmentation de l'angle dièdre entre la sphère de coordination et le cœur photochrome, alors que les deux unités sont quasi-coplanaires dans le cas de l'utilisation d'un cycle thiazole. Cette propriété pourra être utilisée pour moduler les interactions entre le centre métallique et le cœur photochrome.

La dernière famille comprend un photochrome dont la sphère de coordination est liée au groupement central du cœur photochrome. Les propriétés photochromes sont alors bien meilleures en ce qui concerne le taux de conversion et le temps d'irradiation pour atteindre l'état photostationnaire.

Finalement, un complexe a pu être isolé et caractérisé. Il est faiblement photochrome, ce qui constitue un début prometteur validant, du moins en partie, l'approche utilisée. Il reste encore à synthétiser les autres complexes correspondant aux ligands des différentes familles. Le nickel a été choisi dans un premier temps car il est diamagnétique et est aisément complexé par le Salen. D'autres métaux seraient sans doute plus intéressants pour leurs propriétés magnétiques, catalytiques (Cu(II)) ou de fluorescence (Zn(II)).

En perspective, il est envisageable d'améliorer la solubilité des ligands photochromes, notamment en changeant la nature du pont Salen. Il est également envisageable de synthétiser des dimères paramagnétiques dont les deux centres métalliques seraient reliés par un ligand phénolato. Le couplage magnétique entre les deux centres pourrait être modulé par la réaction photochrome. Dans une autre optique, le groupement salicylaldéhyde, nécessaire à la formation du Salen complexant, peut aisément être transformée en coumarine fluorescente, pour la formation de photochromes fluorescents. Des premiers tests ont montré que le processus majoritaire était la fluorescence.

Chapitre IV.
Photogénération d'un fort accepteur d'électrons et son utilisation dans l'oxydation photo-induite des complexes métalliques

Les deux chapitres précédents ont permis d'étudier l'influence de la réaction photochrome sur un centre métallique au sein de complexes. Le bilan est que la réaction de cyclisation est fortement entravée par la complexation. Dans ce quatrième chapitre, le centre métallique est lié de façon non covalente à un photochrome électroactif. Les propriétés redox du photochrome étant modulées par la réaction photochimique, la réaction d'oxydation du métal n'est déclenchée que lorsque le photochrome est fermé.

I. Enjeux et choix du système

L'enjeu de ce chapitre est de montrer la faisabilité de l'oxydation chimique photo-induite d'un substrat. Dans un premier temps, des substrats inorganiques – complexes de métaux de transition – ont été choisis (Figure 145). Cette oxydation peut être réalisée par un système photochrome qui possède un isomère présentant un potentiel de réduction suffisamment bas pour ne pas oxyder le substrat, et un autre isomère dont le potentiel est suffisamment élevé pour oxyder spontanément le substrat en question.

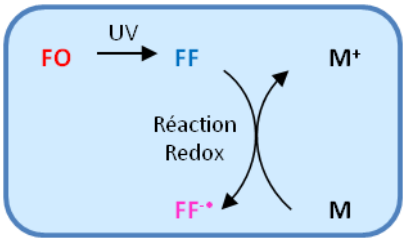


Figure 145 : Schéma de l'oxydation chimique photo-induite d'un substrat inorganique (M) par un système photochrome.

Deux types de photochromes voient leurs propriétés électrochimiques particulièrement étudiées dans la littérature : les spiropyranes et les diaryléthènes à cœur perfluoré.[203-208] Toutefois, d'autres diaryléthènes, tels que les terthiazoles, commencent à faire leur apparition.[161]

La réaction d'oxydation des diaryléthènes a été bien plus étudiée que leur réduction.[209-211] Certains photochromes ont notamment révélé un caractère électrochrome, c'est-à-dire que l'application d'un potentiel induit l'ouverture ou la fermeture du cycle.[205-208, 212-214] Des tendances ont alors pu être mises en lumière, permettant d'expliquer le phénomène dans le but d'être prédictif.[208, 214] En comparant les énergies des radicaux cationiques formés par oxydation des formes ouvertes et fermées, l'équipe d'Irie a pu prédire le type de réaction – cyclisation ou ouverture de cycle – ayant lieu spontanément sous conditions oxydantes.[208] Cette méthode ne prend pas en compte la barrière d'activation de la réaction mais donne de bons résultats en première approximation. Lorsque l'ouverture de cycle est électro-induite, l'équipe de You, Fukuzumi et Nam a montré que les substituants riches en électrons accéléraient la réaction d'ouverture de cycle de la forme fermée oxydée vers la forme ouverte oxydée ($FF^{+\bullet} \rightarrow FO^{+\bullet}$).[214] L'équipe de Feringa a également menée une étude

systématique en faisant varier les substituants de deux diaryléthènes pour comprendre leurs effets sur les propriétés électrochromes.[206, 207]

Des molécules électrophotochromes ont également pu être immobilisées sur des surfaces et trouver des applications telles que la catalyse, le stockage d'informations ou les interrupteurs multifonctionnels.[101, 154, 215-218]

La réduction des diaryléthènes est, quant à elle, bien moins représentée dans la littérature.[78, 219, 220] Un photochrome dithiényléthène substitué par deux groupements pyridinium a été étudié par les équipes de Lehn et Branda (Figure 146).[78, 219] La forme fermée du photochrome est un bon accepteur d'électron ($E_{1/2}$ = -0.18 V/ECS) alors que la forme ouverte ne se réduit qu'à un potentiel de -0,95 V/ECS. La forme fermée du photochrome peut être comparée au méthylviologène, un accepteur d'électrons connu qui présente deux vagues de réduction successives à -0,43 et -0,85 V/ECS, correspondant à la réduction successive des deux groupements pyridinium.[221] Le photochrome est donc un meilleur accepteur d'électrons que le méthylviologène, et a l'avantage d'être photocommutable.

Par ailleurs, ce photochrome est également électrochrome, c'est-à-dire que l'électrolyse à -0,9 V/ECS de la forme ouverte conduit à la fermeture du cycle. Il a été montré que la cyclisation avait lieu à partir des conformations parallèles et antiparallèles du radical de la forme ouverte monoréduite, donnant accès à la forme fermée méso, inaccessible par photocyclisation selon les règles de Woodward-Hoffmann.

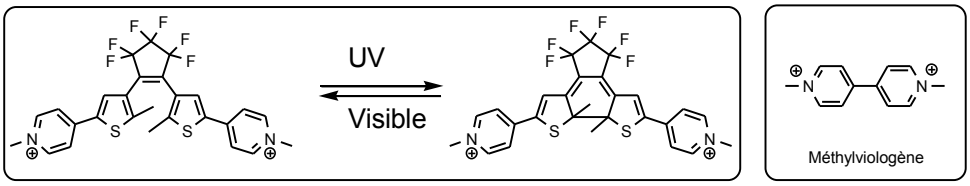


Figure 146 : Schéma du photochrome électroactif étudié par les équipes de Lehn et Branda et structure du méthylviologène.

Le photochrome choisi dans ce chapitre a été étudié par notre équipe et ce travail a été publié en 2011.[220] Sa structure est proche du dithiényléthène précédent mais (Figure 147) :

- les méthyles des carbones réactifs ont été remplacés par des groupements éthoxy ;
- les cycles thiophène ont été remplacés par des cycles thiazole.

Etant donné l'analogie entre le dithiazolyléthène **11**$^{2+}$ et le dithiényléthène précédent, il est attendu que les propriétés électrochimiques soient comparables.[219] L'échange des thiophènes par des thiazoles est attendu pour augmenter la photorésistance et le rendement quantique d'ouverture de cycle.[165]

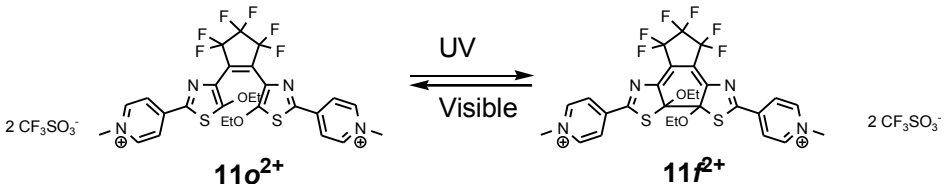


Figure 147 : Schéma de la réaction photochrome.

Notons également qu'un photochrome de même structure, substitué par des groupes méthyles sur les atomes de carbone réactifs, a été publié par l'équipe d'Irie mais aucune mesure électrochimique n'en a été présentée.[222]

II. Synthèse et spectroélectrochimie

1. Propriétés photochromes

Le photochrome dicationique **11*o*$^{2+}$** est synthétisé selon la procédure publiée, avec des contre-ions triflate.[220] Les propriétés photochromes sont rassemblées dans le Tableau 24 et illustrées sur la Figure 148. L'irradiation de la forme ouverte du photochrome conduit à la fermeture du cycle avec un taux de conversion proche de l'unité (la forme ouverte n'est plus détectable par RMN après la réaction). La réaction d'ouverture de cycle, bien que très lente, permet de retrouver jusqu'à 97% de la forme ouverte de départ.

Tableau 24 : Données photophysiques du photochrome dicationique dans l'acétonitrile.

	λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	$\Phi_{a\to b}$ ($\tau_{a\to b}$) à 406 nm		λ [nm] (ε [$M^{-1}cm^{-1}$])	$\Phi_{b\to a}$ à 575 nm
11*o*$^{2+}$	408 (43507)	0,06 (≈1)	**11*f*$^{2+}$**	619 (10000)	0,0005
			11*f*$^{+\bullet}$	888	
			11*f*	823	

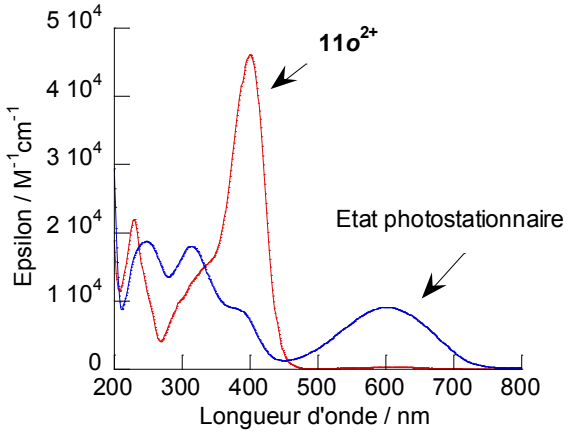


Figure 148 : Spectres d'absorption de la forme ouverte et de l'état photostationnaire obtenu après irradiation à 406 nm dans l'acétonitrile distillé purifié sur alumine.

2. Propriétés électrochimiques

Les cyclovoltammogrammes de la forme fermée et de l'état photostationnaire ont été réalisés dans l'acétonitrile (Figure 149). La forme ouverte présente une vague de réduction quasi-réversible à $E_{1/2}$ = -0,92 V/ECS mettant en jeu deux électrons (**11*o*$^{2+}$** + 2 e$^-$ → **11*o***). Les groupements pyridinium n'étant pas conjugués, ils se réduisent simultanément, au même potentiel. La forme fermée, quant à elle, présente deux vagues de réduction réversibles mettant en jeu chacune un électron. La première s'effectue à $E_{1/2}$ = 0,04 V/ECS (**11*f*$^{2+}$** + 1 e$^-$ → **11*f*$^{+\bullet}$**) et la deuxième à $E_{1/2}$ = -0,14 V/ECS (**11*f*$^{+\bullet}$** + 1 e$^-$ → **11*f***), faisant du photochrome **11*f*$^{2+}$** un très bon accepteur d'électron, bien meilleur que le méthylviologène et meilleur que le dithiényléthène présenté en introduction (Figure 146).[221] La différence de potentiel est ΔE = 0,18 V entre les deux réductions. Cette différence est due à la conjugaison entre les deux pyridiniums, rendue possible par la fermeture du cycle. Par conséquent, l'électron célibataire issu de la première réduction n'est plus localisé sur l'un des groupements pyridinium mais délocalisé sur l'ensemble de la forme fermée du photochrome. Ce phénomène est bien connu pour le méthylviologène. Cependant, cette réduction séquentielle n'avait pas été observée sur le dithiényléthène présenté en introduction.[219]

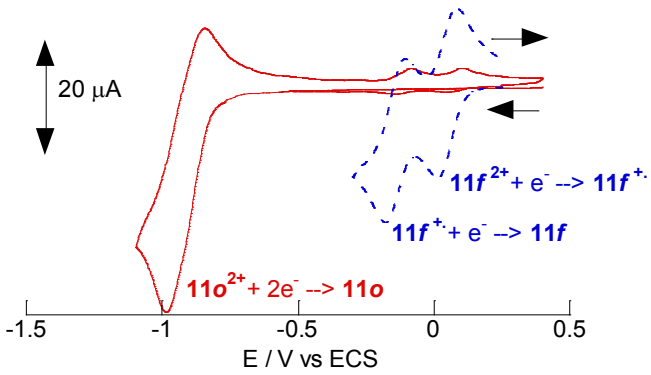


Figure 149 : Cyclovoltammogrammes de la forme ouverte (rouge) et de l'état photostationnaire (bleu) dans l'acétonitrile distillé contenant 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium, T = 20°C, *v* = 0,1 V.s^{-1}.

La forme ouverte, après réduction, présente une fermeture de cycle spontanée, vraisemblablement vers la forme fermée deux fois réduite (**11*o*** → **11*f***), comme l'atteste les deux vagues de réduction de la forme fermée qui sont retrouvées après réduction de la forme ouverte. La Figure 150 rassemble les données électrochimiques du système photochrome **11^{2+}**.

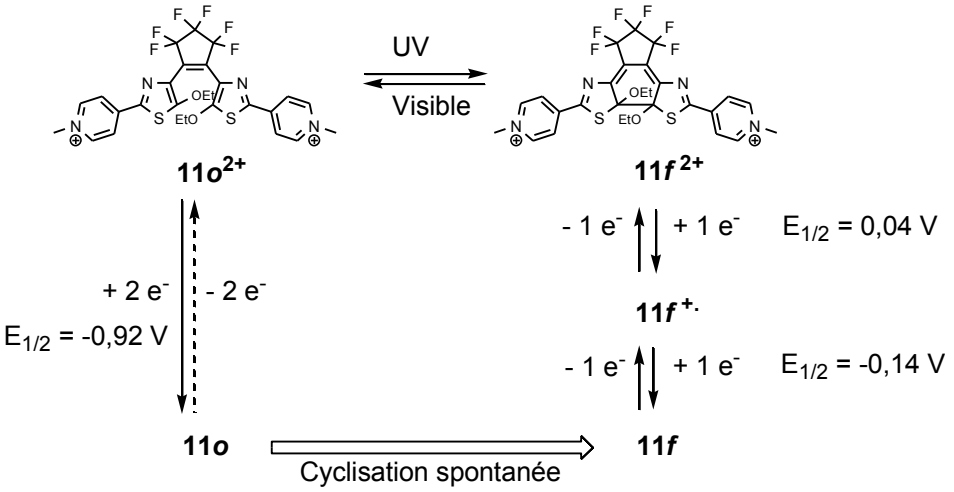


Figure 150 : Schéma de la réaction photochrome et du processus électrochimique.

3. Propriétés spectroélectrochimiques

Afin d'identifier la signature spectrale des formes fermées réduites, une expérience de spectroélectrochimie a été réalisée. Deux électrolyses successives de la forme fermée ont été réalisées, la première à un potentiel E = 0,02 V/ECS, permettant d'identifier la signature de la forme fermée une fois réduite **11*f*** $^{+\bullet}$, et la seconde à un potentiel E = -0,26 V/ECS, permettant d'identifier la signature de la forme fermée deux fois réduites **11*f***. Les bandes d'absorption caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau 24 et les spectres enregistrés au cours de l'expérience sont représentés sur la Figure 151. **11*f*** $^{+\bullet}$ présente une bande caractéristique à 888 nm, **11*f*** à 823 nm.

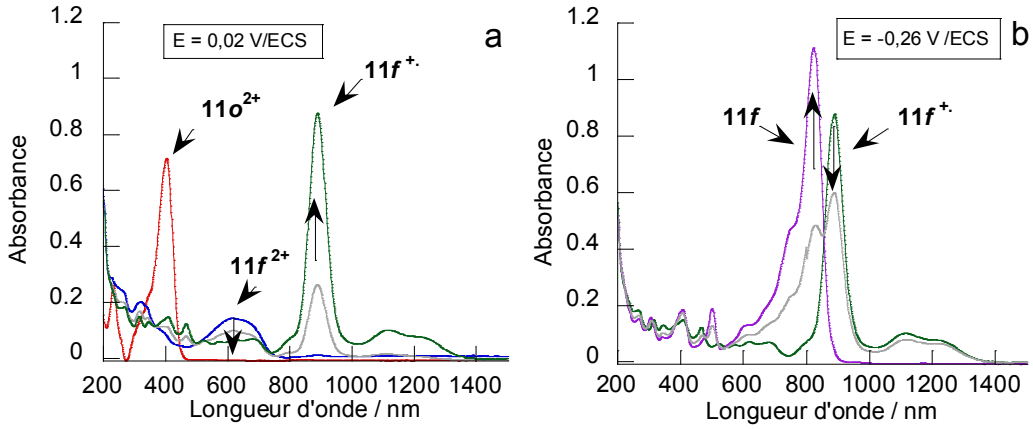


Figure 151 : (a) Spectres d'absorption de 11*o*(OTf)$_2$ (2,2.10^{-4}M) avant irradiation (rouge), après irradiation à 405 nm (bleu), et pendant l'électrolyse à E = 0,02 V (vert). (b) Spectres au cours de l'électrolyse à E = -0,26 V (violet), dans l'acétonitrile distillé contenant 0,2 M de perchlorate de tétrabutylammonium à T = -25°C sous argon.

4. Modélisation moléculaire

Le caractère électrochrome du photochrome peut être rationalisé par le calcul de l'énergie des différents intermédiaires mis en jeu, par des calculs quantiques et type DFT (PBE0) dans la base 6-31+g(d) réalisés en collaboration avec François Maurel de l'ITODYS (UMR 7086 CNRS / Université Paris Diderot). Les résultats sont résumés dans le Tableau 25. Comme attendu, la forme ouverte du photochrome **11*o*$^{2+}$** est plus stable que la forme fermée **11*f*$^{2+}$**. La barrière d'activation pour réaliser la fermeture de cycle à l'état fondamental est de 49,7 kcal.mol^{-1}, trop élevée pour que la réaction se fasse de façon thermique. Par contre, après réduction, la forme fermée **11*f*** est plus stable que la forme ouverte **11*o*** de 45,4 kcal.mol^{-1} et la barrière d'activation pour effectuer la réaction de fermeture de cycle est trente fois plus faible (1,6 kcal.mol^{-1}). Il est donc tout à fait attendu qu'une cyclisation s'effectue spontanément après réduction de la forme ouverte.

Tableau 25 : Différence d'énergie entre les formes ouvertes et fermées pour différents degrés d'oxydation et énergie d'activation pour la cyclisation (PBE0 / 6-31+g(d)).

	ΔE(11*f*$^{n+}$-11*o*$^{n+}$) [kcal.mol^{-1}] dans CH_3CN	**E_a [kcal.mol^{-1}]**
n = 2	16,6	49,7
n = 0	-45,4	1,6

5. Réaction photo-induite parasite

Au cours de l'étude des propriétés du photochrome, une réaction photo-induite parasite a été constatée, caractérisée par l'apparition d'une bande d'absorption étroite à 688 nm (Figure 152). Ce phénomène a été observé par l'équipe de Irie sur un photochrome similaire dans le méthanol et la bande d'absorption a été attribuée à la formation d'agrégats-J.[222] Le produit parasite ainsi formé n'est ni photoactif, ni stable thermiquement : au bout de quelques heures, la bande décroît, sans que ne soient identifiés les produits résultants. Les conditions expérimentales permettant d'inhiber cette réaction parasite ont été déterminées, sans que l'origine ni les produits de la réaction n'aient pu être identifiés.

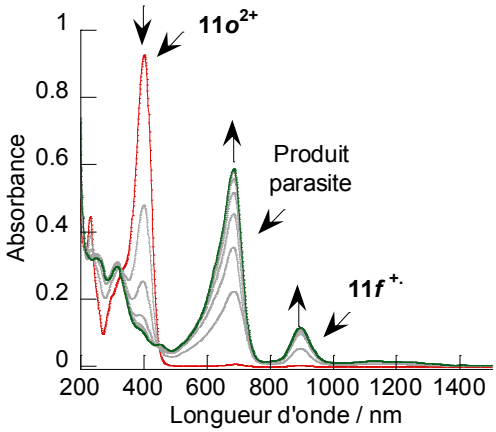


Figure 152 : Spectre d'absorption montrant la formation, sous irradiation à 405 nm pendant 7 min, d'un produit parasite absorbant à 688 nm, dans l'acétonitrile à température ambiante.

Le solvant privilégié pour les études est l'acétonitrile, pour des questions de solubilité et parce qu'il est un bon solvant pour l'électrochimie et la photochimie. Les conditions suivantes permettent d'inhiber la réaction parasite :

- travailler dans le dichlorométhane (à toute concentration) ;
- travailler dans l'acétonitrile à une concentration élevée (> 1 mM) ;
- travailler dans l'acétonitrile distillé et purifié sur une colonne d'alumine sèche (à toute concentration).

Les conditions ci-dessous ne semblent pas influer sur la présence ou non de la réaction parasite :

- les traces d'eau ou d'acide (acide acétique) ;
- la puissance de la lampe d'irradiation ou l'efficacité de l'agitation ;
- la présence ou non de dioxygène.

La Figure 152 présente non seulement la bande associée au produit parasite mais également celle du radical fermé mono-réduit **11*f*** $^{+\bullet}$. Cela semble indiquer que la réaction parasite est liée à la présence de traces de radical de la forme fermée. La première hypothèse avancée était une agrégation de la forme fermée **11*f*** $^{2+}$ avec la forme monoréduite **11*f*** $^{+\bullet}$. Quelques essais ont donc été réalisés dans un environnement oxydant (ajout de Fe^{3+} ou Cu^{2+}) afin de prévenir la formation du radical. Jusqu'à présent, les essais réalisés n'ont pas été concluants, il pourrait être envisagé d'utiliser un piégeur de radical de type phénol, cathéchol ou nitroxyde.

L'hypothèse la plus probable est que la réaction parasite soit induite par des impuretés présentes dans l'acétonitrile, et qui sont retirées lors de la purification sur colonne d'alumine.

III. Modulation du degré d'oxydation d'un complexe

Le but de cette section est d'apporter une preuve de concept à l'oxydation photo-induite d'un métal de transition par une molécule photochrome.

1. Choix des complexes à oxyder

Deux complexes de métaux de transition ont été choisis, l'un pouvant être oxydé par la forme fermée du photochrome et l'autre, servant de témoin, ne possédant pas un potentiel d'oxydation suffisamment bas pour être oxydé (Figure 153).

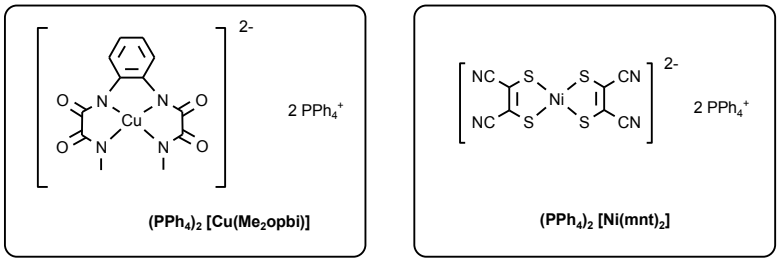


Figure 153 : Schéma des complexes choisis pour l'oxydation photo-induite.

Le premier complexe choisi est un complexe de cuivre(II) avec un ligand *o*-phénylènebisméthyloxamide, appelé par la suite $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$, ou plus simplement $[Cu]^{2-}$. Ce complexe a été synthétisé et étudié par l'équipe de Journaux.[223] Il présente une vague d'oxydation réversible à $E_{1/2}$ = -0,02 V/ECS dans l'acétonitrile qui a été attribuée à l'oxydation du cuivre(II) en cuivre(III) (Figure 154).

Le second complexe choisi est un complexe de nickel(II) avec deux ligands maléonitriledithiolate, appelé par la suite $[Ni(mnt)_2]^{2-}$, ou plus simplement $[Ni]^{2-}$. Ce complexe présentent une vague d'oxydation réversible à $E_{1/2}$ = 0,25 V/ECS (Figure 154).[224]

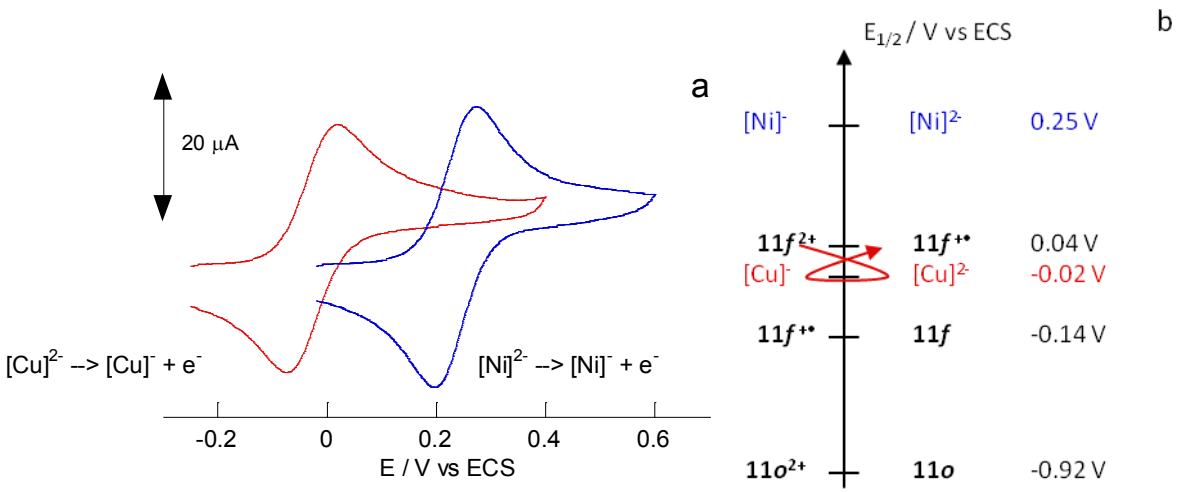


Figure 154 : (a) Cyclovoltammogrammes des complexes $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ (rouge) et $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ (bleu) dans l'acétonitrile distillé en présence de 0,1 M de perchlorate de tétrabutylammonium à température ambiante, $v = 0{,}1 V.s^{-1}$. (b) Potentiels de demi-vague des complexes et du photochrome par rapport ECS.

Thermodynamiquement, le complexe de cuivre a un potentiel d'oxydation suffisamment bas pour être oxydé par le photochrome fermé mais pas par le photochrome ouvert, tandis que le complexe de nickel ne peut être oxydé ni par l'un, ni par l'autre.

2. Mélange photochrome – substrat

Afin d'étudier la faisabilité de l'oxydation d'un substrat déclenchée par la photocyclisation du photochrome, une première méthode consiste à mélanger le photochrome irradié avec une quantité variable de substrat à oxyder, c'est-à-dire le complexe de cuivre $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ ou de nickel $[Ni(mnt)_2]^{2-}$.

2.1. Complexe de cuivre

L'irradiation à 405 nm d'une solution de photochrome conduit à la conversion quasi-totale de la forme ouverte en forme fermée (**11*f*** $^{2+}$), sous argon dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine. L'ajout d'un excès de complexe de cuivre $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ (deux équivalents) provoque la réduction du photochrome et l'oxydation correspondante du complexe de cuivre en $[Cu(Me_2opbi)]^{-}$. La signature spectroscopique de la forme fermée monoréduite radicalaire (**11*f*** $^{+\bullet}$) est observée dès l'ajout du complexe sous la forme d'une bande d'absorption à 892 nm (Figure 155a).

La solution est ensuite laissée dans le noir à température ambiante et son évolution est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible pendant 12h. La bande à 892 nm diminue

au profit d'une bande centrée à 815 nm, caractéristique de la forme fermée deux fois réduite (**11*f***).

L'évolution du système a été suivie à 892 nm et à 815 nm afin d'observer la diminution de la quantité de **11*f*** $^{+\bullet}$ au profit de **11*f*** (Figure 155b). Au bout de quelques heures, la quantité de **11*f*** atteint un plateau, tandis que la quantité de **11*f*** $^{+\bullet}$ continue de décroître jusqu'à la fin de l'acquisition. Pendant les premières heures, **11*f*** $^{+\bullet}$ se réduit une seconde fois pour donner **11*f***, il continue ensuite de se dégrader, probablement à cause du dioxygène ou de l'eau résiduels dans le solvant.

Les spectres n'ont pas été déconvolués, c'est pourquoi la discussion sera essentiellement qualitative. La réduction du photochrome se fait de manière séquencée, c'est-à-dire qu'il se réduit en deux temps. La première réduction est plutôt rapide, puisque la bande correspondant au radical **11*f*** $^{+\bullet}$ est observée tout de suite après l'ajout. Par contre, la seconde réduction est beaucoup plus lente, puisqu'il faut attendre 7 à 8h avant d'atteindre le maximum d'absorption de la bande à 815 nm, correspondant à la forme biréduite **11*f***. Cette cinétique n'est pas contrôlée par le transfert d'électron, très rapide, mais plutôt par d'autres phénomènes plus complexes liés à la diffusion des espèces.

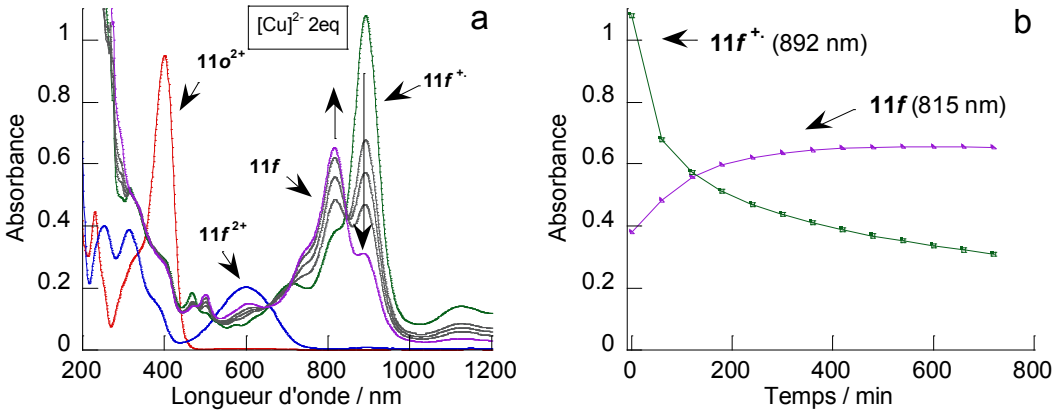


Figure 155 : (a) Spectres d'absorption d'une solution de photochrome (1,9.10^{-5}M), dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine, avant (rouge) et après 7 min d'irradiation à 405 nm (bleu), après ajout de deux équivalents de $(PPh_4)_2[Cu(Me_2opbi)]$ (vert) et après 720 min dans le noir (violet), à température ambiante sous argon. (b) Suivi de l'absorbance à 892 nm (vert) et 815 nm (violet) dans le noir après ajout du complexe.

Les potentiels mesurés par électrochimie indiquent que la biréduction du photochrome par le complexe de cuivre $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ n'est pas thermodynamiquement favorable. La constante d'équilibre de la réaction **11*f*** $^{+\bullet}$ + $[Cu]^{2-}$ → **11*f*** + $[Cu]^{-}$ est de seulement 10^{-2}, quand celle de la réaction **11*f*** $^{2+}$ + $[Cu]^{2-}$ → **11*f*** $^{+\bullet}$ + $[Cu]^{-}$ est de 10.

Une seconde expérience a été réalisée en défaut de $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ (0,5 équivalents), afin de vérifier si la biréduction était toujours observée (Figure 156). Après ajout du complexe sur la solution de **11*o*$^{2+}$** irradiée à l'état photostationnaire, seul un peu de radical **11*f*$^{+\bullet}$** est formé, sans observation de la biréduction après évolution dans le noir. Par contre, malgré la purification préalable du solvant sur une colonne d'alumine, la signature du produit parasite est présente. Cela confirme le fait que le produit parasite serait lié à la présence d'espèces réductrices dans le milieu.

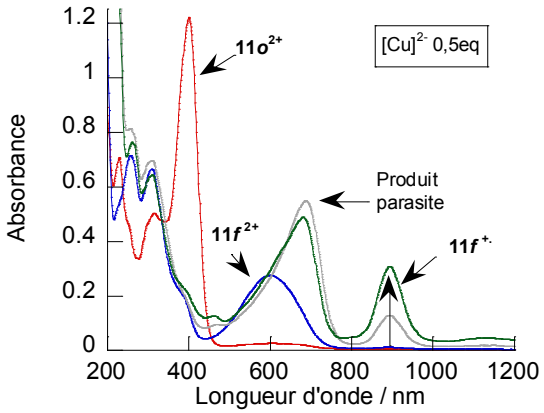


Figure 156 : Spectres d'absorption d'une solution de photochrome (2,6.10^{-5}M), dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine, avant (rouge) et après 7 min d'irradiation à 405 nm (bleu), après ajout de 0,5 équivalents de $(PPh_4)_2[Cu(Me_2opbi)]$ (gris) et après quelques minutes dans le noir (vert), à température ambiante sous argon.

2.2. Complexe de nickel

L'irradiation à 405 nm d'une solution de photochrome conduit à la conversion quasi-totale de la forme ouverte en forme fermée (**11*f*$^{2+}$**), sous argon dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine. L'ajout de deux équivalents de complexe de nickel $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ provoque la réduction du photochrome et l'oxydation correspondante du complexe de nickel en $[Ni(mnt)_2]^{-}$. La signature spectroscopique de la forme fermée réduite radicalaire (**11*f*$^{+\bullet}$**) est observée dès l'ajout du complexe sous la forme d'une bande d'absorption à 892 nm (Figure 157a).

La solution est ensuite laissée dans le noir à température ambiante et son évolution est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible pendant 14h. La bande à 892 nm atteint son maximum après 1h puis diminue lentement, sans que ne soit observée la bande caractéristique de la forme deux fois réduite (**11*f***) (Figure 157b).

Comme précédemment, la réaction d'oxydoréduction mise en jeu n'est pas instantanée, puisqu'il faut 1h au photochrome pour oxyder un maximum de complexes. Passé ce délai, la forme fermée monoréduite se dégrade lentement sans que ne soit observée la formation d'autres espèces.

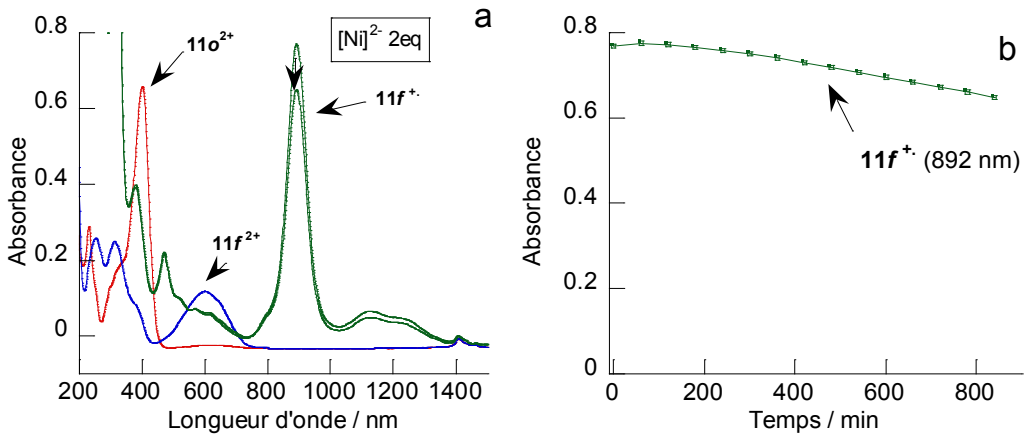


Figure 157 : (a) Spectres d'absorption d'une solution de photochrome (1,6.10^{-5}M), dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine, avant (rouge) et après 6 min d'irradiation à 405 nm (bleu), après ajout de trois équivalents de $(PPh_4)_2[Ni(mnt)_2]$ (vert) et après 840 min dans le noir (vert), à température ambiante sous argon. (b) Suivi de l'absorbance à 892 nm dans le noir après ajout du complexe.

Thermodynamiquement, les potentiels d'oxydoréduction sont défavorables à la réaction ($E_{1/2}([Ni]^-/[Ni]^{2-})$ = 0,25 V et $E_{1/2}(\mathbf{11}\boldsymbol{f}^{2+}/\mathbf{11}\boldsymbol{f}^{+\bullet})$ = 0,04 V/ECS). Il était donc attendu que la réduction de la forme fermée du photochrome en présence du complexe de nickel $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ ne soit pas observée, puisque la constante d'équilibre de la réaction $\mathbf{11}\boldsymbol{f}^{2+}$ + $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ → $\mathbf{11}\boldsymbol{f}^{+\bullet}$ + $[Ni(mnt)_2]^-$ est de seulement 3,2.10^{-4}, correspondant à 3% de conversion à l'équilibre dans les conditions expérimentales. A ce jour, aucune explication satisfaisante n'a pu être avancée pour rendre compte de cette observation. Afin de permettre le déplacement de l'équilibre, le radical $\mathbf{11}\boldsymbol{f}^{+\bullet}$ pourrait être piégé, sous la forme d'agrégats ou de nanoparticules. Il pourrait également développer des interactions spécifiques avec le complexe de nickel.

2.3. Spectroscopie RPE

Afin de quantifier la quantité de radicaux formé lors des expériences, nous avons utilisé la technique de RPE (Résonance Paramagnétique de l'Electron). Une courbe d'étalonnage réalisée à partir de solutions de TEMPO de concentrations variables a été tracée, afin d'estimer l'intégration du signal en fonction de la concentration en radical.

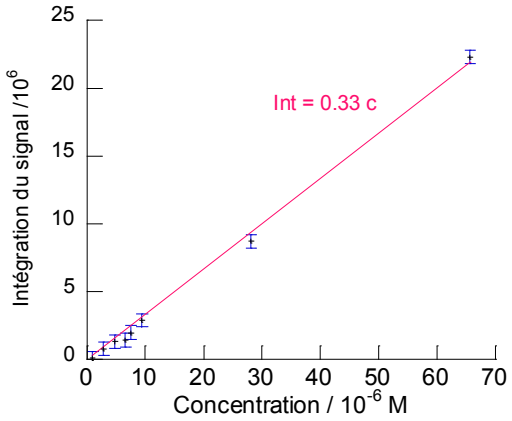


Figure 158 : Courbe d'étalonnage de l'intégration du signal en fonction de la concentration en radicaux, réalisée à partir de solutions de TEMPO de concentrations variables.

T = 100 K, ν ≈ 9,38 GHz, P_{MO} = 0,03173 mW, AM : 5 G, FM = 100 kHz

a. Le complexe de cuivre(II)

Le spectre RPE en bande X du complexe de cuivre $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ enregistré en solution gelée à 100 K dans l'acétonitrile est montré Figure 159.

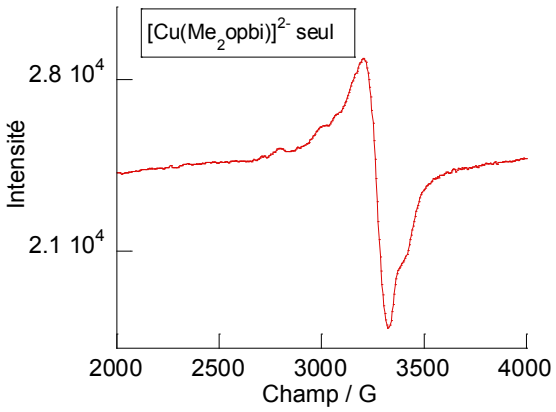


Figure 159 : Spectre RPE du complexe $[Cu(Me_2opbi)]^{2-}$ dans l'acétonitrile.

T = 100 K, ν = 9,39 GHz, P_{MO} = 20 mW, AM : 5 G, FM = 100 kHz.

Les spectres de l'expérience consistant à irradier une solution de **11*o*$^{2+}$** contenant un équivalent de complexe de cuivre [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ sont montrés Figure 160a. Un premier spectre RPE a été enregistré à faible puissance afin voir correctement les signaux du radical et du cuivre(II) (Figure 160b). Afin de mieux voir le signal attribué au complexe de cuivre(II), un deuxième spectre a alors été enregistré, à forte puissance (Figure 160b (inset)) : le signal du radical est alors saturé, c'est pourquoi il apparait donc moins intense sur le spectre. Le signal du cuivre(II) est, quant à lui, un peu mieux résolu mais reste fortement déformé dû à la superposition avec le signal du radical.

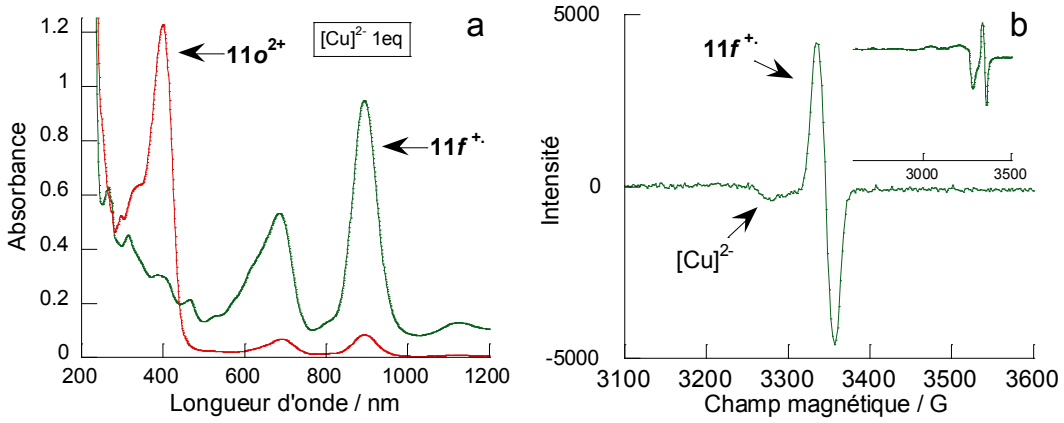


Figure 160 : (a) Spectre d'absorption d'une solution de 11*o*$^{2+}$ (2,6.10^{-5} M) contenant un équivalent de complexe [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ avant (rouge) et après (vert) 4 min d'irradiation à 405 nm, dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine, sous argon à température ambiante. (b) Spectre RPE de la solution correspondant.

T = 100 K, ν = 9,38 GHz, P_{MO} = 0,03173 mW, AM : 5 G, FM = 100 kHz (inset, P_{MO} = 63,31 mW).

Une deuxième expérience a été réalisée en ajoutant un excès de [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ (deux équivalents). Les spectres de l'expérience consistant à irradier une solution de **11*o*$^{2+}$** contenant deux équivalents de complexe de cuivre [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ sont montrés Figure 161a. Le spectre RPE correspondant de la solution est ensuite réalisé, comme précédemment, à forte et à faible puissance (Figure 161b).

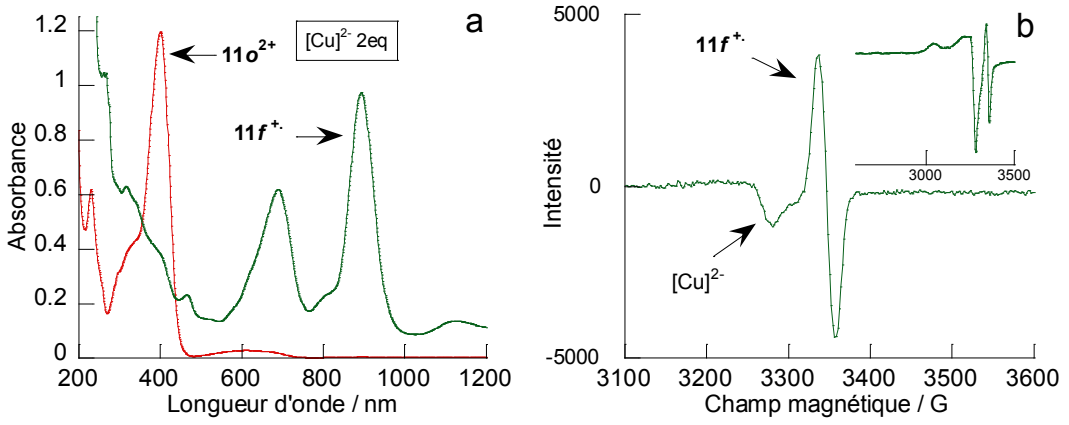


Figure 161 : (a) Spectre d'absorption d'une solution de 11*o*$^{2+}$ (2,6.10^{-5} M) contenant deux équivalents de complexe [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ avant (rouge) et après (vert) 4 min d'irradiation à 405 nm, dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine, sous argon à température ambiante. (b) Spectre RPE de la solution correspondant.

T = 100 K, ν = 9,38 GHz, P_{MO} = 0,03173 mW, AM : 5 G, FM = 100 kHz (inset, P_{MO} = 63,46 mW).

La première observation est qu'ajouter plus de complexe [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$ ne permet pas de former significativement plus de radical. Par contre, les spectres montrent bien que, lorsque plus de complexe est ajouté, le signal du cuivre est plus important, en cohérence avec la remarque précédente. Le Tableau 26 rassemble les données concernant l'estimation du rendement de la réaction et du coefficient d'extinction molaire du radical **11*f*$^{+\bullet}$**. Les deux coefficients, trouvés à partir des expériences avec ajout de un ou deux équivalents de complexe [Cu(Me$_2$opbi)]$^{2-}$, sont du même ordre de grandeur (170 000 M^{-1}cm^{-1}).

Tableau 26 : Estimation du rendement de la réaction redox.

Equivalent de [Cu]$^{2-}$	Intégration spectre RPE [10^6]	$c_{11f^{+\bullet}}$ [10^{-6} mol.L^{-1}]	Estimation ε à 892 nm [M^{-1}cm^{-1}]	Rendement de la réaction redox
1	1,78	5,4	175 300	21%
2	1,9	5,8	167 600	22%

Nous nous attendions à obtenir des rendements plus importants et un coefficient d'extinction molaire plutôt inférieur. Il n'est pas exclu que le radical se dégrade le temps de mesurer le spectre RPE, donnant ainsi des mesures erronées. De plus, le produit parasite semble, sur toutes les expériences, se former de façon conséquente. Tant que ce produit ne sera pas identifié avec certitude, l'interprétation des données restera incertaine.

b. Le complexe de nickel(II)

Une expérience similaire a été réalisée en mélangeant une quantité équimolaire de photochrome **11*o*$^{2+}$** et de complexe $[Ni(mnt)_2]^{2-}$, puis en irradiant la solution à 405 nm. La signature spectroscopique du radical **11*f*$^{+\bullet}$** a bien été observée à 892 nm mais le spectre RPE correspondant est quasi-silencieux. L'une des explications serait que le radical **11*f*$^{+\bullet}$** et le complexe oxydé $[Ni(mnt)_2]^-$ développent des interactions spécifiques menant à un édifice diamagnétique.

3. Synthèse et étude d'un sel photochrome – substrat

La seconde méthode pour explorer la réaction d'oxydoréduction mise en jeu est de synthétiser un sel à partir du photochrome chargé 2+ et du substrat chargé 2-. Ceci permet de s'affranchir de la présence des contre-ions PPh_4^+ et $CF_3SO_3^-$ et de contrôler parfaitement la stœchiométrie strictement 1 : 1 entre les deux espèces pour tenter de limiter les réactions parasites. De plus, la formation d'un sel est une première étape vers la formation d'un matériau photo-oxydable.

3.1. Synthèse et caractérisation

Les deux sels envisagés sont constitués, l'un du complexe de cuivre et du photochrome, noté **11*o***[Cu(Me$_2$opbi)] et l'autre du complexe de nickel et du photochrome, noté **11*o***$[Ni(mnt)_2]$. Les sels sont synthétisés en mélangeant une solution de photochrome (**11*o*$^{2+}$**, 2 $CF_3SO_3^-$) dans le dichlorométhane à une solution de complexe dans un minimum d'acétonitrile. Le précipité ainsi formé est filtré, rincé au dichlorométhane est séché sous vide.

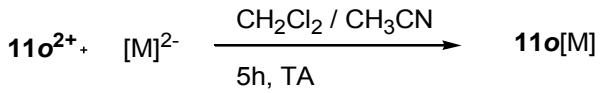


Figure 162 : Schéma de synthèse du sel formé de [Cu(Me2opbi)]$^{2-}$ ou de $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ et du photochrome 11*o*$^{2+}$.

Des cristaux du sel de **11*o***[Ni(mnt)$_2$] ont pu être obtenus par évaporation lente d'un mélange acétonitrile / toluène à l'abri de la lumière. Le sel cristallise avec une molécule de toluène dans la maille, le photochrome est en conformation antiparallèle et le complexe est plan.

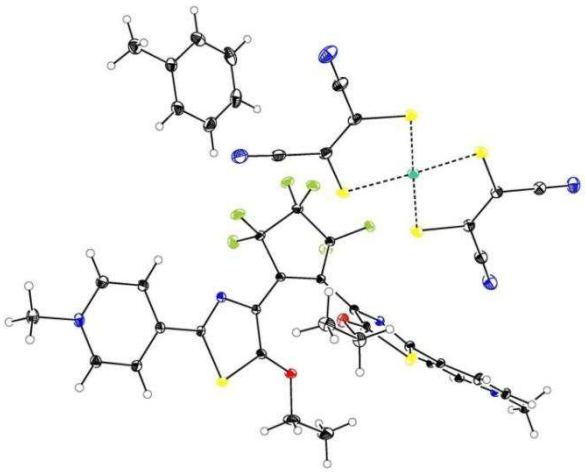


Figure 163 : Dessin ORTEP de la structure du sel 11*o*[Ni(mnt)$_2$], avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%.

Le sel de nickel **11*o***[Ni(mnt)$_2$] a été caractérisé :

- par RMN ^{1}H : les signaux du photochrome sont présents et il n'y a pas de pic correspondant à l'ion PPh_4^+ ;
- par spectroscopie IR : il n'y a pas de pics correspondant aux ions PPh_4^+ et $CF_3SO_3^-$, par contre, la bande des groupements cyano est bien présente à 2 195 cm^{-1} ;
- par masse haute résolution ;
- par analyse élémentaire.

De la même manière, le sel de cuivre **11*o***[Cu(Me$_2$opbi)] a été caractérisé :

- par spectroscopie IR : il n'y a pas de pics correspondant aux ions PPh_4^+ et $CF_3SO_3^-$, par contre, les bandes des carbonyles sont bien présentes vers 1 604 cm^{-1} ;
- par masse haute résolution ;
- par analyse élémentaire.

3.2. Suivi spectroscopique des réactions photo-induites

Une fois les sels synthétisés et caractérisés, ils ont été dissous dans l'acétonitrile et l'évolution du système après irradiation à 405 nm a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible.

L'évolution de la solution de **11*o***[Cu(Me_2opbi)] après 8 min d'irradiation est représentée Figure 164. Après irradiation, la forme ouverte **11*o*$^{2+}$** a bien été consommée, tandis que la forme fermée monoréduite **11*f*$^{+\bullet}$** est formée. Ceci prouve que la réaction d'oxydoréduction a bien eu lieu entre le complexe de cuivre et le photochrome. La bande caractéristique de la forme fermée **11*f*$^{2+}$**, large et symétrique, n'est pas observée à 619 nm, contrairement à la bande fine et dissymétrique à 695 nm, attribuée au produit parasite. La présence de cette bande parasite n'a pas encore été élucidée.

Après évolution à température ambiante pendant 19h, la forme fermée monoréduite **11*f*$^{+\bullet}$** diminue au profit de la forme fermée biréduite **11*f***. Ce résultat est cohérent avec l'expérience précédente, où il avait également été observé une double réduction de la forme fermée du photochrome en présence de complexe de cuivre.

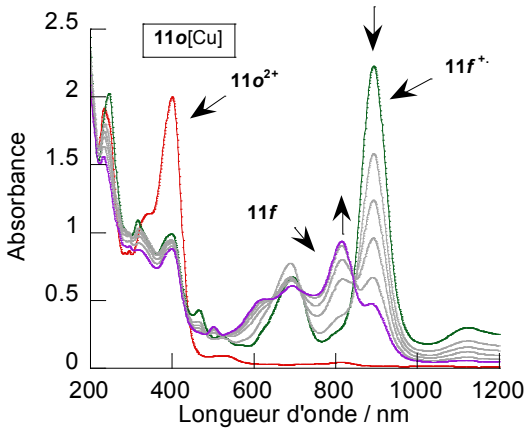


Figure 164 : Solution de 11*o*[Cu(Me_2opbi)] avant (rouge) et après (vert) irradiation à 405 nm pendant 8 min, puis laissée dans le noir pendant 1 140 min (violet), sous argon dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine.

En ce qui concerne la solution de **11*o***[Ni(mnt)$_2$], les spectres d'absorption après 10 min d'irradiation à 405 nm sont représentés Figure 165. Après irradiation, la bande à 400 nm diminue, indiquant la consommation de la forme ouverte **11*o*$^{2+}$**. Parallèlement, l'apparition de la bande à 892 nm indique la formation de l'espèce monoréduite **11*f*$^{+\bullet}$**. La réaction d'oxydoréduction a donc bien lieu : la forme fermée du photochrome est réduite en **11*f*$^{+\bullet}$** tandis que le complexe est oxydé en [Ni(mnt)$_2$]$^-$. Après évolution thermique dans le noir, la bande correspondant à la forme fermée monoréduite diminue mais aucune bande n'est observée aux alentours de 800 nm, excluant toute formation de la forme fermée biréduite.

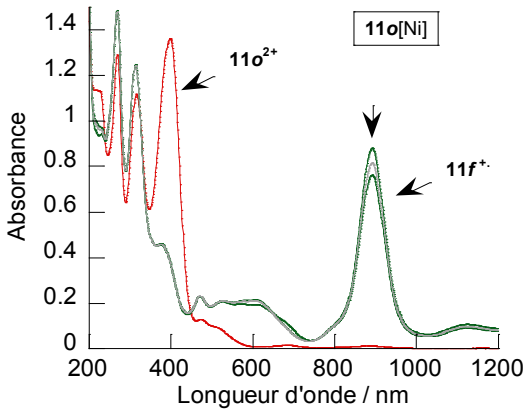


Figure 165 : Solution de 11*o*[Ni(mnt)$_2$] avant (rouge) et après (vert) irradiation à 405 nm pendant 10 min, puis laissée dans le noir pendant 900 min (vert), sous argon dans l'acétonitrile distillé purifié sur colonne d'alumine

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus précédemment, lorsqu'une solution de complexe de nickel(II) était ajoutée à une solution de photochrome préalablement irradiée à 405 nm.

IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a porté sur l'étude d'un photochrome dicationique présentant des propriétés électroniques hors du commun. Le photochrome comporte un cœur photochrome auquel sont liés deux groupements méthylpyridinium. D'une part, l'irradiation à 405 nm du photochrome **11*o*$^{2+}$** permet la formation de la forme fermée **11*f*$^{2+}$** par photocyclisation tandis que la réaction d'ouverture de cycle peut avoir lieu par irradiation dans le visible. D'autre part, les propriétés redox des deux isomères ont été étudiées. La forme ouverte **11*o*$^{2+}$** est réduite à un potentiel très négatif selon une réaction impliquant deux électrons, les deux groupements pyridinium se réduisant au même potentiel. De plus, la réduction de la forme ouverte induit une cyclisation spontanée vers la forme fermée biréduite **11*f***. La forme fermée **11*f*$^{2+}$**, quant à elle, se réduit en deux temps, à des potentiels beaucoup plus élevés et ΔE(**11*o*$^{2+}$/11*f*$^{2+}$**) ≈ 0,78 V, en faisant un très bon accepteur d'électrons.

L'objectif de notre travail de recherche est de prouver la faisabilité d'une réaction redox déclenchée par la lumière. Pour cela, deux complexes métalliques ont été utilisés : le premier est un complexe de cuivre(II) $[Cu]^{2-}$ pouvant être oxydé par la forme fermée du photochrome **11*f*$^{2+}$** et le second est un complexe de nickel(II) $[Ni]^{2-}$ ne pouvant pas être oxydé.

Les résultats montrent bien que l'oxydation d'un substrat par le photochrome est possible et que cette réaction peut être déclenchée par irradiation lumineuse. Néanmoins, il a été observé que le complexe de cuivre était capable de réduire deux fois le photochrome, tandis que le complexe de nickel pouvait réduire une seule fois le photochrome. Ces résultats sont plutôt inattendus puisque la thermodynamique indiquait que le potentiel d'oxydation du complexe de nickel était trop élevé pour pouvoir réduire le photochrome, de même que celui du complexe de cuivre pour réduire le monoradical.

La suite de ce travail de recherche serait de trouver une solution pour réoxyder le photochrome, de façon à pouvoir le réutiliser, et, à terme, l'utiliser en quantité catalytique. Cette oxydation pourrait s'effectuer de manière chimique ou électrochimique, il serait également très intéressant de pouvoir utiliser directement le dioxygène gazeux. Il conviendrait également de tester l'oxydation sur d'autres substrats organiques et

inorganiques, et de réfléchir aux applications et à la valeur ajoutée d'une telle réaction photo-induite.

Le principal inconvénient que présente ce système est la complexité de sa manipulation. En effet, les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte et dans un solvant très propre, purifié sur alumine. Même dans ces conditions, le radical formé après réduction du photochrome n'est pas stable à l'échelle de plusieurs heures. Il serait donc intéressant de concevoir dès à présent un photochrome plus robuste qui serait capable de subir des réactions d'oxydoréduction à répétition sans perte d'activité.

Conclusion Générale et Perspectives

Le projet de recherche avait pour objectif l'obtention d'édifices associant un ion métallique et un photochrome de type diaryléthène. Ainsi, nous espérions obtenir, non pas une simple addition des propriétés photochromes et des propriétés centrées sur le métal, mais une véritable synergie. Nos intérêts portaient principalement sur la façon dont les propriétés du complexe pouvaient être contrôlées par la réaction photochimique, telles que la réactivité, le magnétisme, etc.

Dans le chapitre II, un premier ligand photochrome de type terthiazole a été synthétisé. La sphère de coordination de type Salen (N_2O_2) incluait deux atomes d'azote des thiazoles impliqués dans la réaction de cyclisation du ligand photochrome. La sphère de coordination était alors au plus près du cœur photochrome. Dans un premier temps, les propriétés du ligand ont été étudiées, en particulier la réaction de photocyclisation et le processus de transfert de proton à l'état excité (ESIPT), entre l'hydrogène d'un phénolate et l'azote du thiazole adjacent. Une étude complète du mécanisme du biphotochrome a été réalisée, combinant les résultats des expériences de spectroscopie stationnaire et résolue en temps. Ce ligand a été ensuite valorisé à travers la détection des ions fluorures ou la synthèse d'une triade photochrome-fluorophores permettant la détection d'ions métalliques. Des complexes de nickel(II), cuivre(II) et zinc(II) ont également été synthétisés. Des calculs quantiques ont été réalisés afin de comprendre l'absence de réactivité des complexes de cuivre(II) et nickel(II). Le complexe de zinc(II), quant à lui, présente une éjection du métal lors de la réaction photochrome.

Finalement, la suite du travail pourrait porter sur le contrôle de la concentration en zinc(II) d'un milieu, par complexation / décomplexation avec un ligand photochrome. Pour cela, le ligand d'origine nécessiterait quelques améliorations pour rendre le complexe soluble et stable en milieu aqueux. Des interactions avec la biologie seraient alors recherchées, afin de tester l'édifice en milieu cellulaire.

Dans le chapitre III, il a été choisi de synthétiser des ligands photochromes comportant une sphère de coordination ne participant pas directement à la réaction de cyclisation. Une famille de six ligands a été synthétisée. Les différents paramètres, dont nous voulions tester la pertinence quant à l'affinité du ligand pour un métal, étaient la substitution par des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, la nature des hétérocycles utilisés et la

position du centre métallique par rapport au cœur photochrome. Des premiers résultats ont pu être mis en lumière. Par exemple, des calculs quantiques ont montré que les formes fermées devraient être moins complexantes que les formes ouvertes et que les ligands substitués par des groupements donneurs devraient être de meilleurs complexants. Des résultats expérimentaux encourageants ont également été obtenus, à savoir que les complexes semblaient rester photochromes après la complexation.

Les perspectives de travail pourraient être, tout d'abord, de confirmer les résultats expérimentaux et de terminer l'étude systématique des ligands de la famille. Ensuite, les systèmes les plus prometteurs pourraient être sélectionnés pour la synthèse de dimères de cuivre(II) afin de tenter une modulation du couplage magnétique entre les deux centres métalliques au cours de la réaction photochimique.

Le dernier chapitre, quant à lui, a porté sur l'étude d'un système photochrome dont le potentiel redox était modulé par la réaction photochrome. L'objectif du travail était d'utiliser cette modulation du potentiel pour déclencher, par irradiation, une réaction d'oxydation d'un complexe choisi. Cet objectif a bien été atteint et la réaction redox a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption et par RPE. Toutefois, un certain nombre de zones d'ombre perdurent. Avant de continuer plus avant, il serait nécessaire de clarifier les phénomènes inexpliqués que nous avons rencontrés.

Finalement, le travail relaté dans ce manuscrit est une synthèse de trois années de recherche. Il s'inscrit dans la continuité du travail qui a pu être réalisé précédemment et apporte de nombreux axes d'amélioration à tester pour un travail futur.

ANNEXE

I. Instrumentation

1. Solvants et réactifs

Les solvants ont été achetés chez Carlo Erba, VWR ou Sigma-Aldrich et utilisés tel quel. Les solvants secs ont été distillés dans des conditions standards (THF : Na / benzophénone, Et_2O : Na / benzophénone, CH_2Cl_2 : CaH_2, MeOH : Mg, CH_3CN : CaH_2).

Les réactifs ont été achetés chez TCI, Sigma-Aldrich, Acros ou Alpha-Aesar et utilisés tel quel.

2. Analyses

2.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires C, H, N ont été réalisées au service de microanalyse de l'ICSN (UPR 2301 CNRS) à Gif sur Yvette.

2.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés par Delphine Arquier et Tanya Inceoglu à l'ICMMO (URM 8182 CNRS / Université Paris-Sud), sur TSQ (Thermo Scientific. 2009) en ESI (Electrospray) haute résolution.

2.3. Electrochimie

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées à l'aide d'un montage à trois électrodes :

- une électrode de travail en carbone vitreux ;
- une électrode de référence au calomel saturé ;
- une contre-électrode en platine.

Le balayage linéaire en potentiel est réalisé par un potentiostat EG&G Princeton Applied Research, modèle 373A. Les solutions sont préparées à une concentration d'environ 10^{-3}M dans un solvant distillé et séché sur une colonne d'alumine sèche. Un sel de fond est ajouté (NBu_4PF_6 ou NBu_4ClO_4, 0,1 M) et les solutions sont dégazées par un barbotage d'argon pendant une dizaine de minutes.

2.4. Spectroscopie IR

Les spectres infrarouge ont été mesurés sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer de type Spectrum 100. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles de KBr contenant 1% de produit.

2.5. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN présentés dans le chapitre II ont été mesurés par Jérôme Berthet et Stéphanie Delbaere au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 2) sur un spectromètre Bruker AVANCE (500 MHz) équipé d'une sonde TXI. Les données ont été traitées par le logiciel Bruker Topsin 3.2. Le solvant Euriso-Top utilisé est le toluène-d_8 (CH_3 : 2,13 ppm, H_{Ar} : 7,02, 7,04, 7,13 ppm).

Les autres spectres RMN ont été obtenus sur des spectromètres Bruker AM 360 (360 MHz), DRX 300 (300 MHz) et DPX 250 (250 MHz). Le solvant deutéré est utilisé comme référence interne à température ambiante. Les solvants Euriso-Top utilisés sont le chloroforme ($CDCl_3$, 7,26 ppm), le méthanol-d_4 (CD_3OD, CH_3 : 3,31 ppm) ou l'acétonitrile-d_3 (CD_3CN, 1,94 ppm).

2.6. Spectroscopie RPE

Les spectres ont été enregistrés par Eric Rivière à l'ICMMO (UMR 8182 CNRS / Université Paris-Sud) sur un spectromètre Elexsys ESP 300E (Bruker) équipé d'un cryostat à flux d'hélium ou d'azote et d'un système de contrôle de température. Les spectres, mesurés en bande X (env. 9,38 GHz), ont été enregistrés à 100 K en solution gelée dans l'acétonitrile.

2.7. Spectroscopie RX

Les mesures cristallographiques ont été réalisées par Régis Guillot à l'ICMMO (UMR 8182 CNRS / Université Paris-Sud). Les monocristaux sont montés dans une huile inerte puis transférés dans la cellule du diffractomètre sous flux d'azote. Les données sont collectées à l'aide d'un diffractomètre Kappa X8 APPEX II Bruker avec une radiation Mo_{Ka} monochrome (λ = 0,71073 Å). La distance cristal-détecteur est fixée à 2 ou 4 cm. La température est maintenue à la température voulue par un cryostat avec une précision de ± 1 K.

3. Spectroscopie électronique

3.1. Irradiation des échantillons

Les échantillons ont été irradiés par plusieurs dispositifs. Lors des mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission UV-Visible, une lampe Oriel Hg(Xe) 200 W a été utilisée, équipée de filtres interférentiels (Semrock : 320 ± 20 nm, 340 ± 13 nm ; Andover Corporation : 313 ± 5 nm 405 ± 5 nm, 600 ± 40 nm, 650 ± 40 nm). Deux diodes laser à 405 nm et 635 nm ont également été mises à notre disposition.

Lors des expériences de photolyse continue réalisées en collaboration avec le PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan), l'irradiation a été effectuée par une lampe Hg(Xe) Hamamatsu « Ligthingcure » 200 W, équipée au besoin de filtres interférentiels (335 nm, 575 nm) et de filtres atténuateurs sur la gamme 200-800 nm (Melles Griot, DO 1, 2 ou 0,5).

Lors des expériences de RMN réalisées en collaboration avec le LASIR (UMR 8516 CNRS / Université de Lille 2), l'irradiation de l'échantillon a été effectuée à l'aide de deux sources lumineuses :

- A l'extérieur du spectromètre à partir d'une lampe Oriel Hg(Xe) à arc court haute pression 1 000 W équipée d'un filtre thermique (Schott SCFIKG1503 : 295<λ<800) et de filtres interférentiels (Oriel : 405 nm et 365 ± 5 nm). Le tube après irradiation lumineuse est transféré dans le spectromètre.
- Avec un laser Nd/YAG pulsé (pulse de 4-5ns à 10 Hz) à 355 nm. Le laser est couplé à une fibre optique de diamètre 910 μm pour transmettre la lumière à l'échantillon directement dans le spectromètre.

3.2. Spectroscopie UV-Visible stationnaire

a. Absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (185-3300 nm).

Le calcul des coefficients d'extinction molaire est effectué selon la loi de Beer Lambert dans son domaine de linéarité : $A(\lambda) = \varepsilon_\lambda lc$, $A(\lambda)$ étant l'absorbance à la longueur d'onde λ, ε_λ le coefficient d'extinction molaire correspondant, l le chemin optique (1 cm) et c la concentration. Un volume connu d'une solution de concentration connue (≈ 1 µM) est introduit dans une cuve en quartz de 1 cm et un premier spectre est enregistré. Quelques dilutions successives sont effectuées (4 ou 5), en retirant un volume donné de solution et en le remplaçant par un même volume de solution. Chaque dilution donne lieu à la mesure d'un nouveau spectre. Au final, l'absorbance à une longueur d'onde donnée est tracée en fonction de la concentration : les points sont alignés selon une droite passant par l'origine et de pente ε_λ.

Le calcul des coefficients d'extinction molaire des formes fermées pures est effectué de manière indirecte. Une solution de forme ouverte d'un photochrome dans un solvant deutéré est irradiée pendant 1 à 2h dans un tube RMN. L'enregistrement du spectre RMN permet de connaitre le ratio forme ouverte / forme fermée. La solution est ensuite diluée dans une cuve en quartz de 1 cm afin d'effectuer un premier spectre d'absorption, et la solution est irradiée dans le visible afin d'optenir un deuxième spectre, correspondant à une solution de forme ouverte pure dont la concentration peut être déterminée. Connaissant la concentration totale de la solution, le coefficient d'extinction molaire de la forme ouverte et le ratio forme ouverte / forme fermée de la solution, le coefficient d'extinction molaire de la forme fermée peut être calculé.

b. Emission

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Horiba Jobin Yvon de type Fluoromax-4 (185-850 nm), piloté à l'aide du logiciel FluorEssence. Les spectres d'émission I_{em} et d'excitation I_{exc} sont corrigés selon : $I_{em} = S.c/R$ et $I_{exc} = S/R.c$, avec S le signal brut collecté, c la fonction de correction compensant la différence de sensibilité

du détecteur selon l'énergie du photon reçu et R le signal de référence (une fraction de l'excitation prélevée à l'aide d'une lame semi-réfléchissante sur le trajet optique).

Le rendement quantique de fluorescence sont définis par :

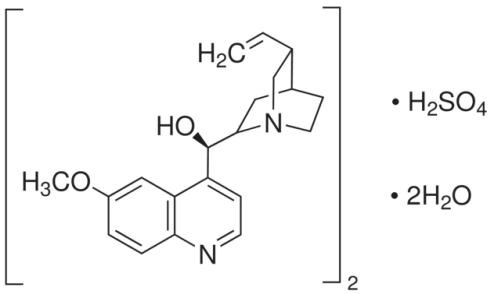
$$\Phi_f = \frac{nombre\ de\ photons\ émis}{nombre\ de\ photons\ absorbés}$$

En pratique, le rendement quantique est mesuré par comparaison du spectre d'émission avec celui d'un composé de référence, mesuré dans les mêmes conditions et de rendement quantique d'émission connu. Les solutions sont préparées dans le domaine de linéarité de l'émission par rapport à l'absorbance, c'est-à-dire à une absorbance inférieure à 0,1. La longueur d'onde d'émission est choisie soit au maximum d'absorption de la solution d'intérêt, soit telle que les absorbances de la solution d'intérêt et de la référence soient égales. Le rendement quantique est ensuite calculé :[225]

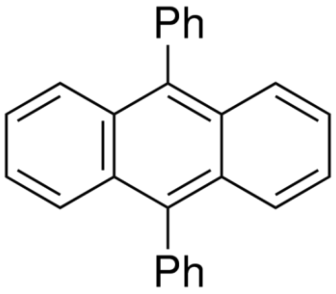
$$\Phi_f = \Phi_{ref} \frac{\int I}{\int I_{ref}} \frac{A_{ref}(\lambda_{exc})}{A(\lambda_{exc})} \left(\frac{n}{n_{ref}}\right)^2$$

Avec $\int I$ l'intégrale de l'intensité du signal en fonction de la longueur d'onde, $A(\lambda_{exc})$ l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation, n l'indice de réfraction du milieu. Les indices « ref » renvoient aux grandeurs de la référence.

Deux références ont pu être utilisées, le sulfate de quinine ($\Phi_{ref} = 0{,}546$) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,5 M) et le 9,10-diphénylantracène ($\Phi_{ref} = 0{,}9$) dans le cyclohexane (Figure 166).



sulfate de quinine dihydrate



9,10-diphénylantracène

Figure 166 : Structures des références à notre disposition au laboratoire pour la mesure du rendement quantique de fluorescence.

3.3. *Spectroscopie UV-Visible résolue en temps*

a. Temps de vie de fluorescence

Le temps de vie est la durée moyenne à laquelle un fluorophore reste à l'état excité, en général de quelques picosecondes à quelques centaines de nanosecondes. La technique de fluorimétrie impulsionnelle, fondée sur la méthode de comptage de photons uniques corrélés en temps, a été utilisée. Le montage expérimental, décrit Figure 167, est situé au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan) et a été utilisé dans le cadre d'une collaboration avec Rémi Métivier. Des informations supplémentaires sur le montage peuvent-être trouvées dans les annexes de la thèse de Jonathan Piard.[90]

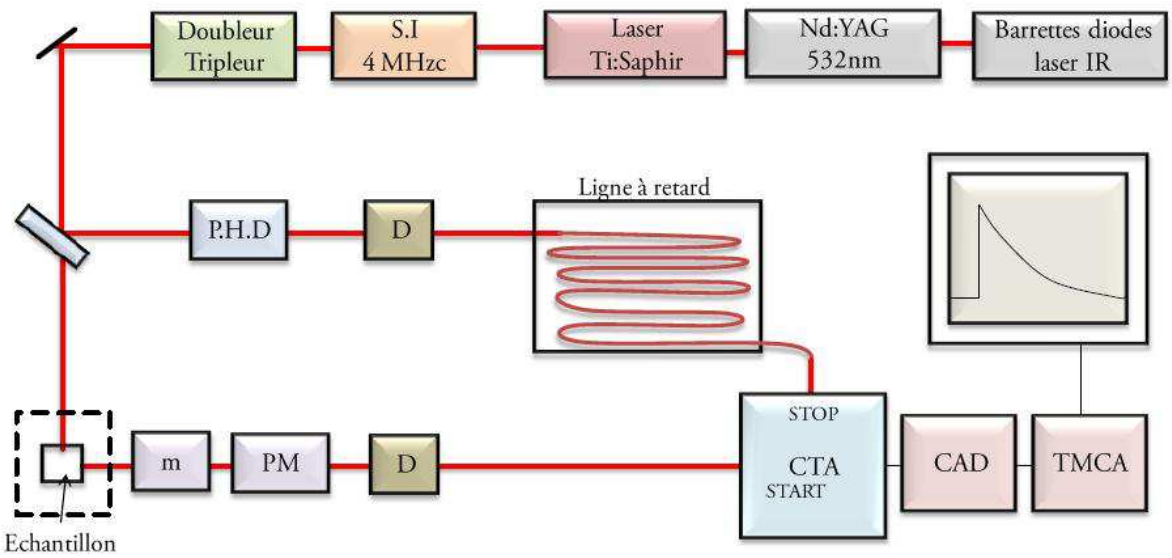


Figure 167 : Montage expérimental de fluorimétrie impulsionnelle. (Reproduit d'après la ref.[90])

CTA : convertisseur temps-amplitude, D : discriminateur, m : monochromateur, P.H.D : photodiode, PM : photomultiplicateur, S.I : sélecteur d'impulsions

La source est un laser accordable à modes bloqués comportant un barreau de Sa:Ti et pompé par un laser Nd^{3+}:YAG continu doublé à 532 nm (10 W, pompé par deux barrettes de diodes laser dans l'infrarouge). L'ensemble délivre des impulsions de 300 fs de largeur à mi-hauteur avec un taux de récurrence de 80 MHz dans un domaine de longueurs d'onde comprises entre 690 et 1000 nm. Le montage permet d'obtenir des impulsions à une fréquence de 4 MHz, dans des plages de longueurs d'onde d'excitation de 420 à 500 nm (doublage) et 280 à 330 nm (triplage).

La fluorescence est détectée à 90° à travers un monochromateur (Jobin-Yvon H10) équipé de fentes de 2,4 mm, ce qui correspond à une largeur spectrale de 196 nm centrée sur 520 nm pour **1*o*** et 420 nm pour **2*o***.

La courbe de déclin résultante fait apparaitre le nombre de photons détectés en fonction du temps. L'ajustement numérique s'effectue à l'aide du logiciel GLOBALS pour windows (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory of Fluorescence Dynamics), qui permet d'effectuer un ajustement avec jusqu'à quatre exponentielles, en tenant compte de la convolution par l'impulsion d'excitation. La valeur du χ^2, calculée par le logiciel, ainsi que la représentation graphique des résidus pondérés en fonction du temps permettent de rendre compte de la qualité de l'ajustement numérique. En pratique, l'ajustement est considéré comme bon pour $\chi^2 < 1,2$.

b. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde

Le montage expérimental, situé au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université Lille 1), a été utilisé lors d'une collaboration avec Michel Sliwa. Il permet de mesurer des déclins d'absorbance en fonction du temps sur des gammes de temps allant de quelques microsecondes à 1 s. Plus d'informations sur le montage sont disponibles dans le chapitre 5 de la thèse de Nicolas Mouton.[226]

L'échantillon est en solution (≈ 10^{-5}M) dans une cuve en quartz. L'excitation est réalisée par un laser Nd-YAG triplé (Continuum, Surelite II-10, 160 mJ), délivrant des impulsions de 5 ns à 355 nm, cadencées à 10 Hz. Ce laser permet de pomper un oscillateur paramétrique optique (ou OPO, Continuum, Panther EX OPO) qui génère des impulsions dans la plage de longueurs d'onde 250-1600 nm. La fréquence est ensuite abaissée à 0,5 Hz et le montage est optimisé pour délivrer une énergie de pompe de 1 mJ. Le faisceau sonde est une lumière blanche (UV-Visible) provenant d'une lampe au Xénon (OSRAM, XBO, 150 W/CR OFR). Le faisceau sonde et le laser d'excitation sont focalisés pour se recouvrir dans la cuve comportant l'échantillon, avec un angle de 90° entre eux. Durant toute la durée de l'expérience, l'échantillon est irradié en continu avec une lumière visible provenant d'une lampe Hg(Xe) (Hamamatsu) équipée d'un filtre, afin d'éviter l'accumulation de forme fermée dans la solution.

Le signal sonde est collecté par un monochromateur (Horiba Jobin-Yvon, iHR320, réseau 1 200 traits.mm^{-1}, résolution spectrale de 5 nm) couplé à un photomultiplicateur

(Hamamatsu, R1477-06, résolution temporelle de 2 ns) et un oscilloscope (LeCroy, 454, 500 MHz).

L'ensemble est piloté par un logiciel interfacé sous LabVIEW (National Instrument). Les données, sous la forme d'une série de déclins à différentes longueurs d'ondes, sont ensuite traitées avec le logiciel IGOR pour windows.

c. Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

Le montage, de type pompe / sonde est localisé au LASIR (UMR 8516 CNRS / Université Lille 1) et a été utilisé lors d'une collaboration avec Michel Sliwa. Toutes les informations concernant son utilisation sont disponibles dans le chapitre 5 de la thèse de Nicolas Mouton.[226]

3.4. Expérience de photolyse continue pour le calcul des rendements quantiques

Le rendement quantique de cyclisation et d'ouverture de cycle est définit comme le nombre de photon induisant la réaction photochimique sur le nombre de photons absorbés. Pour un système photochrome bimoléculaire A/B dont les deux formes A et B sont thermiquement stables dans les conditions de l'expérience, l'équation différentielle à résoudre est alors :

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -\frac{dc_B(t)}{dt} = \Phi_{B\to A} I_B^{abs}(\lambda_{irr}, t) - \Phi_{A\to B} I_A^{abs}(\lambda_{irr}, t)$$

Avec $c_i(t)$ la concentration de l'espèce i, t le temps, $\Phi_{A\to B}$ et $\Phi_{B\to A}$ les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture de cycle, respectivement et $I_i^{abs}(\lambda_{irr}, t)$ l'intensité absorbée par le composé i à la longueur d'onde d'excitation en fonction du temps.

Le montage expérimental, décrit Figure 168, est situé au PPSM (UMR 8531 CNRS / ENS de Cachan) et a été utilisé dans le cadre d'une collaboration avec Rémi Métivier. Des informations supplémentaires peuvent-être trouvées dans les annexes de la thèse de Jonathan Piard.[90] Le faisceau sonde est une lumière blanche (UV-Visible) provenant d'une lampe au Xénon (75 W) tandis que l'irradiation est réalisée à 90° par une lampe Hg/Xe équipée de filtres interférentiels. L'intensité du faisceau sonde après absorption par l'échantillon (photochrome en solution dans un cuve en quartz de 1 cm) est mesurée en fonction de la longueur d'onde par un capteur CCD. Les données envoyées à l'ordinateur

sont traitées par le logiciel Winspec pour windows. Un spectre est enregistré toutes les 0,1 s pendant une vingtaine de minutes (le temps que l'état photostationnaire soit atteint).

Les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture de cycle sont calculés à l'aide d'une macro (écrite par Rémi Métivier) sur le logiciel IGOR. Elle permet d'ajuster les courbes de déclins à une longueur d'onde d'observation donnée, à l'aide d'un certain nombre de paramètres connus et des rendements quantiques. Les paramètres à prendre en compte sont la concentration initiale en chaque espèce A et B et le volume de solution, les coefficients d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation et d'observation et la puissance d'irradiation à la longueur d'onde d'excitation. En pratique, la longueur d'onde d'observation est choisie dans la bande d'absorption de la forme fermée mais distincte de la longueur d'onde d'excitation.

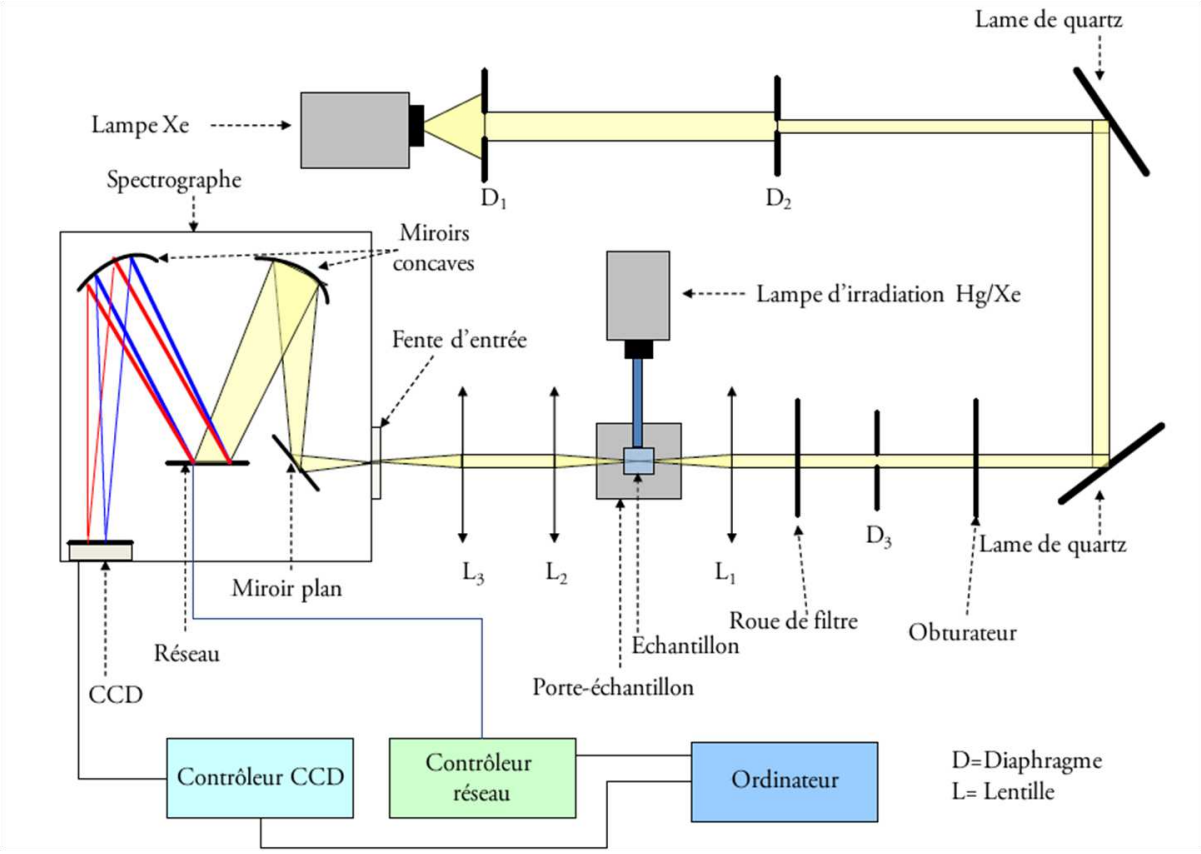
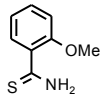


Figure 168 : Schéma du dispositif de photolyse continue. (Reproduit d'après la ref.[90])

II. Protocoles expérimentaux

1. Synthèse des composés intermédiaires



int1

C_8H_9NOS, 167,2 g.mol^{-1}

2-méthoxythiobenzamide (int1) :[163]

Une suspension de P_4S_{10} (8,5 g, 20 mmol) dans l'éthanol (30 mL) est agitée à 0°C jusqu'à l'obtention d'une solution limpide (environ 30 min à 45 min). Le 2-méthoxybenzonitrile (2,4 mL, 20 mmol) est ajouté et la solution est mise au reflux pour la nuit.

Après retour à température ambiante, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (1 mol.L^{-1}, 50 mL) et de l'acétate d'éthyle (50 mL) sont ajoutés puis le mélange est agité pendant 1h. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (3x20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (3x20 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

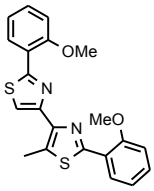
Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au chloroforme) pour obtenir **int1** (2,3 g, rendement de 70%) sous forme d'un solide jaune pâle.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 9,06 (s, 1H, NH_2), 8,64 (dd, J = 5,5 et 8,0 Hz, 1H, H_{ar}), 8,10 (s, 1H, NH_2), 7,47 (m, 1H, H_{ar}), 7,06 (m, 1H, H_{ar}), 6,96 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H_{ar}), 3,97 ppm (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) : δ = 199,4, 156,3, 136,4, 133,7, 125,1, 121,3, 111,6, 56,2 ppm.

Analyse élémentaire calculée (%) pour C_8H_9NOS : C 57,46, H 5,42, N 8,38; trouvée : C 56,95, H 5,43, N 8,16.



int2

$C_{21}H_{18}N_2O_2S_2$, 394,5 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-*o*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-2-*o*méthoxyphénylthiazole (int2) :

int1 (0,85 g, 5 mmol) et le 1,4-dibromo-2,3-dioxopentane (0,65 g, 2,5 mmol) sont chauffés au reflux dans le méthanol (30 mL) pour 5h.

Après retour à température ambiante, la suspension est filtrée, le résidu est rincé au méthanol puis séché sous vide.

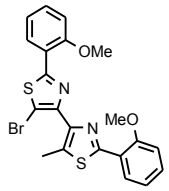
int2 (0,627 g, rendement de 63 %) est alors isolé sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,52 (d, J = 7,9 Hz, 2H, H_{Ar}), 8,04 (s, 1H, $H_{thiazole}$), 7,39 (m, 2H, H_{Ar}), 7,09 (m, 4H, H_{Ar}), 4,07 (s, 3H, OCH_3), 4,04 (s, 3H, OCH_3), 3,00 ppm (s, 3H, ArCH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) : δ = 156,7, 156,5, 130,6, 128,6, 128,5, 122,9, 122,5, 121,2, 118,0, 111,6, 55,8, 13,1 ppm.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{21}H_{18}N_2O_2S_2$: C 63,93, H 4,60, N 7,10 ; trouvée : C 63,92, H 4,72, N 7,13.



int3

$C_{21}H_{17}BrN_2O_2S_2$, 473,4 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-*o*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-5-bromo-2-*o*méthoxyphénylthiazole (int3) :

Après dissolution complète du dithiazole **int2** (0,5 g, 1,3 mmol) dans le DMF (40 mL) à 80°C, NBS (0,25 g, 1,4 mmol) est ajouté à la solution et le mélange est agité à 80°C pour la nuit.

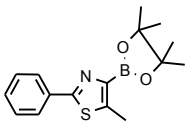
Après retour à température ambiante, de l'eau (40 mL) est ajoutée, faisant précipiter le produit désiré. La suspension est alors filtrée, le résidu est rincé à l'eau puis séché sous vide.

Le dithiazole bromé **int3** (0,575 g, rendement de 96 %) est alors isolé sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,52 (d, J = 7,5 Hz, 1H, H_{Ar}), 8,44 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,38 (m, 2H, H_{Ar}), 7,06 (m, 4H, H_{Ar}), 4,06 (s, 3H, OCH_3), 4,04 (s, 3H, OCH_3), 2,73 ppm (s, 3H, ArCH_3)

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{21}H_{17}BrN_2O_2S_2$. 0,2 H_2O : C 52,88, H 3,68, N 5,87 ; trouvée : C 52,91, H 3,70, N 5,95.



int4

$C_{16}H_{20}BNO_2S$, 301,2 g.mol^{-1}

4-pinacolboronate-5-méthyl-2-phénylthiazole (int4) :

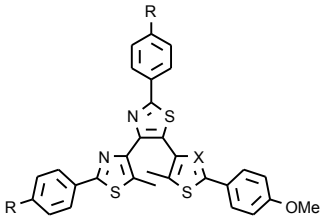
Dans un tube de schlenk, sous argon, le 4-bromo-5-méthyl-2-phénylthiazole (0,5 g, 2 mmol) est dissout dans l'éther diéthylique (25 mL) distillé préalablement dégazé puis la solution est refroidie à -78°C (bain acétone / carboglace). Après addition au goutte à goutte de n-BuLi (2,5 mol.L^{-1}, 0,87 mL, 2,17 mmol), la solution orangée est agitée pendant 2h à -78°C. Le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (0,48 mL, 2,36 mmol) est ensuite ajouté puis le mélange est agité pendant une nuit durant laquelle la température remonte progressivement de -78°C à température ambiante.

Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (1 mol.L^{-1}, 30 mL) et de l'éther diéthylique (15 mL) sont alors ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (2x15 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (30 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

L'ester boronique **int4** est alors isolé sous la forme d'un solide blanc (0,51 g, rendement de 86%).

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,94 (m, 2H, H_{Ar}), 7,37 (m, 3H, H_{Ar}), 2,73 (m, 3H, ArCH_3), 1,38 ppm (m, 12H, CH_3).



int5a X = N, R = H, $C_{30}H_{23}N_3OS_3$, 537,7 g.mol^{-1}

b X = CMe, R = CF_3, $C_{34}H_{24}F_6N_2OS_3$, 686,8 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-2-phénylthiazole (int5a) :

Le dithiazole **int8a** (0,98 g, 2,4 mmol), l'ester boronique **int15a** (0,87 g, 2,6 mmol), le fluorure de césium (0,90 g, 5,9 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,15 g, 0,13 mmol) sont mis sous argon. Du dioxane préalablement dégazé est ensuite ajouté puis le mélange est mis au reflux pour la nuit. Au delà 70°C, les réactifs se dissolvent pour donner une solution limpide, puis un précipité blanc apparait au cours de la réaction, correspondant vraisemblablement à des sels de bore.

Après retour à température ambiante, de l'eau (40 mL) et du chloroforme (50 mL) sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (3x20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées à l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane puis dichlorométhane / acétate d'éthyle (85/15)). Le composé **int5a** (1,08 g, rendement de 85%) est obtenu sous forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,09 (m, 2H, H_{Ar}), 7,89 (m, 2H, H_{Ar}), 7,83 (m, 2H, H_{Ar}), 7,49 (m, 3H, H_{Ar}), 7,37 (m, 3H, H_{Ar}), 6,97 (m, 2H, H_{Ar}), 3,88 (s, 3H, OCH_3), 2,52 (s, 3H, ArCH_3), 2,10 ppm (s, 3H, ArCH_3).

4-(5-méthyl-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole-4-yl)-5-(3,5-diméthyl-2-*p*méthoxyphénylthiophene-4-yl)-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole (int5b) :

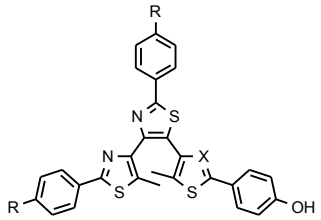
Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int5a**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le dithiazole **int8c** (0,40 g, 0,7 mmol) et l'ester boronique **int15b** (0,38 g, 1,1 mmol) qui sont mis à réagir avec le fluorure de césium (0,28 g, 1,8 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,03 g, 0,03 mmol).

Après retour à température ambiante, de l'eau (20 mL) et de l'acétate d'éthyle (40 mL) sont ajoutés et le mélange est agité. Un précipité beige se forme, 40 mL de chloroforme sont alors rajoutés pour le dissoudre. La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (120 mL, quantité nécessaire pour obtenir une bonne séparation des phases). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est dissout dans un minimum de dichlorométhane puis du méthanol est lentement ajouté. Après 24h à l'air libre, des cristaux apparaissent. Le dichlorométhane est alors fini d'être évaporé sous vide et le précipité obtenu est filtré. Après séchage sous vide, le composé **int5b** (0,42 g, rendement de 84%) est obtenu sous forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,16 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,76 (dd, J = 8,3 et 9,2 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,55 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,37 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,96 (d, J = 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,85 (s, 3H, OCH_3), 2,75 (s, 3H, ArCH_3), 2,25 (s, 3H, ArCH_3), 2,06 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int6a X = N, R = H, $C_{29}H_{21}N_3OS_3$, 523,7 g.mol^{-1}

b X = CMe, R = CF_3, $C_{33}H_{22}F_6N_2OS_3$, 672,7 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-*p*hydroxyphénylthiazole-4-yl)-2-phénylthiazole (int6a) :

Sous argon, le composé **int5a** (0,46 g, 0,9 mmol) est dissout dans le dichlorométhane (30 mL) distillé préalablement dégazé puis la solution est refroidie à -78°C (bain acétone / carboglace). Après addition au goutte à goutte de BBr_3 (1 mol.L^{-1}, 5,2 mL, 5,2 mmol), le mélange est agité pendant une nuit durant laquelle la température remonte progressivement de -78°C à température ambiante.

Après retour à température ambiante, de l'eau (35 mL) est ajoutée au mélange puis la phase aqueuse est neutralisée par ajout d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est ensuite reprécipité dans l'éthanol. Le composé **int6a** (0,25 g, rendement de 55%) est obtenu sous forme d'un solide blanc cassé.

Caractérisation :

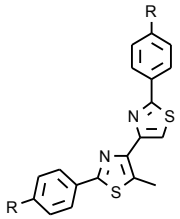
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,07 (m, 2H, H_{Ar}), 7,81 (m, 4H, H_{Ar}), 7,48 (m, 3H, H_{Ar}), 7,36 (m, 3H, H_{Ar}), 6,88 (m, 2H, H_{Ar}), 2,54 (s, 3H, ArCH_3), 2,11 ppm (s, 3H, ArCH_3).

4-(5-méthyl-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole-4-yl)-5-(3,5-diméthyl-2-*p*hydroxyphénylthiophène-4-yl)-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole (int6b) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int6a**, mis à part les éléments suivants. C'est le composé **int5b** (0,32 g, 0,5 mmol) qui est dissout dans le dichlorométhane. A la fin de la réaction, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (2/1 puis 1/0)). Le composé **int6b** (0,14 g, rendement de 43%) est obtenu sous forme d'un solide blanc rosé.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,15 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,76 (dd, J = 7,9 et 18,1 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,55 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,30 (d, J = 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,87 (d, J = 8,7 Hz, 2H, H_{Ar}), 2,71 (s, 3H, ArCH_3), 2,25 (s, 3H, ArCH_3), 2,05 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int7a R = H, $C_{19}H_{14}N_2S_2$, 334,7 g.mol^{-1}

b R = OMe, $C_{21}H_{18}N_2O_2S_2$, 394,5 g.mol^{-1}

c R = CF_3, $C_{21}H_{12}F_6N_2S_2$, 470,5 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-2-phénylthiazole (int7a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int2**, mis à part les éléments suivants. C'est le thiobenzamide qui est mis à réagir avec le 1,4-dibromo-2,3-dioxopentane. A la fin de la réaction, le composé **int7a** (rendement de 47%) est obtenu sous la forme d'un solide crème.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,03 (m, 5H, H_{Ar} et $H_{thiazole}$), 7,48 (m, 6H, H_{Ar}), 3,03 ppm (s, 3H, ArCH_3).

4-(5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-2-*p*méthoxyphénylthiazole (int7b) :

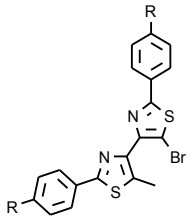
Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int2**, mis à part les éléments suivants. C'est le *p*méthoxythiobenzamide qui est mis à réagir avec le 1,4-dibromo-2,3-dioxopentane. A la fin de la réaction, le composé **int7b** (rendement de 58%) est obtenu sous la forme d'un solide beige.

4-(5-méthyl-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole-4-yl)-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole (int7c) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int2**, mis à part les éléments suivants. C'est le *p*trifluorométhylthiobenzamide (2,1 g, 10 mmol) qui est mis à réagir avec le 1,4-dibromo-2,3-dioxopentane (1,3 g, 5 mmol). A la fin de la réaction, le composé **int7c** (1,2 g, rendement de 53%) est obtenu sous la forme d'un solide crème.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,14 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 8,09 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 8,03 (s, 1H, $H_{thiazole}$), 7,71 (m, 4H, H_{Ar}), 3,00 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int8a R = H, $C_{19}H_{13}BrN_2S_2$, 549,3 g.mol^{-1}

b R = OMe, $C_{21}H_{17}BrN_2O_2S_2$, 473,4 g.mol^{-1}

c R = CF_3, $C_{21}H_{11}BrF_6N_2S_2$, 549,4 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-5-bromo-2-phénylthiazole (int8a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int7a** qui est mis à réagir avec NBS. A la fin de la réaction, le composé **int8a** (rendement de 94%) est obtenu sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,98 (m, 4H, H_{Ar}), 7,46 (m, 6H, H_{Ar}), 2,72 ppm (s, 3H, ArCH_3).

4-(5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-5-bromo-2-*p*méthoxyphénylthiazole (int8b) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int7b** qui est mis à réagir avec NBS. A la fin de la réaction, le composé **int8b** (rendement de 94%) est obtenu sous la forme d'un solide couleur sable.

Caractérisation :

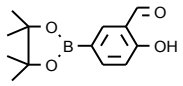
^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,88 (m, 4H, H_{Ar}), 6,95 (m, 4H, H_{Ar}), 3,87 (s, 3H, OCH_3), 3,86 (s, 3H, OCH_3), 2,66 ppm (s, 3H, ArCH_3).

4-(5-méthyl-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole-4-yl)-5-bromo-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole (int8c) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int7c** (1,1 g, 2,3 mmol) qui est mis à réagir avec NBS (0,5 g, 2,8 mmol). A la fin de la réaction, le composé **int8c** (1,3 g, rendement de 100%) est obtenu sous la forme d'un solide blanc.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,07 (m, 4H, H_{Ar}), 7,71 (m, 4H, H_{Ar}), 2,74 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int9

$C_{13}H_{17}BO_4$, 248,1 g.mol^{-1}

5-pinacolboronatesalicylaldéhyde (int9) :[197]

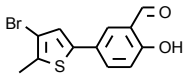
Dans un premier tube de schlenk, le bis(pinacolato)diboron (2 g, 7,8 mmol), le catalyseur Pd(dppf)Cl_2 (0,2 g, 0,2 mmol) et l'acétate de potassium (2 g, 20,4 mmol) sont mis sous argon et du dioxane (9 mL) préalablement dégazé y est ajouté. Ce schlenk est laissé 10 min sous agitation : les solides sont alors partiellement dissouts et le mélange est rouge-brun. Dans un second tube de schlenk, une solution, sous argon, de 5-bromosalicylaldéhyde (1,4 g, 7,1 mmol) est préparée dans 9 mL de dioxane préalablement dégazé. Le contenu du deuxième schlenk est ajouté au premier à l'aide d'une canule et le mélange est mis au reflux sous argon pour 4h30 : le mélange est alors noir.

Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide.

Le résidu est alors purifié par filtration sur gel de silice (élution au dichlorométhane). Le composé **int9** (1,49 g, rendement de 76%) est obtenu sous la forme d'un solide beige orangé.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,20 (s, 1H, O*H*), 9,88 (s, 1H, C*H*O), 8,01 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,91 (dd, *J* = 1,7 et 8,4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,94 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, H_{Ar}), 1,32 ppm (s, 12H, CH_3).



int10

$C_{12}H_9BrO_2S$, 297,2 g.mol^{-1}

5-(5-méthyl-4-bromo-3méthylphénylthiophène-2-yl)salicylaldéhyde (int10) :

Le 2,4-dibromo-5-méthylthiophène (0,68 g, 2,7 mmol), l'ester boronique **int9** (0,60 g, 2,4 mmol), le carbonate de potassium (0,20 g, 1,4 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,03 g, 0,03 mmol) sont mis sous argon. Du diméthoxyéthane (DME) (5 mL) et de l'eau (1,5 mL) préalablement dégazés sont ensuite ajoutés puis le mélange est mis au reflux pour la nuit.

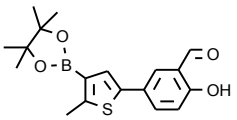
Après retour à température ambiante, de l'eau et du dichlorométhane sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au chloroforme / éther de pétrole (1/2)). Le composé **int10** (0,38 g, rendement de 53%) est obtenu sous forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,01 (s, 1H, O*H*), 9,93 (s, 1H, C*H*O), 7,66 (m, 2H, H_{Ar}), 7,03 (m, 2H, H_{Ar}), 2,42 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 294,9439 $[M-H]^-$.



int11

$C_{18}H_{21}BO_4S$, 344,2 g.mol^{-1}

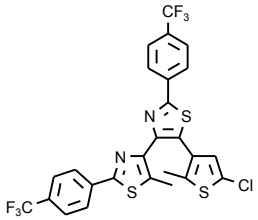
5-(5-méthyl-4-pinacolboronate-3méthylphénylthiophène-2-yl)salicylaldéhyde (int11) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int9**, mis à part les éléments suivants. C'est le composé **int10** (0,30 g, 1 mmol) qui est mis à réagir avec le bis(pinacolato)diboron (0,28 g, 1,1 mmol), le catalyseur Pd(dppf)Cl_2 (0,024 g, 0,03 mmol) et l'acétate de potassium (0,98 g, 3 mmol) et la réaction est laissée au reflux pour 48h.

Le résidu est filtré sur célite puis rincé au dichlorométhane. Après évaporation sous vide du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (1/2, 2/1 puis 1/0)). Le composé **int11** est alors isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 10,95 (s, 1H, O*H*), 9,90 (s, 1H, C*H*O), 7,72 (m, 2H, H_{Ar}), 7,35 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 6,98 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H, H_{Ar}), 2,70 (s, 3H, ArCH_3), 1,34 ppm (s, 12H, CH_3).



int12

$C_{26}H_{15}ClF_6N_2S_3$, 601,1 g.mol^{-1}

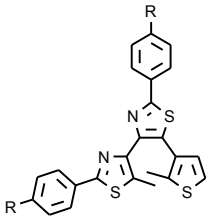
4-(5-méthyl-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-chlorothiophène-4-yl)-2-*p*trifluorométhylphénylthiazole (int12) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int5a-b**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le dithiazole **int8c** (0,40 g, 0,7 mmol) et l'ester boronique 2-chloro-4-pinacolboronate-5-méthylthiophène[195] (0,23 g, 0,9 mmol) qui sont mis à réagir avec le fluorure de césium (0,28 g, 1,8 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,03 g, 0,03 mmol).

Après l'extraction, le résidu marron clair est trituré avec de l'éther de pétrole puis filtré. Le composé **int12** (0,23 mg, rendement de 63%) est isolé sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,13 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,88 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,73 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,66 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,84 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 2,63 (s, 3H, ArCH_3), 2,20 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int13a R = H, $C_{24}H_{18}N_2S_3$, 430,6 g.mol^{-1}

b R = OMe, $C_{26}H_{22}N_2S_3$, 490,7 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-5-(2-méthyl-thiophène-3-yl)-2-phénylthiazole (int13a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int5a-b**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le dithiazole **int8a** et l'ester boronique 2-méthyl-3-pinacolboronate-thiophène[196] qui sont mis à réagir avec le fluorure de césium et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$.

Le composé **int13a** (rendement de 94%) est isolé sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,05 (m, 2H, H_{Ar}), 7,84 (m, 2H, H_{Ar}), 7,45 (m, 3H, H_{Ar}), 7,39 (m, 3H, H_{Ar}), 7,08 (d, J = 5,3 Hz, 1H, $H_{thiophène}$), 6,92 (d, J = 5,3 Hz, 1H, $H_{thiophène}$), 2,36 (s, 3H, ArCH_3), 2,29 ppm (s, 3H, ArCH_3).

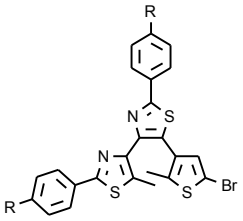
4-(5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-5-(2-méthyl-thiophène-3-yl)-2-*p*méthoxyphénylthiazole (int13b) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int5a-b**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le dithiazole **int8b** (0,23 g, 0,5 mmol) et l'ester boronique 2-méthyl-3-pinacolboronatethiophène (0,13 g, 0,6 mmol) qui sont mis à réagir avec le fluorure de césium (0,18 g, 1,2 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,02 g, 0,02 mmol).

Après l'extraction, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / acétate d'éthyle (1/0 puis 4/1)). Le composé **int13b** (0,25 mg, rendement de 100%) est isolé sous la forme d'un solide beige foncé, probablement dû à la présence de forme fermée dans le solide.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,97 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,76 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,06 (d, J = 5,3 Hz, 1H, $H_{thiophène}$), 7-6,88 (m, 5H, H_{Ar}), 3,87 (s, 3H, OCH_3), 3,85 (s, 3H, OCH_3), 2,28 (s, 3H, ArCH_3), 2,27 ppm (s, 3H, ArCH_3).



int14a R = H, $C_{24}H_{17}BrN_2S_3$, 509,5 g.mol^{-1}

b R = OMe, $C_{26}H_{21}BrN_2S_3$, 569,6 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-bromothiophène-4-yl)-2-phénylthiazole (int14a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int13a** qui est mis à réagir avec NBS. A la fin de la réaction, le composé **int14a** (rendement de 94%) est obtenu sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,03 (m, 2H, H_{Ar}), 7,80 (m, 2H, H_{Ar}), 7,46 (m, 3H, H_{Ar}), 7,40 (m, 3H, H_{Ar}), 6,98 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 2,56 (s, 3H, ArCH_3), 2,20 ppm (s, 3H, ArCH_3).

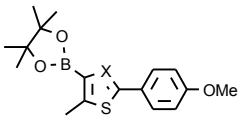
4-(5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-bromothiophène-4-yl)-2-*p*méthoxyphénylthiazole (int14a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int13b** (0,25 g, 0,5 mmol) qui est mis à réagir avec NBS (0,11 g, 0,6 mmol). A la fin de la réaction, le composé **int14b** (0,23 g, rendement de 79%) est obtenu sous la forme d'un solide couleur sable.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,95 (d, J = 8,5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,73 (d, J = 8,5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7-6,88 (m, 6H, H_{Ar}), 3,88 (s, 3H, OCH_3), 3,85 (s, 3H, OCH_3), 2,49 (s, 3H, ArCH_3), 2,18 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 568,9996 $[M+H]^+$, 590,9826 $[M+Na]^+$.



int15a X = N, $C_{17}H_{22}BNO_3S$, 331,2 g.mol^{-1}

b X = CMe, $C_{19}H_{25}BO_3S$, 344,3 g.mol^{-1}

4-pinacolboronate-5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole (int15a) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int4**, mis à part les éléments suivants. C'est le 4-bromo-5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiazole (2 g, 7 mmol) qui est mis à réagir avec la base n-BuLi (2,5 mol.L^{-1}, 3,7 mL, 9,3 mmol) et le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (2,2 mL, 10,6 mmol).

L'ester boronique **int15a** (2 g, rendement de 87%) est isolé sous la forme d'un solide blanc.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,89 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,90 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,84 (s, 3H, OCH_3), 2,71 (s, 3H, ArCH_3) 1,38 ppm (s, 12H, CH_3).

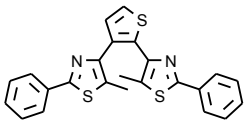
4-pinacolboronate-3,5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiophène (int15b) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int4**, mis à part les éléments suivants. C'est le 4-bromo-3,5-méthyl-2-*p*méthoxyphénylthiophène (0,37 g, 1,2 mmol) qui est mis à réagir avec la base n-BuLi (2,5 mol.L^{-1}, 0,54 mL, 1,4 mmol) et le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (0,30 mL, 1,5 mmol) dans le THF.

Après l'extraction avec de l'acétate d'éthyle, l'ester boronique **int15b** (0,40 g, rendement de 94%) est isolé sous la forme d'une huile jaune qui solidifie au frigo.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,32 (d, J = 8,5 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,92 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,83 (s, 3H, OCH_3), 2,65 (s, 3H, ArCH_3), 2,32 (s, 3H, ArCH_3), 1,33 ppm (m, 12H, CH_3).



int16

$C_{24}H_{18}N_2S_3$, 430,6 g.mol^{-1}

2,3-di(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)thiophène (int16) :

Dans un ballon de schlenk, une solution de 2,3-dibromothiophène (74 µL, 0,67 mmol) dans le THF (10 mL) est dégazée. Dans un petit tube de schlenk, une solution de carbonate de césium (0,65 g, 2,0 mmol) dans l'eau (1 mL) est dégazée. Dans un grand tube de schlenk, l'ester boronique **int4** (0,39 g, 1,0 mmol, produit pur à 77% massique) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,03 g, 0,03 mmol) sont mis sous argon puis 5 mL de la solution de 2,3-dibromothiophène (0,33 mmol) et 1 mL de la solution de carbonate de césium (2,0 mmol) sont ajoutés à l'aide d'une canule. Le grand tube de schlenk est alors porté au reflux sous argon pendant 4h30.

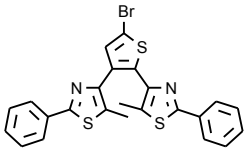
Après retour à température ambiante, de l'eau (10 mL) et de l'acétate d'éthyle (10 mL) sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (4/1 puis 1/0). Le composé **int16** (68 mg, rendement de 48%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,95-7,89 (m, 4H, H_{Ar}), 7,50-7,36 (m, 8H, H_{Ar}), 2,06 (s, 3H, ArCH_3), 2,00 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 431,0702 $[M+H]^+$, 453,0500 $[M+Na]^+$, 883,1162 $[2M+Na]^+$.



int17

$C_{24}H_{17}BrN_2S_3$, 509,5 g.mol^{-1}

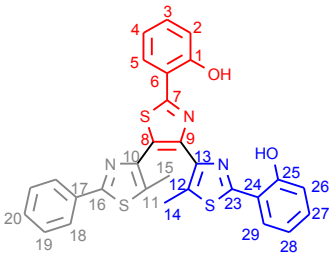
2-bromo-4,5-di(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)thiophène (int17) :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int3**, mis à part les éléments suivants. C'est le dithiazole **int16** (55 mg, 0,13 mmol) qui est mis à réagir avec NBS (27 mg, 0,15 mmol). A la fin de la réaction, le composé **int17** (47 mg, rendement de 71%) est obtenu sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,93-7,88 (m, 4H, H_{Ar}), 7,44-7,39 (m, 6H, H_{Ar}), 7,32 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 2,04 (s, 3H, ArCH_3), 1,97 ppm (s, 3H, ArCH_3).

2. Synthèse des photochromes étudiés



1*o*

$C_{29}H_{21}N_3O_2S_3$, 539,7 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-*o*hydroxyphénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-2-*o*hydroxyphénylthiazole (1*o*) :

Sous argon, le photochrome **2*o*** (0,20 g, 0,4 mmol) est dissout dans le dichlorométhane (20 mL) distillé préalablement dégazé puis la solution est refroidie à -78°C (bain acétone / carboglace). Après addition au goutte à goutte de BBr_3 (1 mol.L^{-1}, 3,5 mL, 3,5 mmol), le mélange est agité pendant une nuit durant laquelle la température remonte progressivement de -78°C à température ambiante.

Après retour à température ambiante, de l'eau (20 mL) est ajoutée au mélange puis la phase aqueuse est neutralisée par ajout d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (3x20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (3x20 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est ensuite dissout dans un mélange dichlorométhane / méthanol et laissé cristalliser suite à l'évaporation lente du dichlorométhane. Après filtration et séchage sous vide, le photochrome **1*o*** (0,073 g, rendement de 52%) est obtenu sous forme d'un solide beige.

Caractérisation :

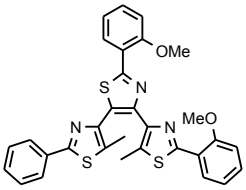
m.p. 198-200°C

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 12,15 (s, 1H, OH_1), 11,30 (s, 1H, OH_{25}), 7,90 (m, 2H, H_{18}), 7,68 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H_5), 7,51 (d, J = 8,4 Hz, 1H, H_{29}), 7,38 (m, 4H, H_{Ar}), 7,20 (m, 1H, H_{Ar}), 7,09 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,92 (m, 3H, H_{Ar}), 2,60 (s, 3H, H_{14}), 2,15 ppm (s, 3H, H_{15}).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) : δ = 168,5, 165,7, 165,6, 157,4, 157,2, 144,2, 143,3, 142,4, 133,5, 133,0, 132,3, 131,7, 131,2, 130,2, 129,0, 128,1, 127,6, 127,2, 126,7, 126,6, 119,8, 119,2, 118,0, 116,8, 116,7, 12,8, 12,4 ppm.

HRMS (ESI) : *m/z :* 540,0846 $[M+H]^+$, 562,0665 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{29}H_{21}N_3O_2S_3$. 0,4 CH_3OH : C 63,91, H 4,12, N 7,61 ; trouvée : C 63,90, H 4,19, N 7,72.



2*o*

$C_{31}H_{25}N_3O_2S_3$, 567,7 g.mol^{-1}

4-(5-méthyl-2-*o*méthoxyphénylthiazole-4-yl)-5-(5-méthyl-2-phénylthiazole-4-yl)-2-*o*méthoxyphénylthiazole (2*o*) :[160]

Le dithiazole **int3** (0,45 g, 1 mmol), l'ester boronique **int4** (0,36 g, 1,2 mmol), le fluorure de césium (0,38 g, 2,5 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (0,05 g, 0,04 mmol) sont mis sous argon. Du dioxane (40 mL) préalablement dégazé est ensuite ajouté puis le mélange est mis au reflux pour la nuit. Au delà 70°C, les réactifs se dissolvent pour donner une solution limpide, puis un précipité blanc apparait au cours de la réaction, correspondant vraisemblablement à des sels de bore.

Après retour à température ambiante, de l'eau (20 mL) et du chloroforme (20 mL) sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (3x20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (3x20 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

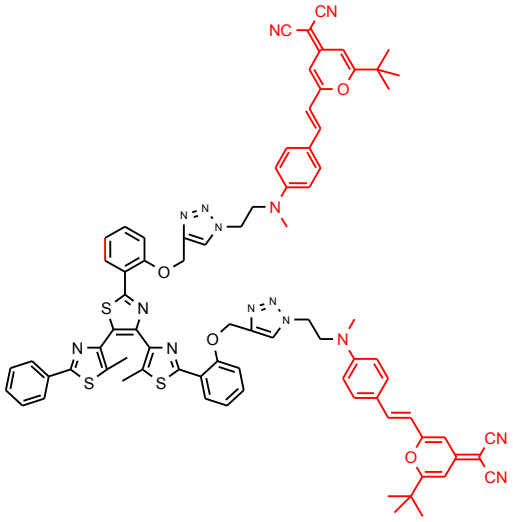
Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane). Le résidu est ensuite dissout dans un mélange dichlorométhane / méthanol et laissé cristalliser suite à l'évaporation lente du dichlorométhane. Après filtration et séchage sous vide, le photochrome **2*o*** (0,423 g, rendement de 78%) est obtenu sous forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,57 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8,12 (d, J = 7,6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,97 (m, 2H, H_{Ar}), 7,42 (m, 5H, H_{Ar}), 7,00 (m, 4H, H_{Ar}), 4,07 (s, 3H, OCH_3), 4,00 (s, 3H, OCH_3), 2,58 (s, 3H, ArCH_3), 2,06 ppm (s, 3H, ArCH_3).

^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$) : δ = 164,0, 161,3, 157,9, 156,8, 156,3, 146,9, 144,8, 134,0, 133,2, 132,2, 130,8, 130,2, 129,8, 129,0, 128,7, 128,6, 126,6, 122,8, 121,2, 121,1, 111,6, 111,4, 55,9, 55,7, 12,6, 12,5 ppm.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{31}H_{25}N_3O_2S_3$. 0,3 CH_3OH : C 65,11, H 4,57, N 7,28 ; trouvée : C 64,94, H 4,50, N 7,40.



3*o*

$C_{81}H_{73}N_{15}O_4S_3$, 1416,7 g.mol^{-1}

Triade 3*o* :

Dans un mélange dichlorométhane / eau (1/1) (5mL) sont ajoutés le photochrome **4*o*** (45 mg, 0,07 mmol), le fluorophore (DCM-N_3) (59 mg, 0,15 mmol), le sulfate de cuivre(II) (9 mg, 0,03 mmol), l'ascorbate de sodium (12 mg, 0,03 mmol) et le carbonate de potassium (22 mg, 0,19 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 jours.

La phase aqueuse est ensuite extraite avec du dichlorométhane puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

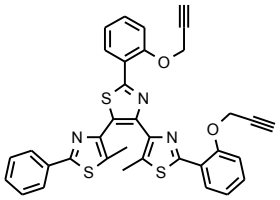
Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / acétate d'éthyle (1/1)). Le résidu est un solide visqueux orange qui est dissout dans un minimum de dichlorométhane auquel est ajouté du méthanol. La triade **3*o*** précipite suite à l'évaporation lente du dichlorométhane. Après filtration et séchage sous vide, la triade **3*o*** (64 mg, rendement de 62%) est obtenue sous forme d'un solide orange.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 8,48 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,92 (m, 2H, H_{Ar}), 7,77 (s, 1H, H_{Ar}), 7,51 (s, 1H, H_{Ar}), 7,40-7,19 (m, 10H, H_{Ar}), 7,10 (m, 2H, H_{Ar}), 6,80 (m, 2H, H_{Ar}), 6,51-6,35 (m, 8H, C*H*), 5,50 (s, 2H, OCH_2), 5,43 (s, 2H, OCH_2), 4,56 (m, 4H), 3,88 (m, 4H, NCH_2), 3,80 (m, 4H, NCH_2), 2,63 (s, 3H, NCH_3), 2,57 (s, 3H, ArCH_3), 2,54 (s, 3H, NCH_3), 2,10 (s, 3H, ArCH_3), 1,34 (s, 9H, CH_3), 1,32 ppm (s, 9H, CH_3).

HRMS (ESI) : *m/z :* 1438,4979 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{35}H_{25}N_3O_2S_3$: C 68,6, H 5,2, N 14,8 ; trouvée : C 65,79, H 5,16, N 13,99.



4*o*

$C_{35}H_{25}N_3O_2S_3$, 615,8 g.mol^{-1}

Photochrome 4*o* :

Le photochrome **1*o*** (0,10 g, 0,19 mmol) et le carbonate de césium (0,07 mg, 0,21 mmol) sont agités dans l'acétone (25 mL). Le bromure de propargyle (80% massique dans le toluène, 0,08 mL, 0,76 mmol) est ensuite ajouté et le mélange est mis au reflux pour la nuit.

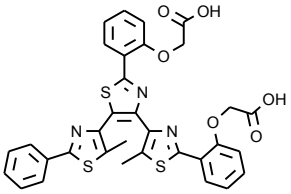
Après retour à température ambiante, le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé sous vide. Le résidu est une huile verte qui solidifie à l'air. Ce résidu est dissout dans un minimum de dichlorométhane puis la solution est irradiée dans le visible jusqu'à complète décoloration. De l'hexane (10 mL) est ajouté à la solution puis, après 20 min sous forte agitation, un précipité blanc apparaît. Après filtration et séchage sous vide, le photochrome **4*o*** (86 mg, rendement de 73%) est isolé sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, CD_3OD) : δ = 8,58 (m, 1H, H_{Ar}), 8,12 (s, 1H, H_{Ar}), 8,00 (m, 2H, H_{Ar}), 7,46-6,94 (m, 9H, H_{Ar}), 4,98 (s, 2H, CH_2), 4,91 (s, 2H, CH_2), 2,60 (m, 5H, ArCH_3 et CH), 2,09 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z :* 616,1184 $[M+H]^+$, 638,0990 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{35}H_{25}N_3O_2S_3$: C 68,26, H 4,09, N 6,82 ; trouvée : C 64,54, H 4,02, N 6,82.



5*o*

$C_{33}H_{25}N_3O_6S_3$, 655,8 g.mol^{-1}

Photochrome fonctionnalisé par des fonctions acides carboxyliques (5*o*) :

L'acide trifluoroacétique (2,5 mL) est ajouté à une solution de photochrome **6*o*** (0,12 g, 0,16 mmol) dans le dichlorométhane (7,5 mL) et le mélange et agité pendant 48h à température ambiante.

Après évaporation des solvants sous vide, le résidu est dissout dans un minimum de méthanol puis sont rajoutés du dichlorométhane (15 mL) et une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium (15mL). La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (20 mL) puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium (30 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide. Un film amorphe vert est obtenu.

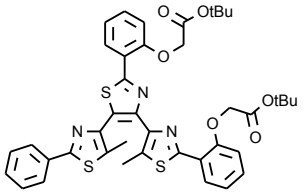
Le résidu est précipité en ajoutant un minimum d'éther diéthylique puis il est décoloré par irradiation à l'aide d'une lampe à filament. Après filtration et séchage sous vide, le photochrome **5*o*** (49 mg, rendement de 48%) est obtenu sous la forme d'un solide vert (présence de forme fermée).

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, CD_3OD) : δ = 8,50 (dd, *J* = 2,18 et 7,64 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,93 (m, 3H, H_{Ar}), 7,46 (m, 4H, H_{Ar}), 7,30 (m, 1H, H_{Ar}), 7,16 (m, 2H, H_{Ar}), 7,01 (d, *J* = 8,32 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,84 (m, 1H, H_{Ar}), 4,98 (s, 2H, CH_2), 4,87 (s, 2H, CH_2), 2,62 (s, 3H, CH_3), 2,15 ppm (s, 3H, CH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 268,5347 $[M-2CH_2COOH]^{2-}$, 596,0767 $[M-CH_2COOH]^-$, 654,0823 $[M-H]^-$, 676,0649 $[M-2H+Na]^-$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{33}H_{25}N_3O_6S_3$. 0,5 CH_2Cl_2 : C 57,63, H 3,75, N 6,02 ; trouvée : C 57,88, H 3,96, N 5,68.



6*o*

$C_{41}H_{41}N_3O_6S_3$, 768,0 g.mol^{-1}

Photochrome fonctionnalisé par des fonctions ester (6*o*) :

Le carbonate de potassium (285 mg, 2,06 mmol) est ajouté à une solution de photochrome **1*o*** (93 mg, 0,17 mmol) dans l'acétone (15 mL). A cette suspension beige est ajouté le bromoacétate de terbutyle (0,13 mL, 0,88 mmol) puis le mélange est porté à reflux pendant 5h.

Après retour à température ambiante, le mélange est filtré puis le filtrat est évaporé sous vide. Le résidu est dissout dans un minimum de dichlorométhane et la solution est rincée avec de l'eau puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

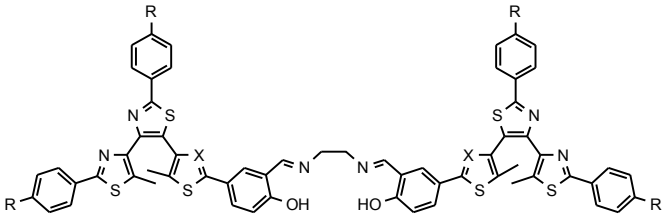
Le photochrome **6*o*** (93 mg, rendement de 70%) est obtenu sous la forme d'un solide beige.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,59 (dd, J = 2,5 Hz et 8,0 Hz, 1H, H_{Ar}), 8,14 (dd, J = 1,7 Hz et 7,9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,96 (m, 2H, H_{Ar}), 7,41 (m, 4H, H_{Ar}), 7,26 (m, 1H, H_{Ar}), 7,15 (m, 1H, H_{Ar}), 6,94-6,82 (m, 3H, H_{Ar}), 4,77 (s, 2H, CH_2), 4,69 (s, 2H, CH_2), 2,59 (s, 3H, CH_3), 2,07 (s, 3H, CH_3), 1,49 (s, 9H, COOtBu), 1,48 ppm (s, 9H, COOtBu).

HRMS (ESI) : *m/z* : 768,2236 $[M+H]^+$, 790,2053 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{41}H_{41}N_3O_6S_3$: C 64,12, H 5,38, N 5,47 ; trouvée : C 64,15, H 5,55, N 5,28.



7a X = CH, R = H, $C_{64}H_{48}N_6O_2S_6$, 1125,5 g.mol^{-1}

b X = CH, R = OMe

c X = CH, R = CF_3, $C_{68}H_{44}F_{12}N_6O_2S_6$, 1397,5 g.mol^{-1}

d X = N, R = H, $C_{62}H_{46}N_8O_2S_6$, 1127,5 g.mol^{-1}

e X = CMe, R = CF_3

Ligand 7a :

Une solution d'éthylènediamine (60 µL) dans le méthanol (10 mL) est préparée. Le photochrome « salicylaldéhyde » **9a** (0,10 g, 0,18 mmol) est ensuite dissout dans un mélange méthanol / dichlorométhane (1/1) (10 mL) et 0,5 mL de la solution d'éthylènediamine y sont ajoutés. La solution devient instantanément jaune. Elle est mise au reflux pour 2h.

Après retour à température ambiante, le précipité formé est filtré puis séché sous vide. Le ligand **7a** (0,91 g, rendement de 89%) est isolé sous la forme d'un solide jaune pâle.

Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,30 (s, 2H, C*H*N), 8,04 (m, 4H, H_{Ar}), 7,82 (m, 4H, H_{Ar}), 7,46 (m, 8H, H_{Ar}), 7,34 (m, 8H, H_{Ar}), 7,07 (s, 2H, $H_{thiophène}$), 6,94 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,96 (s, 4H, CH_2), 2,46 (s, 6H, ArCH_3), 2,25 ppm (s, 6H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 1125,2228 $[M+H]^+$, 1147,2048 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{64}H_{48}N_6O_2S_6$: C 68,30 H 4,30, N 7,47 ; trouvée : C 68,78, H 4,54, N 7,38.

Ligand 7c :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **7a**, mis à part les éléments suivants. C'est le photochrome « salicylaldéhyde » **9c** (0,80 g, 0,12 mmol) qui est mis à réagir avec un équivalent d'éthylènediamine.

Le ligand **7c** (0,65 g, rendement de 78%) est isolé sous la forme d'un solide jaune pâle.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,34 (s, 2H, C*H*N), 8,14 (d, J = 8,0 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,89 (d, J = 8,0 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,73 (d, J = 8,1 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,58 (d, J = 8,2 Hz, 4H, H_{Ar}), 7,45 (dd, J = 2,3 et 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,36 (d, J = 2,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,05 (s, 2H, $H_{thiophène}$), 6,94 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,96 (s, 4H, CH_2), 2,55 (s, 6H, ArCH_3), 2,25 ppm (s, 6H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 1419,1434 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{68}H_{44}F_{12}N_6O_2S_6$: C 58,44, H 3,17, N 6,01 ; trouvée : C 58,75, H 3,52, N 5,88.

Ligand 7d :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **7a**, mis à part les éléments suivants. C'est le photochrome « salicylaldéhyde » **9d** (0,10 g, 0,18 mmol) qui est mis à réagir avec un équivalent d'éthylènediamine.

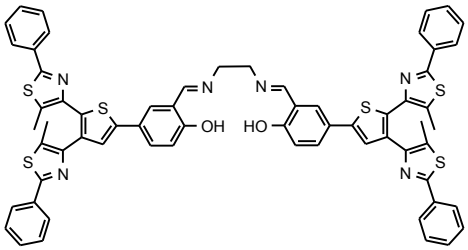
Le ligand **7d** (0,80 g, rendement de 79%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,40 (s, 2H, C*H*N), 8,06 (m, 4H, H_{Ar}), 7,89 (d, J = 2,5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,81 (m, 6H, H_{Ar}), 7,47 (m, 6H, H_{Ar}), 7,34 (m, 6H, H_{Ar}), 7,00 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,97 (s, 4H, CH_2), 2,49 (s, 6H, ArCH_3), 2,10 ppm (s, 6H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 1127,2142 $[M+H]^+$, 1149,1958 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{62}H_{46}N_8O_2S_6$: C 66,05 H 4,11, N 9,94 ; trouvée : C 66,38, H 4,29, N 9,83.



8

$C_{64}H_{48}N_6O_2S_6$, 1125,5 g.mol^{-1}

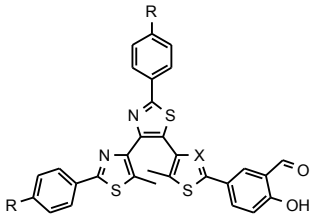
Ligand 8 :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **7a**, mis à part les éléments suivants. C'est le photochrome « salicylaldéhyde » **10** (29 mg, 53 µmol) qui est mis à réagir avec un équivalent d'éthylènediamine.

Le ligand **8** (9 mg, rendement de 15%) est isolé sous la forme d'un solide orange.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8,44 (s, 2H, H_{Ar}), 7,96-7,91 (m, 8H, H_{Ar}), 7,41 (m, 12H, H_{Ar}), 7,02 (d, J = 8,4 Hz, 2H, H_{Ar}), 4,01 (s, 4H, CH_2), 2,05 (s, 6H, ArCH_3), 2,01 ppm (s, 6H, ArCH_3).



9a X = CH, R = H, $C_{31}H_{22}N_2O_2S_3$, 550,7 g.mol^{-1}

b X = CH, R = OMe, $C_{33}H_{26}N_2O_4S_3$, 610,8 g.mol^{-1}

c X = CH, R = CF_3, $C_{33}H_{20}F_6N_2O_2S_3$, 686,7 g.mol^{-1}

d X = N, R = H, $C_{30}H_{21}N_3O_2S_3$, 551,7 g.mol^{-1}

e X = CMe, R = CF_3 , $C_{34}H_{22}F_6N_2O_2S_3$, 700,7 g.mol^{-1}

Photochrome « salicylaldéhyde » 9a :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int10**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le composé **int14a** (0,26 g, 0,5 mmol) et l'ester boronique **int9** (0,13 g, 0,5 mmol) qui sont mis à réagir avec le carbonate de potassium (41 mg, 0,3 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (7 mg, 6 µmol).

Après l'extraction, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (2/1 puis 1/0). Le photochrome « salicylaldéhyde » **9a** (0,16 g, rendement de 58%) est isolé sous la forme d'un solide jaune rosé (présence de l'isomère inconnu, chapitre III).

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 10,99 (s, 1H, O*H*), 9,81 (s, 1H, C*H*O), 8,04 (m, 2H, H_{Ar}), 7,92 (m, 2H, H_{Ar}), 7,64 (m, 2H, H_{Ar}), 7,46 (m, 3H, H_{Ar}), 7,32 (m, 3H, H_{Ar}), 7,16 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 6,97 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, H_{Ar}), 2,53 (s, 3H, ArCH_3), 2,29 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 551,0891 $[M+H]^+$, 573,0722 $[M+Na]^+$, 1123,1918 $[2M+Na]^+$.

Photochrome « salicylaldéhyde » 9b :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int10**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le composé **int14b** (0,10 g, 0,18 mmol) et l'ester boronique **int9** (0,05 g, 0,21 mmol) qui sont mis à réagir avec le carbonate de potassium (15 mg, 0,11 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (8 mg, 7 µmol).

Après l'extraction, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / acétate d'éthyle (1/0 puis 9/1). Le photochrome « salicylaldéhyde » **9b** (65 mg, rendement de 59%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 10,96 (s, 1H, O*H*), 9,84 (s, 1H, C*H*O), 7,98 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,74 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,66 (m, 2H, H_{Ar}), 7,13 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 6,98 (m, 3H, H_{Ar}), 6,84 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, H_{Ar}), 3,88 (s, 3H, OCH_3), 3,82 (s, 3H, OCH_3), 2,47 (s, 3H, ArCH_3), 2,30 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 611,1136 $[M+H]^+$, 633,0966 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{33}H_{26}N_2O_4S_3$: C 64,89 H 4,29, N 4,59 ; trouvée : C 64,52, H 4,51, N 4,43.

Photochrome « salicylaldéhyde » 9c :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int10**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le dithiazole **int8c** (0,19 g, 0,34 mmol) et l'ester boronique **int11** (0,14 g, 0,41 mmol) qui sont mis à réagir avec le carbonate de potassium (28 mg, 0,2 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (8 mg, 7 µmol).

Après l'extraction, le résidu noir est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (2/1 puis 1/0). Le photochrome « salicylaldéhyde » **9c** (0,14 g, rendement de 61%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,00 (s, 1H, O*H*), 9,89 (s, 1H, C*H*O), 8,15 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,88 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,74 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,67 (m, 2H, H_{Ar}), 7,58 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,14 (s, 1H, $H_{thiophène}$), 7,01 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H, H_{Ar}), 2,59 (s, 3H, ArCH_3), 2,28 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 685,0514 $[M-H]^-$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{33}H_{20}F_6N_2O_2S_3$: C 57,72 H 2,94, N 4,08 ; trouvée : C 60,19, H 4,14, N 3,40.

Photochrome « salicylaldéhyde » 9d :

L'hexaméthylènetétramine (HMTA) (0,40 g, 2,9 mmol) est dissout dans l'acide trifluoroacétique (TFA) (4 mL). Après 20 min d'agitation, le composé **int6a** (0,19 g, 0,36 mmol) est ajouté et le mélange est mis au reflux sous argon pendant 48h. Après retour à température ambiante, une solution d'acide sulfurique à 30% (4 mL) est ajoutée et le mélange est à nouveau mis au reflux 30 min supplémentaires.

Après retour à température ambiante, le produit précipite après l'ajout de 25 mL d'eau. A froid (0°C), le pH du mélange est neutralisé par addition de pastilles de soude. Le précipité est filtré puis séché sous vide.

Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / acétate d'éthyle (de 95/5 à 50/50). Le photochrome « salicylaldéhyde » **9d** (90 mg, rendement de 45%) est isolé sous la forme d'un produit jaune pâle.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,21 (s, 1H, O*H*), 9,95 (s, 1H, C*H*O), 8,26 (m, 2H, H_{Ar}), 8,08 (m, 3H, H_{Ar}), 7,80 (m, 2H, H_{Ar}), 7,49 (m, 3H, H_{Ar}), 7,36 (m, 3H, H_{Ar}), 7,08 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, H_{Ar}), 2,64 (s, 3H, ArCH_3), 2,22 ppm (s, 3H, ArCH_3).

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{30}H_{21}N_3O_2S_3$: C 65,31, H 3,84, N 7,62 ; trouvée : C 65,04, H 4,07, N 7,49.

Photochrome « salicylaldéhyde » 9e :

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **9d**, mis à part les éléments suivants. C'est le composé **int6b** (0,10 g, 0,15 mmol) qui est mis à réagir avec le HMTA (0,15 g, 1,07 mmol) dans le TFA (2 mL)

Après 24h de réaction, de l'eau et de l'acétate d'éthyle sont ajoutés à la solution. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle puis les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et filtration, la phase organique est évaporée sous vide.

Le résidu est une pâte gluante. Il est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (4/1). Le photochrome « salicylaldéhyde » **9e** (60 mg, rendement de 58%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

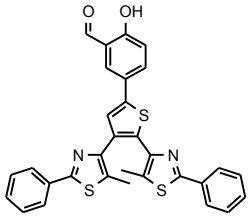
Caractérisation :

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,05 (s, 1H, O*H*), 9,89 (s, 1H, C*H*O), 8,17 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,76 (m, 4H, H_{Ar}), 7,60 (m, 2H, H_{Ar}), 7,54 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H, H_{Ar}), 2,80 (s, 3H, ArCH_3), 2,30 (s, 3H, ArCH_3), 2,05 ppm (s, 3H, ArCH_3).

^{13}C NMR (90 MHz, $CDCl_3$) : δ = 196,5, 165,0, 161,2, 161,0, 148,8, 146,3, 137,9, 137,3, 137,1, 136,9, 134,4, 134,4, 134,0, 132,4, 132,1, 131,8, 131,5, 131,2 130,8, 130,7, 127,0, 126,8, 126,5, 126,3, 126,2, 126,0, 125,9, 120,8, 118,3, 29,9, 14,8, 14,5, 13,4ppm.

HRMS (ESI) : *m/z* : 701,0836 $[M+H]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{34}H_{22}F_6N_2O_2S_3$: C 58,28, H 3,16, N 4,00 ; trouvée : C 60,83, H 4,30, N 3,59.



10

$C_{31}H_{22}N_2O_2S_3$, 550,7 g.mol^{-1}

Le mode opératoire est similaire à celui de la synthèse de **int10**, mis à part les éléments suivants. Ce sont le composé **int17** (0,11 g, 0,21 mmol) et l'ester boronique **int9** (63 mg, 0,25 mmol) qui sont mis à réagir avec le carbonate de potassium (87 mg, 0,63 mmol) et le catalyseur au palladium $Pd(PPh_3)_4$ (10 mg, 9 µmol).

Après l'extraction, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution au dichlorométhane / éther de pétrole (de 1/1 à 1/0) puis le produit restant est récupérer en ajoutant un pourcentage croissant d'acétate d'éthyle. Le photochrome « salicylaldéhyde » **10** (57 mg, rendement de 49%) est isolé sous la forme d'un solide vert (présence de forme fermée).

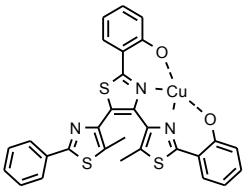
Caractérisation :

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : δ = 11,05 (s, 1H, O*H*), 9,96 (s, 1H, C*H*O), 7,99-7,90 (m, 4H, H_{Ar}), 7,89-7,84 (m, 2H, H_{Ar}), 7,51 (s, 1H, H_{Ar}), 7,46-7,42 (m, 6H, H_{Ar}), 7,08-7,04 (m, 1H, H_{Ar}), 2,06 (s, 3H, ArCH_3), 2,02 ppm (s, 3H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 551,0893 $[M+H]^+$, 573,0708 $[M+Na]^+$, 1123,1542 $[2M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{31}H_{22}N_2O_2S_3$: C 67,61, H 4,03, N 5,09 ; trouvée : C 66,49, H 4,68, N 4,45.

3. Synthèse des complexes



cplx1

$C_{29}H_{19}CuN_3O_2S_3$, 601,2 g.mol^{-1}

Complexe de Cu(II) (cplx1) :

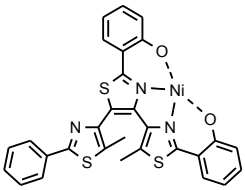
Le photochrome **1*o*** (30 mg, 0,06 mmol) et le sel d'acétate de cuivre monohydrate (11 mg, 0,06 mmol) sont portés à reflux du méthanol (10 mL) pour la nuit.

Après retour à température ambiante, le précipité est filtré et rincé par du méthanol. Il est ensuite dissout dans un mélange dichlorométhane / méthanol et laissé cristalliser suite à l'évaporation lente du dichlorométhane. Après filtration et séchage sous vide, le complexe **cplx1** (23 mg, rendement de 64%) est obtenu sous forme d'un solide vert.

Caractérisation :

MS (ESI) : *m/z* : 623,07 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{29}H_{19}CuN_3O_2S_3.1\ H_2O$: C 56,25, H 3,42, N 6,79 ; trouvée : C 56,36, H 3,41, N 6,75.



cplx2

$C_{29}H_{19}N_3NiO_2S_3$, 596,4 g.mol^{-1}

Complexe de Ni(II) (cplx2) :

Le photochrome **1*o*** (30 mg, 0,06 mmol) et le sel d'acétate de nickel tétrahydrate (15 mg, 0,06 mmol) sont portés à reflux du méthanol (10 mL) pour la nuit.

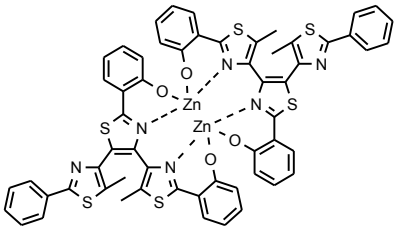
Après retour à température ambiante, le précipité est filtré et rincé par du méthanol. Il est ensuite dissout dans un mélange dichlorométhane / méthanol et laissé cristalliser suite à l'évaporation lente du dichlorométhane. Après filtration et séchage sous vide, le complexe **cplx2** (20 mg, rendement de 60%) est obtenu sous forme d'un solide orange.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,92 (m, 2H, H_{Ar}), 7,47 (m, 3H, H_{Ar}), 7,32 (dd, J = 1,72 et 7,94 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,22-7,13 (m, 4H, H_{Ar}), 6,60-6,54 (m, 2H, H_{Ar}), 2,74 (s, 2H, ArCH_3), 1,88 ppm (s, 2H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 596,0058 $[M+H]^+$, 617,9879 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{29}H_{19}N_3NiO_2S_3$: C 58,41, H 3,21, N 7,05 ; trouvée : C 57,37, H 3,28, N 6,84.



cplx3

$C_{58}H_{38}N_6O_4S_6Zn_2$, 1206,1 g.mol^{-1}

Complexe de Zn(II) (cplx3) :

Le photochrome **1*o*** (30 mg, 0,06 mmol) est dissout dans un minimum de dichlorométhane puis du méthanol (10 mL) est rajouté. Une solution de sel d'acétate de zinc dihydrate dans le méthanol est préparée (0,06 mol.L^{-1}) et 1mL de cette solution est ajoutée au photochrome (0,06 mmol). Le mélange est porté à reflux pour 3h.

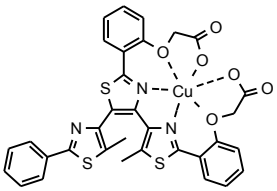
Après retour à température ambiante, le précipité est filtré et rincé par du méthanol. Le complexe **cplx3** (12 mg, rendement de 36%) est obtenu sous forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

^{1}H NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7,86 (m, 4H, H_{Ar}), 7,42 (m, 6H, H_{Ar}), 7,21-6,95 (m, 8H, H_{Ar}), 6,64-6,46 (m, 8H, H_{Ar}), 2,35 (s, 6H, ArCH_3), 2,04 ppm (m, 6H, ArCH_3).

HRMS (ESI) : *m/z* : 1228,9741 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{58}H_{38}N_6O_4S_6Zn_2$.1,75 H_2O : C 56,29, H 3,38, N 6,79 ; trouvée : C 56,56, H 3,30, N 6,49.



cplx4

(structure supposée)

$C_{33}H_{23}CuN_3O_6S_3$, 717,3 g.mol^{-1}

Complexe de Cu(II) (cplx4) :

Avec de l'acétate de cuivre(II) monohydrate :

Dans le méthanol (20 mL) sont ajoutés le photochrome **5*o*** (62 mg, 95 µmol) et l'acétate de cuivre(II) monohydrate (19 mg, 95 µmol). Le mélange est mis au reflux pendant 6h.

Après retour à température ambiante, le précipité et filtré puis séché sous vide. Le complexe **cplx4** (10 mg, 15%) est isolé sous la forme d'un solide vert pomme.

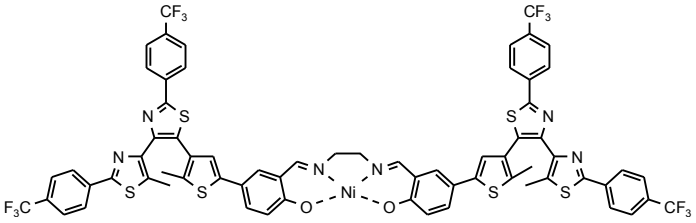
Caractérisation :

HRMS (ESI) : *m/z* : 739,9950 $[M+Na]^+$.

Avec du nitrate de cuivre(II) trihydrate :

Une solution de photochrome **5*o*** (49 mg, 75 µmol) dans le méthanol (5 mL) et une solution de nitrate de cuivre(II) trihydrate (18 mg, 75 µmol) sont mélangées. Le mélange est mis au reflux pendant 4h.

Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dissout dans un minimum de dichlorométhane et de l'acétonitrile est ajouté. Le produit précipite lors de l'évaporation lente du dichlorométhane pendant 48h. Après filtration puis séchage sous vide, le complexe **cplx4** (22 mg, 41%) est isolé sous la forme d'un solide vert.



cplx5

$C_{68}H_{42}F_{12}N_6NiO_2S_6$, 1454,2 g.mol^{-1}

Complexe de Ni(II) (cplx5) :

Une solution d'acétate de nickel(II) tétrahydrate (36 mg, 0,14 mmol) est préparée dans le méthanol (10 mL). Dans le dichlorométhane (5 mL, le ligand **7c** (20 mg, 14µmol) est suspendu. Après quelques minutes d'agitation, 1 mL de la solution d'acétate de nickel(II) est ajoutée et le mélange est porté au reflux pour la nuit.

Après retour à température ambiante, le précipité est filtré, rincé au méthanol et séché sous vide. Le complexe **cplx5** (21 mg, rendement de 100%) est isolé sous la forme d'un solide jaune.

Caractérisation :

HRMS (ESI) : *m/z* : 1452,0777 $[M+H]^+$, 1475,0672 $[M+Na]^+$.

Analyse élémentaire calculée (%) pour $C_{68}H_{42}F_{12}N_6NiO_2S_6$: C 56,17, H 2,91, N 5,78 ; trouvée : C 55,34, H 3,11, N 5,49.

III. Calculs quantiques

Tableau 27 : Tableau récapitulatif des données structurales issues des calculs quantiques sur le ligand 1. p : conformation parallèle, a-p : conformation antiparallèle.

	ζ1 (°)	ζ2 (°)	d(C-C) (Å)	ζ(N-N-O-O) (Å)	Energie (eV)
1*o* (p) calc.	-49	134	4.44	27.3	-71470,47
1*o* (a-p) calc.	47	50	3.7	22.5	-71470,47
1*f* calc.	7	7	1.54	-0.4	-71469,67

$\Delta(E_{\mathbf{1f}}-E_{\mathbf{1o}(a\text{-}p)}) = 0{,}8$ eV = 18 kcal.mol^{-1}

$\Delta(E_{\mathbf{1o}(p)}-E_{\mathbf{1o}(a\text{-}p)}) = 0{,}003$ eV = 0,06 kcal.mol^{-1}

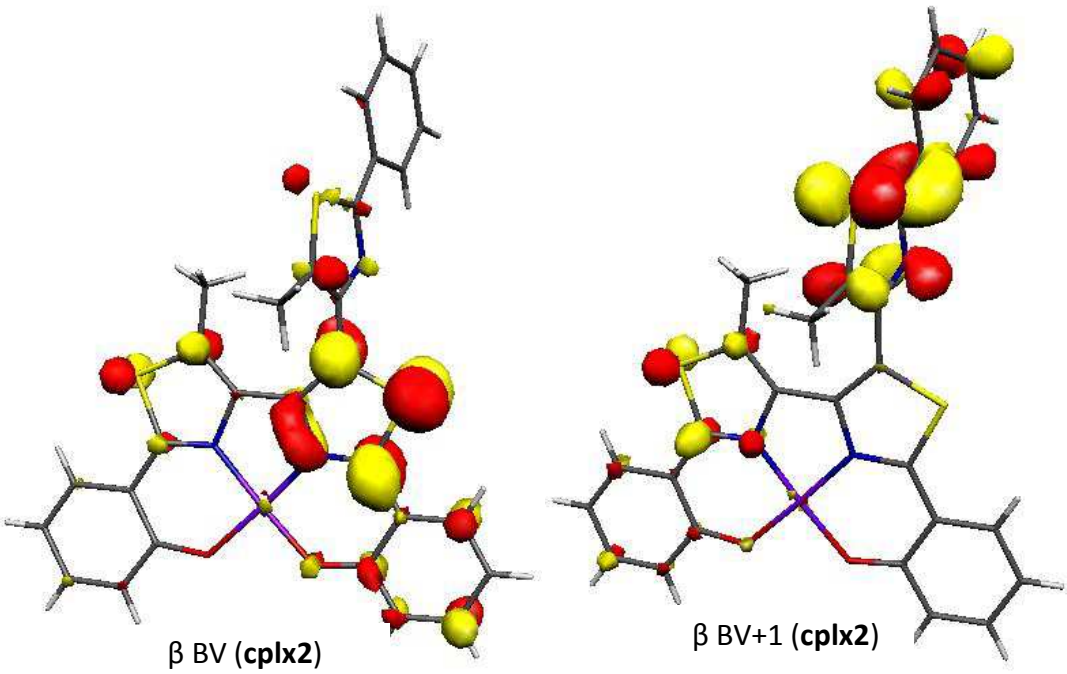
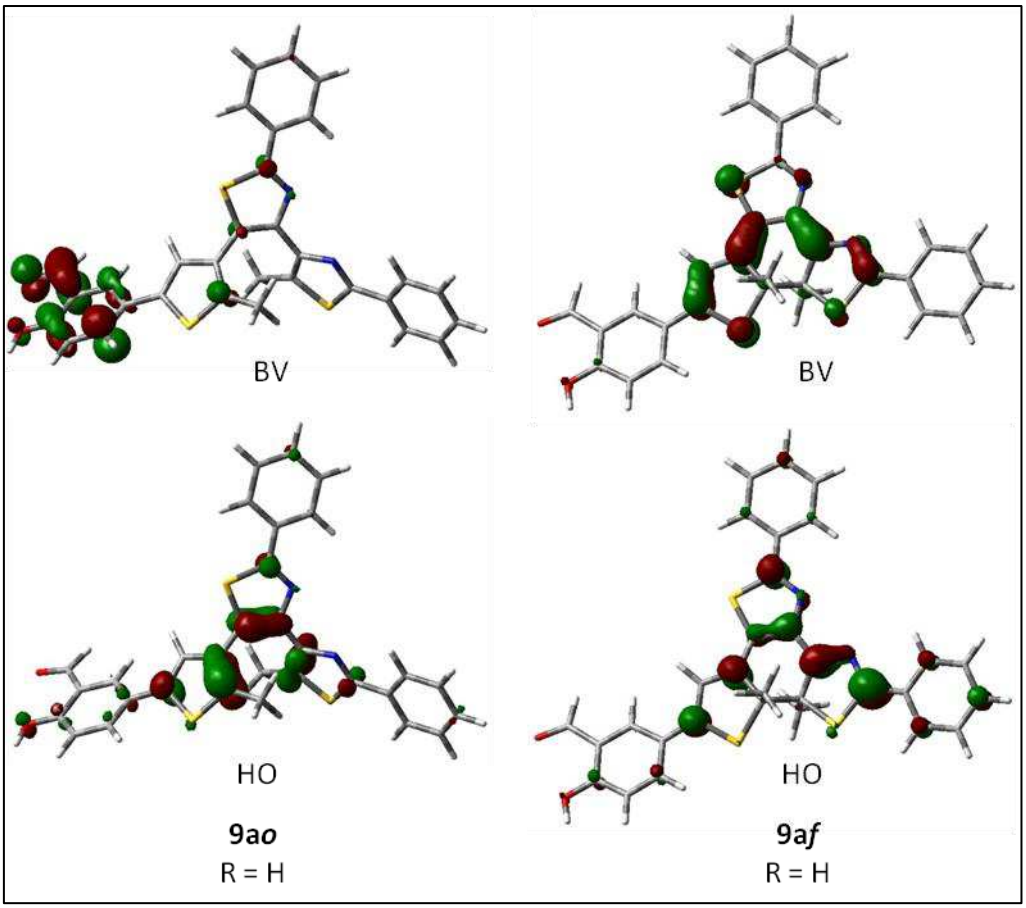
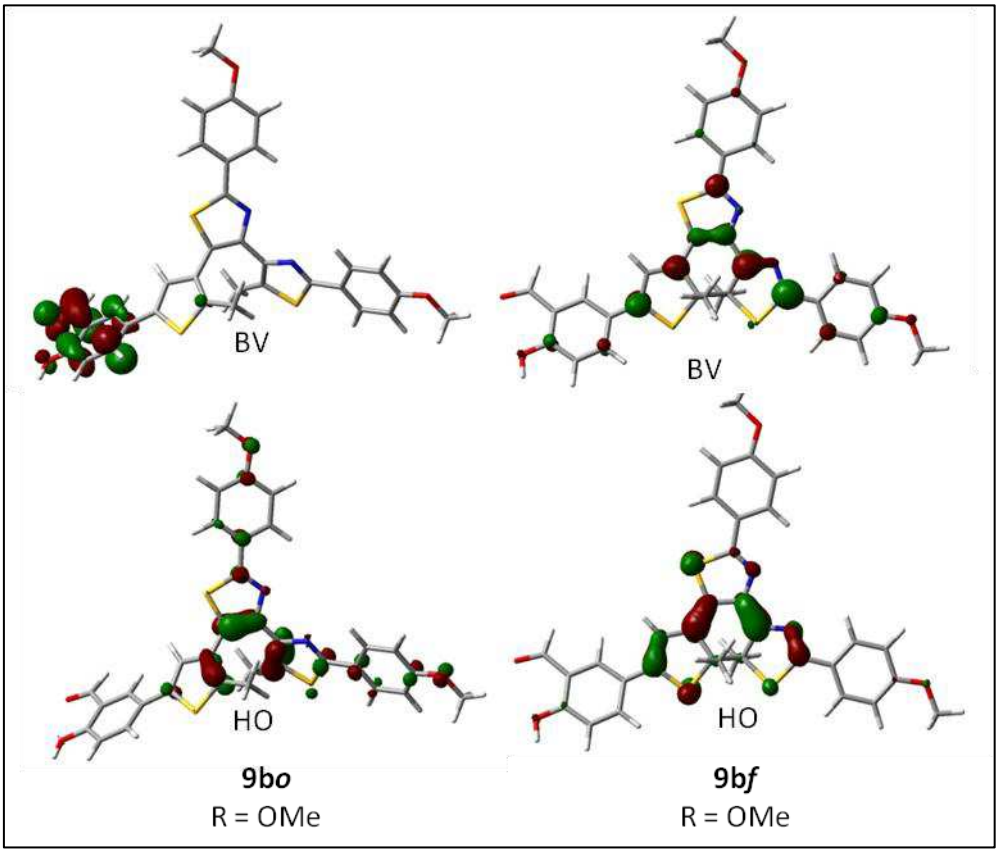


Figure 169 : Dessin des orbitales BV et BV+1 du complexe de nickel(II) cplx2.



9a*o*
R = H

9a*f*
R = H



9b*o*
R = OMe

9b*f*
R = OMe

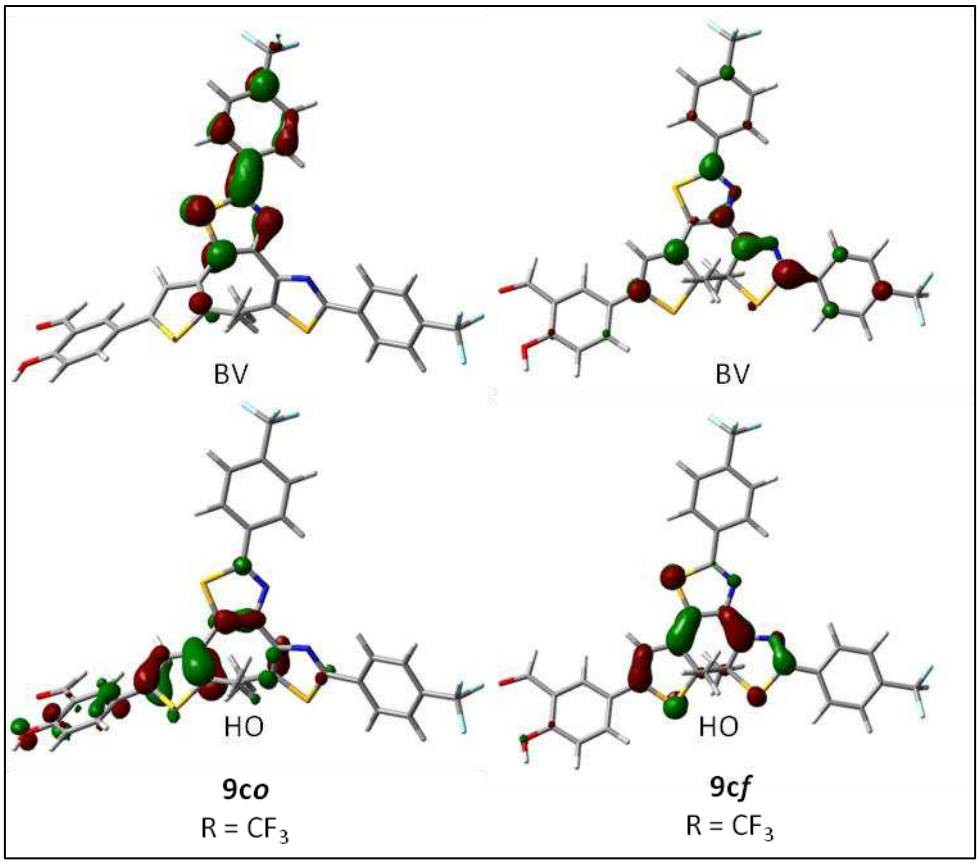
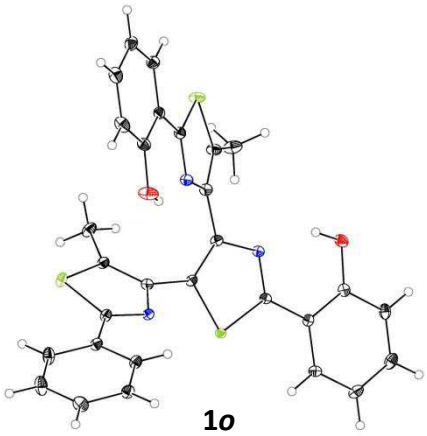


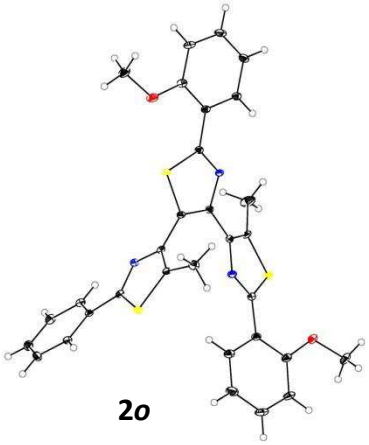
Figure 170 : Dessins des orbitales moléculaires HO et BV des formes ouvertes et fermées des photochromes « salicylaldéhyde » 9a-c.

IV. Données cristallographiques

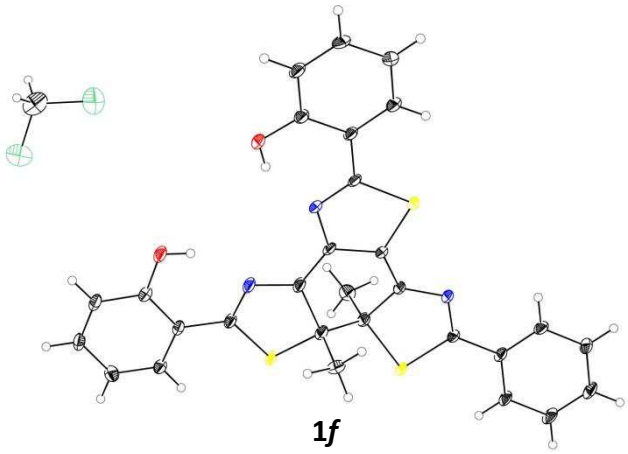
Composé	**1*o***	**2*o***	**1*f***
Formule empirique	$C_{29}\ H_{21}\ N_3\ O_2\ S_3$	$C_{31}\ H_{25}\ N_3\ O_2\ S_3$	$2(C_{29}\ H_{21}\ N_3\ O_2\ S_3)$, $C\ H_2\ Cl_2$
Masse molaire	539.70	567.75	1164,32
taille du cristal, mm^3	0.24 x 0.07 x 0.02	0.22 x 0.12 x 0.06	0,21 x 0,20 x 0,18
Système cristallin	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Groupe d'espace	$P\ 2_1/c$	$P\ 2_1/c$	$C\ 2/c$
a [Å]	16.2533(7)	9.4571(8)	23,9020(19)
b [Å]	21.0021(9)	23.896(2)	15,8291(13)
c [Å]	7.2701(3)	12.2677(10)	14,9045(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.513(2)	101.494(2)	110,827(2)
γ [°]	90	90	90
Volume de maille [$Å^3$]	2479.29(18)	2716.8(4)	5270,6(7)
Z	4	4	4
T [K]	100(1)	100(1)	100(1)



1*o*

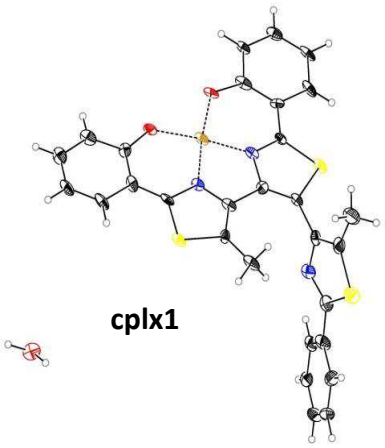


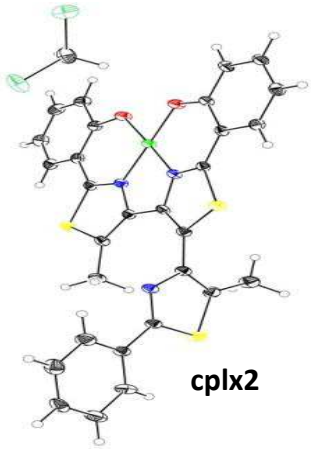
2*o*

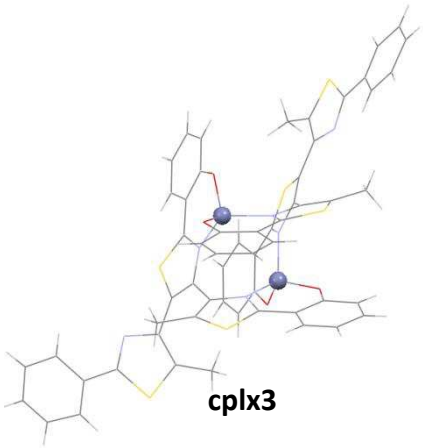


1*f*

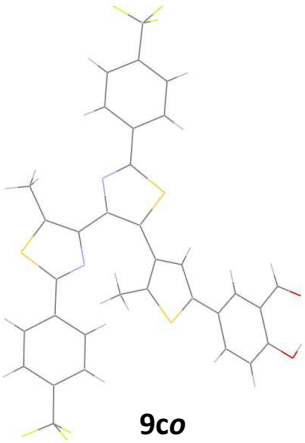
Composé	**cplx1**	**cplx2**	**cplx3**
Formule empirique	C_{29} H_{19} Cu N_3 O_2 S_3, H_2 O	C_{29} H_{19} N_3 Ni O_2 S_3, C H_2 Cl_2	C_{58} H_{38} N_6 O_5 S_6 Zn_2, C H_2 Cl_2
Masse molaire	619,21	681,29	1306.97
taille du cristal, mm^3	0,16 x 0,10 x 0,01	0,12 x 0,12 x 0,02	0.11 x 0.09 x 0.08
Système cristallin	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Groupe d'espace	*P* 2_1/*c*	*P* 2_1/*c*	*P* 2_1/*c*
a [Å]	10,219(3)	14,8337(5)	10.7289(7)
b [Å]	27,475(8)	12,9286(4)	29.147(2)
c [Å]	8,977(3)	14,9882(5)	17.4426(12)
α [°]	90	90	90.00
β [°]	90,946(10)	104,593(2)	104.529(2)
γ [°]	90	90	90.00
Volume de maille [$Å^3$]	2520,4(13)	2781,69(16)	5280.0(6)
Z	4	4	4
T [K]	100(1)	100(1)	100(1)



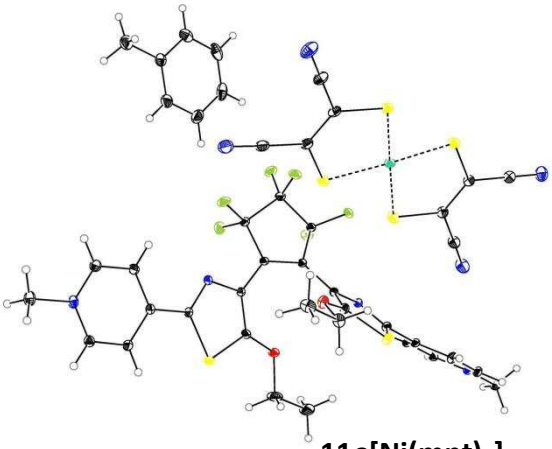




Composé	**9*co***	**11*o*[Ni(mnt)$_2$]**
Formule empirique	C_{33} H_{20} F_6 N_2 O_2 S_3	(C_{27} H_{24} F_6 N_4 O_2 S_2), (C_8 N_4 Ni S_4), (C_7 H_8)
Masse molaire	686.69	1045.83
taille du cristal, mm^3	0,33 x 0,19 x 0,18	0,24 x 0,19 x 0,05
Système cristallin	monoclinic	triclinic
Groupe d'espace	*P 2$_1$/n*	*P -1*
a [Å]	18.1493(7)	10.881(5)
b [Å]	7.6266(2)	15.125(5)
c [Å]	21.6942(8)	15.592(5)
α [°]	90	101.551(5)
β [°]	101.9190(10)	106.777(5)
γ [°]	90	103.565(5)
Volume de maille [Å^3]	2938.12(17)	2287.2(15)
Z	4	2
T [K]	100(1)	293(2)



9c*o*



11*o*[Ni(mnt)$_2$]

Références bibliographiques

[1] H. Bouas-Laurent and H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639-665.
[2] Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, *231*.
[3] N. Tamai and H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875-1890.
[4] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont and Z. Sekkat, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 229-236.
[5] N. Tsutsumi, O. Matsumoto, W. Sakai and T. Kiyotsukuri, *Macromolecules* **1996**, *29*, 592-597.
[6] A. Natansohn and P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139-4176.
[7] E. Ishow, R. Camacho-Aguilera, J. Guérin, A. Brosseau and K. Nakatani, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 796-804.
[8] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273-2279.
[9] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975-3980.
[10] Y. Hasegawa, S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2009**, 280-284.
[11] S. Hirose, S. Hayami and Y. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2059-2066.
[12] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243-16250.
[13] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek and R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445-448.
[14] J. Wang, L. Hou, W. R. Browne and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8162-8164.
[15] J. E. Kwon and S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3615–3642.
[16] N. P. Ernsting and T. Arthen-Engeland, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502-5509.
[17] N. P. Ernsting, B. Dick and T. Arthen-Engeland, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1483-1488.
[18] S. Nakamura, K. Uchida, A. Murakami and M. Irie, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5543-5545.
[19] H. Takahashi, H. Murakawa, Y. Sakaino, T. Ohzeki, J. Abe and O. Yamada, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *45*, 233-241.
[20] C. Lenoble and R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 62-65.
[21] G. Berkovic, V. Krongauz and V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741-1754.
[22] M. Natali and S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010-4029.
[23] A. V. Kulinich and A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 141-164.
[24] M. V. Alfimov, O. A. Fedorova and S. P. Gromov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *158*, 183-198.
[25] E. V. Tulyakova, O. A. Fedorova, J.-C. Micheau, S. V. Paramonov, V. Lokshin, G. Vermeersch and S. Delbaere, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1294-1301.
[26] V. V. Korolev, D. Y. Vorobyev, E. M. Glebov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, A. V. Koshkin, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, Y. V. Shklyaev, T. S. Vshivkova, Y. S. Rozhkova, A. G. Tolstikov, V. V. Lokshin and A. Samat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *192*, 75-83.
[27] H.-Y. Lee, K. K. Diehn, K. Sun, T. Chen and S. R. Raghavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8461-8463.
[28] Y. M. Poronik, V. Hugues, M. Blanchard-Desce and D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9258-9266.
[29] J. F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *92*, 91-97.
[30] H. G. Heller and S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197-201.
[31] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 202-205.
[32] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
[33] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717-1740.
[34] R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps and F. Sonnichsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5952.
[35] B. Otto and K. Rück-Braun, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2409-2417.
[36] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo and P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803-8817.
[37] C.-C. Hsieh, C.-M. Jiang and P.-T. Chou, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1364-1374.
[38] Y. Yang, Q. Zhao, W. Feng and F. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 192-270.

[39] O. F. Mohammed, S. Luber, V. S. Batista and E. T. J. Nibbering, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7550-7558.
[40] D. McMorrow and M. Kasha, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2235-2243.
[41] A. J. G. Strandjord and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2355-2361.
[42] A. S. Klymchenko, V. G. Pivovarenko and A. P. Demchenko, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4211-4216.
[43] O. K. Abou-Zied, R. Jimenez, E. H. Z. Thompson, D. P. Millar and F. E. Romesberg, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3665-3672.
[44] S. Rios Vazquez, M. C. Rios Rodriguez, M. Mosquera and F. Rodriguez-Prieto, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1814-1826.
[45] M. Ikegami and T. Arai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1296-1301.
[46] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson, A. Idrissi, S. Aloise, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat and G. Buntinx, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 661-669.
[47] M. Mosquera, J. C. Penedo, M. C. Rios Rodriguez and F. Rodriguez-Prieto, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5398-5407.
[48] P.-T. Chou, S.-C. Pu, Y.-M. Cheng, W.-S. Yu, Y.-C. Yu, F.-T. Hung and W.-P. Hu, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3777-3787.
[49] J. Seo, S. Kim and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11154-11155.
[50] C.-C. Hsieh, Y.-M. Cheng, C.-J. Hsu, K.-Y. Chen and P.-T. Chou, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8323-8332.
[51] S. Jana, S. Dalapati and N. Guchhait, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10948-10958.
[52] S. Jana, S. Dalapati and N. Guchhait, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4367-4376.
[53] K.-Y. Chen, C.-C. Hsieh, Y.-M. Cheng, C.-H. Lai and P.-T. Chou, *Chem. Commun.* **2006**, 4395-4397.
[54] J. Seo, S. Kim, S. Park and S. Y. Park, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1706-1710.
[55] S. Kim, J. Seo, H. K. Jung, J. J. Kim and S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2077-2082.
[56] B. Valeur, Molecular Fluorescence. Principles and Applications; Wiley-VCH: Weinheim, 2002
[57] Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353.
[58] S. Kim, D. W. Chang, S. Y. Park, H. Kawai and T. Nagamura, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2748-2753.
[59] S. Park, O.-H. Kwon, S. Kim, S. Park, M.-G. Choi, M. Cha, S. Y. Park and D.-J. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10070-10074.
[60] Y. Qian, S. Li, G. Zhang, Q. Wang, S. Wang, H. Xu, C. Li, Y. Li and G. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5861-5868.
[61] P. Xue, R. Lu, G. Chen, Y. Zhang, H. Nomoto, M. Takafuji and H. Ihara, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8231-8239.
[62] D. A. Yushchenko, V. V. Shvadchak, A. S. Klymchenko, G. Duportail, V. G. Pivovarenko and Y. Mély, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10435-10438.
[63] A. Helal, S. H. Lee, S. H. Kim and H.-S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3531-3535.
[64] M. M. Henary and C. J. Fahrni, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5210-5220.
[65] K. Kikuchi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2048-2053.
[66] K.-C. Wu, Y.-S. Lin, Y.-S. Yeh, C.-Y. Chen, M. O. Ahmed, P.-T. Chou and Y.-S. Hon, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11861-11868.
[67] D. Y. Han, J. M. Kim, J. Kim, H. S. Jung, Y. H. Lee, J. F. Zhang and J. S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1947-1951.
[68] A. Helal and H.-S. Kim, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7097-7103.
[69] A. Helal, N. Thao, S. Lee and H.-S. Kim, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2010**, *66*, 87-94.
[70] M. K. Nayak, J. Seo, S. Park and S. Y. Park, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *191*, 228-232.
[71] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong and J. Kido, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926-952.
[72] R. M. Tarkka, X. Zhang and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9438-9439.
[73] S. Park, J. Seo, S. H. Kim and S. Y. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 726-731.
[74] S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. M. Medina, J. Gierschner and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14043-14049.
[75] M. Irie and M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.

[76] S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3479-3483.
[77] S. Nakamura and M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136-6138.
[78] S. L. Gilat, S. H. Kawai and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275-284.
[79] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura and M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 63-64.
[80] S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5047-5053.
[81] W. Zhu, X. Meng, Y. Yang, Q. Zhang, Y. Xie and H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 899-906.
[82] W. Zhu, Y. Yang, R. Métivier, Q. Zhang, R. Guillot, Y. Xie, H. Tian and K. Nakatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10986-10990.
[83] S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565-1568.
[84] S. Fukumoto, T. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima and T. Kawai, *Dyes and Pigments* **2011**, *89*, 297-304.
[85] B. Qin, R. Yao, X. Zhao and H. Tian, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2187-2191.
[86] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka and K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305-8309.
[87] S. Takami, T. Kawai and M. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3796-3800.
[88] K. Morimitsu, S. Kobatake, S. Nakamura and M. Irie, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 858-859.
[89] K. Matsuda and M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 169-182.
[90] J. Piard, Etudes photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes préparées par photofragmentation laser (Doctorat- ENS de Cachan), 08/07/2011.
[91] V. Guerchais, L. Ordronneau and H. Le Bozec, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2533-2545.
[92] Y. Hasegawa, T. Nakagawa and T. Kawai, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2643-2651.
[93] T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake and M. Irie, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8372-8377.
[94] M. Giraud, A. Leaustic, R. Guillot, P. Yu, P. G. Lacroix, K. Nakatani, R. Pansu and F. Maurel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4414-4425.
[95] Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim and K.-H. Ahn, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5855-5861.
[96] Y.-C. Jeong, D. G. Park, I. S. Lee, S. I. Yang and K.-H. Ahn, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 97-103.
[97] K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13558-13564.
[98] T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4984-4990.
[99] T. A. Golovkova, D. V. Kozlov and D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545-5549.
[100] K. Ouhenia-Ouadahi, R. Metivier, S. Maisonneuve, A. Jacquart, J. Xie, A. Leaustic, P. Yu and K. Nakatani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1705-1714.
[101] R. S. Sanchez, R. Gras-Charles, J. L. Bourdelande, G. Guirado and J. Hernando, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7164-7172.
[102] S. Murase, M. Teramoto, H. Furukawa, Y. Miyashita and K. Horie, *Macromolecules* **2003**, *36*, 964-966.
[103] R. Métivier, S. Badré, R. Méallet-Renault, P. Yu, R. B. Pansu and K. Nakatani, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11916-11926.
[104] C. C. Corredor, Z.-L. Huang, K. D. Belfield, A. R. Morales and M. V. Bondar, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5165-5173.
[105] S.-J. Lim, J. Seo and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14542-14547.
[106] T. Nakagawa, K. Atsumi, T. Nakashima, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 372-373.
[107] T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Commun.* **2009**, 5630-5632.
[108] H. Zhao, U. Al-Atar, T. C. S. Pace, C. Bohne and N. R. Branda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *200*, 74-82.
[109] V. Aubert, V. Guerchais, E. Ishow, K. Hoang-Thi, I. Ledoux, K. Nakatani and H. Le Bozec, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 577-580.
[110] K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4560-4561.
[111] Q. Zou, X. Li, J. Zhang, J. Zhou, B. Sun and H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2095-2097.

[112] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser and L. De Cola, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1327-1335.
[113] V. Aubert, L. Ordronneau, M. Escadeillas, J. A. G. Williams, A. Boucekkine, E. Coulaud, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, A. Singh, J. Zyss, I. Ledoux-Rak, H. Le Bozec and V. r. Guerchais, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5027-5038.
[114] W. Tan, Q. Zhang, J. Zhang and H. Tian, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 161-164.
[115] I. Lee, Y. You, S.-J. Lim and S. Y. Park, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 888-889.
[116] P. H.-M. Lee, C.-C. Ko, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6058-6059.
[117] V. W.-W. Yam, C.-C. Ko and N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734-12735.
[118] J. C.-H. Chan, W. H. Lam, H.-L. Wong, N. Zhu, W.-T. Wong and V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12690-12705.
[119] V. W.-W. Yam, J. K.-W. Lee, C.-C. Ko and N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912-913.
[120] M. N. Roberts, J. K. Nagle, J. G. Finden, N. R. Branda and M. O. Wolf, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 19-21.
[121] Y. Yokoyama, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1314–1319.
[122] M. Walko and B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2007**, 1745-1747.
[123] M. Takeshita and T. Yamato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2156-2157.
[124] Y. Yokoyama, T. Shiozawa, Y. Tani and T. Ubukata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4521 –4523.
[125] E. Murguly, T. B. Norsten and N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1752-1755.
[126] H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 753-754.
[127] Y. Ishibashi, K. Okuno, C. Ota, T. Umesato, T. Katayama, M. Murakami, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 172-180.
[128] H. Miyasaka, T. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai and M. Irie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8096-8102.
[129] Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4265-4272.
[130] M. T. Indelli, S. Carli, M. Ghirotti, C. Chiorboli, M. Ravaglia, M. Garavelli and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7286-7299.
[131] T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka and M. Irie, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11623-11627.
[132] R. Murata, T. Yago and M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1336-1338.
[133] Y. Ishibashi, T. Umesato, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862-4869.
[134] M. Takeshita and M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 613-616.
[135] S. H. Kawai, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4445-4448.
[136] M. Takeshita and M. Irie, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6643-6649.
[137] M. Takeshita, C. F. Soong and M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7717-7720.
[138] A. Mulder, A. Juković, F. W. B. van Leeuwen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Huskens and D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1114-1123.
[139] S. Pu, T. Wang, G. Liu, W. Liu and S. Cui, *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 416-422.
[140] D. Sud, T. B. Norsten and N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2019-2021.
[141] V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, C. R. Sinu, R. R. Paul, A. Jose and V. Sreekumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336-5346.
[142] B. M. Neilson, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10322-10326.
[143] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida and T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9894-9900.
[144] J. Massaad, J.-C. Micheau, C. Coudret, R. Sanchez, G. Guirado and S. Delbaere, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6568-6575.
[145] Y. Wu, S. Chen, Y. Yang, Q. Zhang, Y. Xie, H. Tian and W. Zhu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 528-530.
[146] M. Walko and B. L. Feringa, *Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *431*, 549-553.
[147] M. Ohsumi, T. Fukaminato and M. Irie, *Chem. Commun.* **2005**, 3921-3923.
[148] F. Nourmohammadian, T. Wu and N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10954-10956.

[149] C.-T. Poon, W. H. Lam and V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19622-19625.
[150] J. Kühni and P. Belser, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1915-1918.
[151] T. Kawai, T. Kunitake and M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 905-906.
[152] T. Kawai, T. Iseda and M. Irie, *Chem. Commun.* **2004**, 72-73.
[153] Y.-M. Hervault, C. M. Ndiaye, L. Norel, C. Lagrost and S. Rigaut, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4454-4457.
[154] Y. Liu, C. Lagrost, K. Costuas, N. Tchouar, H. L. Bozec and S. Rigaut, *Chem. Commun.* **2008**, 6117-6119.
[155] F. Meng, Y.-M. Hervault, L. Norel, K. Costuas, C. Van Dyck, V. Geskin, J. Cornil, H. H. Hng, S. Rigaut and X. Chen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3113-3118.
[156] S. Fraysse, C. Coudret and J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1581-1590.
[157] K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195-7201.
[158] M. Giraud, A. Leaustic, R. Guillot, P. Yu, P. Dorlet, R. Metivier and K. Nakatani, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1380-1385.
[159] A. Helal and H.-S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5510-5515.
[160] T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3212-3218.
[161] T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19877-19883.
[162] G. Gavrel, P. Yu, A. Leaustic, R. Guillot, R. Metivier and K. Nakatani, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10111-10113.
[163] B. Kaboudin and D. Elhamifar, *Synthesis* **2006**, *2006*, 224-226.
[164] N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
[165] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake and Y. Shindo, *Chem. Commun.* **1999**, 747-750.
[166] H. Nakagawa, T. Nakashima and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4493-4500.
[167] H. Miyasaka and N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, *63*, 131-137.
[168] R. V. Bensasson and J.-C. Gramain, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1801-1810.
[169] W. E. Brewer, M. L. Martinez and P. T. Chou, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1915-1918.
[170] M. Irie, O. Miyatake and K. Uchida., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715-8716.
[171] S. H. Kawai, S. L. Gilat and J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 2359-2366.
[172] A. Perrier, F. Maurel and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9193-9203.
[173] A. Takeda, *Biometals* **2001**, *14*, 343-351.
[174] M. P. Cuajungco and G. J. Lees, *Brain Res. Rev.* **1997**, *23*, 219-236.
[175] K. L. Ciesienski and K. J. Franz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 814-824.
[176] C. Gwizdala, D. P. Kennedy and S. C. Burdette, *Chem. Commun.* **2009**, 6967-6969.
[177] G. Consiglio, S. Failla, P. Finocchiaro, I. P. Oliveri, R. Purrello and S. Di Bella, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5134-5142.
[178] A. M. Castilla, S. Curreli, N. M. Carretero, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Eur.J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2467-2471.
[179] A. Dalla Cort, P. De Bernardin, G. Forte and F. Yafteh Mihan, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3863-3874.
[180] S. Trefi, Apport de la RMN conventionnelle et de la RMN DOSY à l'analyse des spécialités pharmaceutiques, de leurs génériques et de leurs copies (Ciprofloxacine, Prozac, Floxyfral, Viagra, Cialis) (Doctorat- Université Paul Sabatier de Toulouse), 25/09/2007.
[181] P. Timmerman, J.-L. Weidmann, K. A. Jolliffe, L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, S. Shinkai, L. Frish and Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2077-2089.
[182] M. Cametti and K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2009**, 2809-2829.
[183] C. Padie and K. Zeitler, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 994-997.
[184] Q. Chu, D. A. Medvetz and Y. Pang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6421-6429.
[185] X. Peng, Y. Wu, J. Fan, M. Tian and K. Han, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10524-10531.
[186] J. T. Fletcher, B. J. Bumgarner, N. D. Engels and D. A. Skoglund, *Organometallics* **2008**, *27*, 5430-5433.
[187] M. Meyer, J. C. Mialocq and B. Perly, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 98-104.

[188] Y. Yu, N. Bogliotti, S. p. Maisonneuve, J. Tang and J. Xie, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1877-1883.
[189] A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni and B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124.
[190] Y. Odo, K. Matsuda and M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4283-4288.
[191] H. D. Samachetty and N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2005**, 2840-2842.
[192] J.-P. Malval, I. Gosse, J.-P. Morand and R. Lapouyade, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 904-905.
[193] S. Takami, S. Kobatake, T. Kawai and M. Irie, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 892-893.
[194] J. C. Duff and E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987-1988.
[195] S. Hermes, G. Dassa, G. Toso, A. Bianco, C. Bertarelli and G. Zerbi, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1614-1617.
[196] M. Kogami and N. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, *59*, 797-798.
[197] F. Ibrahim, H. Nasrallah, X. Hong, M. Mellah, A. Hachem, G. Ibrahim, N. Jaber and E. Schulz, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9954-9961.
[198] G. Sevez and J.-L. Pozzo, *Dyes and Pigments* **2011**, *89*, 246-253.
[199] H.-L. Wong, C.-H. Tao, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 471-481.
[200] Y. Erez, I. Presiado, R. Gepshtein and D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10962-10971.
[201] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
[202] S. Kobatake, S. Kuma and M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 960-967.
[203] Z. Jin Fang, R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *92*, 91-97.
[204] K. Wagner, R. Byrne, M. Zanoni, S. Gambhir, L. Dennany, R. Breukers, M. Higgins, P. Wagner, D. Diamond, G. G. Wallace and D. L. Officer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5453-5462.
[205] A. Peters and N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2003**, 954-955.
[206] W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch and B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414-6429.
[207] W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch and B. L. Feringa, *Chem. Eur J.* **2005**, *11*, 6430-6441.
[208] Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanifuji, S. Irie and M. Irie, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315-3318.
[209] S. Z. Pu, W. J. Miao, S. Q. Cui, G. Liu and W. J. Liu, *Dyes and Pigments* **2010**, *87*, 257-267.
[210] S. Z. Pu, W. J. Liu and G. Liu, *Dyes and Pigments* **2010**, *87*, 1-9.
[211] S. Z. Pu, C. B. Fan, W. J. Miao and G. Liu, *Dyes and Pigments* **2010**, *84*, 25-35.
[212] B. He and O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17027-17036.
[213] A. Peters and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404-3405.
[214] S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi and W. Nam, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2238-2241.
[215] B. M. Neilson and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12693-12699.
[216] J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis and B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2006**, 3930-3932.
[217] M. Herder, M. Utecht, N. Manicke, L. Grubert, M. Patzel, P. Saalfrank and S. Hecht, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1028-1040.
[218] H. Logtenberg and W. R. Browne, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 233-243.
[219] B. Gorodetsky, H. D. Samachetty, R. L. Donkers, M. S. Workentin and N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812-2815.

[220] A. Léaustic, E. Anxolabéhère-Mallart, F. Maurel, S. Midelton, R. Guillot, R. Métivier, K. Nakatani and P. Yu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2246-2255.
[221] R. Ballardini, A. Credi, M. T. Gandolfi, C. Giansante, G. Marconi, S. Silvi and M. Venturi, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1072-1082.
[222] M. Irie and S. Takami, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 894-899.
[223] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart, Y. Journaux, J. Cano and M. Carmen Munoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 745-752.
[224] P. J. Lingane, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1162-1166.
[225] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.
[226] N. Mouton, Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène aniline par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et analyse multivariée des données (Doctorat - Université de Lille 1), 13/12/2011.

Résumé

Le travail de recherche s'intéresse au contrôle, par la lumière, des propriétés de la matière. Dans ce vaste domaine, notre équipe s'est focalisée sur les molécules organiques photochromes de type diaryléthène. Nous avons cherché à étudier des interactions de type métal-photochrome et aspirons ainsi à moduler les propriétés optiques, redox ou l'affinité des ligands pour un métal ou un ion. Un premier ligand biphotochrome de type terthiazole a été synthétisé, comportant une sphère de coordination de type Salen (N_2O_2) proche du cœur photochrome. Le ligand peut effectuer une réaction de photocyclisation ou un transfert de proton à l'état excité (ESIPT). Ces propriétés ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible stationnaire et transitoire nanoseconde et femtoseconde. Ce ligand a été valorisé par la complexation et des calculs quantiques de type DFT ont permis d'apporter des éléments de réponse quant au quenching du photochromisme pour certains complexes. Une deuxième famille de photochrome-Salen a été synthétisée en éloignant la sphère de coordination du cœur photochrome. Une étude de l'influence de différents substituants sur les propriétés a été menée. Finalement, le travail se conclue par l'étude d'un système photochrome dont le potentiel redox est modulé par la réaction photochimique. Cette modulation du potentiel a permis de contrôler, par la lumière, un transfert d'électron entre le diaryléthène et un complexe métallique approprié.

Mots-clés : photochromisme, diaryléthène, ESIPT, chimie de coordination, capteur, commutation, luminescence, oxydoréduction, spectroscopie d'absorption stationnaire et transitoire, DFT.

Abstract

This work is devoted to the design of novel photo-responsive systems. In this field of research, our team focuses on organic photochromic molecules called diarylethene. We try to understand the interactions between a metal and a photochromic ligand and aim to modulate the optical or redox properties or the affinity of the ligand towards a metal or an ion. We report here on the synthesis of a new biphotochromic terthiazole ligand, having a Salen type coordination sphere (N_2O_2) close to the photochromic core. The ligand can undergo either a photocyclization reaction or an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). These properties are studied by steady state or femto/nanosecond transient UV-Visible absorption spectroscopy. Complexes are obtained and DFT quantum calculations are undergo to explain the photochromic quenching of a few complexes. Then, a second family of Salen type photochromic ligands are synthesized, with the coordinating Salen sites being separated from the photochromic cores. The effect of substitution is studied. Finally, this work is concluded by a photochromic diarylethene whose redox potential can be switched by the photochemical reaction. This switching can then be used to photo-control an electron transfer between the diarylethene and an appropriate metal complex.

Key-words: photochromism, diarylethene, ESIPT, coordination chemistry, sensor, switches, luminescence, oxydoreduction, transient and steady state absorption spectroscopy, DFT.