



HAL
open science

Organogels photoactifs : Synthèse, structuration et propriétés

Thanh Loan Lai

► **To cite this version:**

Thanh Loan Lai. Organogels photoactifs : Synthèse, structuration et propriétés. Autre. Université d'Angers, 2014. Français. NNT : 2014ANGE0012 . tel-01564694

HAL Id: tel-01564694

<https://theses.hal.science/tel-01564694>

Submitted on 19 Jul 2017

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.

Thèse de Doctorat

Thanh-Loan LAI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3MPL

Discipline : 32

Spécialité : Chimie physique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, Université d'Angers,
2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France

Soutenue le 6 Novembre 2014

Thèse N° : 1446

Organogels photoactifs : Synthèse, structuration et propriétés

JURY

Rapporteurs :	Laurent BOUTEILLER , Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6 (IPCM) Franck CAMEREL , Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 (SCR)
Examineurs :	Christophe CHASSENIEUX , Professeur, Université du Maine (IMMM) Luis SANCHEZ , Professeur, Université Complutense de Madrid, Espagne
Invité :	David CANEVET , Maître de Conférences, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)
Co-directeur de Thèse :	Narcis AVARVARI , Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)
Directeur de Thèse :	Marc SALLE , Professeur, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)

2014

Spécialité : Chimie physique
ECOLE DOCTORALE 3MPL
N° d'ordre : 1446



THESE DE DOCTORAT

Organogels photoactifs : synthèse,
structuration, propriétés

Thanh-Loan LAI |

Directeur de thèse : Marc Sallé
Co-directeur de thèse : Narcis Avarvari
Encadrant : David Canevet

Membres de jury

Rapporteurs : **Laurent BOUTEILLER**, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris 6 (IPCM)
Franck CAMEREL, Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 (ISCR)

Examineurs : **Christophe CHASSENIEUX**, Professeur, Université du Maine (IMMM)
Luis SANCHEZ, Professeur, Université Complutense de Madrid, Espagne

Invité : **David CANEVET**, Maître de Conférences, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)

Co-directeur de Thèse : **Narcis AVARVARI**, Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)

Directeur de Thèse : **Marc SALLE**, Professeur, Université d'Angers (MOLTECH-Anjou)

Laboratoire MOLTECH-Anjou
UMR CNRS 6200 – Université d'Angers
2 Boulevard Lavoisier – 49045 Angers, France

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée au laboratoire MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, France.

Du fond du cœur, je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs et encadrant de thèse, Messieurs Marc Sallé, Narcis Avarvari, et David Canevet pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes de recherche pendant ma thèse et pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont sans cesse témoignés. Je leur suis particulièrement reconnaissante pour leur disponibilité malgré leur emploi du temps souvent très chargé et pour toute l'aide qu'ils ont su m'apporter, tant au niveau professionnel que personnel. Je voudrais également les remercier pour leurs conseils et leurs encouragements tout au long de mes travaux ainsi que pour leur aide importante et efficace dans la phase de rédaction de ce manuscrit de thèse. J'adresse mes sincères remerciements encore une fois à David pour sa patience et sa gentillesse.

Avec mes sentiments les plus respectueux, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs Laurent Bouteiller et Franck Camerel pour avoir accepté d'être rapporteurs, ainsi qu'à Messieurs Christophe Chassenieux et Luis Sanchez pour leur participation en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier la Région des Pays de la Loire, et en son nom Monsieur Jacques Auxiette, Président du Conseil Régional, pour m'avoir accordé un financement pour trois ans de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Régis Barillé pour les discussions scientifiques menées dans le cadre des réunions régulières du projet Photogel, au Dr Flavia Pop pour m'avoir souvent fait partager sa vaste expérience, ainsi qu'à Caroline Melan et à Dr Yoann COTELLE qui ont eu la gentillesse de me fournir leurs composés pour compléter mes études. J'associe à ces remerciements le Professeur Jean-Luc Duvail (IMN-Nantes) pour ses suggestions concernant l'utilisation des membranes poreuses.

Je tiens à remercier Messieurs Romain Mallet (SCIAM, Angers) pour les analyses par microscopies MEB, MET, AFM et Rodolphe Perrot (SCIAM, Angers) pour la microscopie confocale. Mes remerciements vont aussi à Messieurs Jean-Yves Mévellec (IMN-Nantes) pour les mesures RAMAN et Benjamin Siegler pour son aide dans les études RMN, à Mesdames Magali Allain pour les mesures de diffraction de rayon X et de DSC, Valérie Bonnin pour les analyses élémentaires, Ingrid Freuze pour les mesures de spectrométrie de masse et de façon générale, aux membres de la plateforme PIAM.

Je tiens aussi à faire part de ma gratitude à tous les membres permanents et non-permanents du laboratoire MOLTECH-Anjou pour leur aide et leurs conseils, avec qui, bonne humeur, entraide et joie de vivre étaient notre mot d'ordre. En particulier, je suis très reconnaissante à Marie-Renée Crahé, Christine Bardaine, Vaishali Vajpayee, Ioana Dobra, Oksana Toma, Chady Moussallem, Belén Marco, Esmah Belhadj d'avoir pris soin de moi.

Je ne saurais oublier tous mes amis avec qui j'ai partagé tant d'événements heureux et malheureux de la vie étudiante en France, ainsi que mes enseignants de Master : Vincent Huc, Sébastien Floquet, Catherine Roch et Raymonde Huguet que je n'oublierai jamais.

Je n'oublie pas non plus mon cousin Diep et sa famille avec qui j'ai pu partager les pensées de mon pays et de ma famille.

Enfin, je ne voudrais pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse pour mes parents, et ma petite sœur pour tout...et pour m'avoir motivée à mener ce travail à bien du début à la fin.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION	6
CHAPITRE I. ORGANOGELS ET METHODES DE CARACTERISATION : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES .	7
1. Gélification avec des molécules de faible masse moléculaire	7
1.1. Interactions propices à la gélification	8
1.1.1. Liaison hydrogène due à la fonction amide secondaire	8
<i>Cas des dérivés d'acides aminés et de peptides</i>	10
1.1.2. Liaison hydrogène due à la fonction urée	11
1.1.3. Interactions π - π	11
1.2. Cas des organogels intégrant deux composés (hors solvant)	12
1.2.1. Organogels construits avec deux gélifiants (« gels mixtes »)	12
1.2.2. Organogels obtenus par le mélange de deux non-gélifiants	14
1.2.3. Organogels obtenus avec un gélifiant et un dopant non gélifiant (métal, molécule organique)	
14	
Métallogels	14
Dopage d'un organogel avec une molécule organique	15
1.3. Organogels stimulables [3, 81]	17
2. Organogels luminescents	19
3. Méthodes de caractérisation des organogels et xérogels	20
3.1. Mesures de température de transition gel-sol (T_{g-s})	20
3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	20
3.1.2. Méthode du tube incliné	21
3.1.3. Méthode de la chute de bille	21
3.2. Rhéologie[167]	21
3.3. Microscopie	23
3.3.1. Microscopie optique et optique à lumière polarisée	23
3.3.2. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)	24
3.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)	25
3.4. Spectroscopie infra-rouge (IR)	26
3.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)[176]	27
3.6. Spectroscopies d'absorption et d'émission	28
4. Conclusion	29
CHAPITRE II. STRUCTURATION DE NANOFIBRES	39
1. Introduction	39
1.1. Alignement de fibres à l'échelle nano et/ou micro-métrique	39
1.1.1. Alignement des fibres par modification de leurs paramètres de formation	40
1.1.2. Alignement par champ électrique	42
1.1.3. Alignement par application directe d'un champ magnétique	42
1.1.4. Alignement des fibres d'organogels à l'aide des cristaux liquides	43
1.2. Membranes poreuses utilisées comme « gabarit » pour la mise en forme de nano-objets ..	44
2. Résultats et discussion	46
2.1. Etudes des propriétés gélifiantes des composés bis-urées I et II	46
2.1.1. Propriétés de gélification et qualité optique des organogels	46
2.1.2. Influence du solvant et du mode de dépôt sur les morphologies des xérogels	49
2.1.3. Etude par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ¹ H) à température variable ...	55
2.1.4. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	57
2.2. Structuration des nanofibres auto-assemblées de xérogel par l'utilisation de membranes	
d'alumine (AAO) comme « template »	59
2.2.1. Structuration de nano-objets à base de polymères covalents par des membranes poreuses	
d'alumine	59
2.2.2. Structuration de nano-objets à base de polymères supramoléculaires, par des membranes	
d'alumine poreuse.	60
a) Remplissage des membranes poreuses d'alumine avec un polymère	
supramoléculaire	60

b) Dissolution de la membrane d'alumine contenant le xérogel de II	63
2.2.3. Structuration de nano-objets composites à base de polymères covalents et de gels organiques, par des membranes d'alumine poreuse.	65
3. Conclusion	66
CHAPITRE III. ORGANOGELIFIANTS LUMINESCENTS FONCTIONNALISES PAR DES UNITES PYRENE	71
1. Le pyrène.....	71
1.1. Découverte et première synthèse.....	71
1.2. Propriétés physico-chimiques du pyrène à l'état fondamental	72
1.2.1. Propriétés redox	72
1.2.2. Propriétés spectroscopiques	73
a) Résonance magnétique nucléaire	73
b) Absorption dans l'infrarouge	73
c) Absorption dans le domaine UV-visible	74
1.3. Propriétés du pyrène à l'état excité	75
1.3.1. Fluorescences de type « monomère » et « excimère »	75
1.3.2. Exciplexes.....	76
2. Organogels luminescents à base de pyrène	76
2.1. Organogels à base de pyrène ne comportant qu'une seule espèce (hors solvant) : le gélifiant	77
2.2. Organogels à base de pyrène comportant plusieurs espèces	82
2.2.1. Espèce tierce chirale.....	82
2.2.2. Espèce tierce électrodéficente	83
3. Résultats.....	92
3.1. Etude de la capacité de gélification du composé bis-pyrène III et de la morphologie des xérogels correspondants	92
3.1.1. Synthèse du composé III	92
3.1.2. Propriétés de gélification	93
3.1.3. Influence du solvant sur les morphologies des xérogels	94
3.1.4. Etudes par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ¹ H) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	96
3.2. Interactions inter- et intramoléculaires : étude spectroscopique	98
3.2.1. Etudes de l'influence de la température sur l'agrégation du composé III	98
3.2.2. Synthèse et caractérisation du composé dissymétrique IV	100
3.2.3. Etude de l'influence de la température sur l'agrégation du composé IV.....	102
3.3. Système de symétrie C ₃	103
3.3.1. Synthèse et études du gélifiant de symétrie C ₃	105
3.3.2. Organogels obtenus par mélange des deux gélifiants (III et V).....	109
3.3.3. Organogels formés par interaction Donneur-Accepteur	110
a) Etudes de la robustesse des organogels obtenus par interactions D-A et de la morphologie des xérogels correspondants.....	110
b) Etudes de spectroscopiques	114
b.1. Evolution des spectres d'absorption UV-Vis et de fluorescence du composé V.....	114
b.2.1. Par spectroscopie RMN	115
b.2.2. Etudes du mélange V-TCNQ par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence ...	117
b.3. Etude du mélange V-TCNQ-F ₄	119
b.3.1. Etude par spectroscopie RMN	119
b.3.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence	120
b.4. Organogel obtenu par mélange de V et d'accepteur TNB	121
b.4.1. Etude par spectroscopie RMN	121
b.4.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence	122
b.5. Organogel obtenu à partir de V et d'accepteur NDI	124
b.5.1. Etude par spectroscopie RMN.....	124
b.5.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence.....	125
4. Conclusion	128
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	133
PARTIE EXPERIMENTALE	136
ANNEXE.....	142

RESUME..... 145
ABSTRACT 146

INTRODUCTION

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet "Photogel", financé par la Région des Pays de la Loire dans le cadre de son Appel à Projets "Paris Scientifiques". Ce dernier vise à « *soutenir le développement de nouveaux champs de compétences par diversification ou autour de sujets originaux ... clairement risqués et différenciant... La notion de pari ne saurait être assimilée à la simple levée de verrous scientifiques ou technologiques. Il s'entend au sens d'une réelle prise de risque : prise de risque pour les chercheurs d'explorer un objet scientifique qui s'écarte des axes habituels de travail du laboratoire ou de la science établie, ou dont la réussite est loin d'être garantie* ».

Le présent projet s'intéresse d'une part à la conception et à la caractérisation de nouveaux organogels fonctionnels luminescents, mais aussi à la question fondamentale de leur mise en forme.

Les gels sont des matériaux très utilisés dans des applications variées de la vie quotidienne (alimentation, cosmétiques, santé, ...). Ils présentent un comportement rhéologique de solides (ne s'écoulent pas) bien que constitués très majoritairement d'un liquide (typiquement 99% en masse), le reste correspondant à une molécule active, qualifiée de « gélifiant ». Une classe de gélifiants particuliers connaît actuellement un essor remarquable : les gélifiants de faible masse moléculaire (LMWG). Ces systèmes sont capables de s'auto-assembler pour former des réseaux de fibres enchevêtrées qui piègent le solvant et fournir des organogels.

Comme évoqué dans un article de perspective récent, les recherches sur cette famille de composés ont connu des développements considérables au cours de la dernière décennie, tant au niveau des études fondamentales liées à la formation des gels, que sur leurs propriétés.[1] Les organogélifiants fonctionnalisés offrent en particulier de nouvelles perspectives prometteuses pour des applications variées.[2, 3] Malgré cet engouement, très peu d'applications relèvent aujourd'hui de la photonique. Pourtant, de tels systèmes, par leur aptitude à s'auto-assembler, offrent une opportunité unique pour la préparation de matériaux nano-structurés, qui est liée en particulier à leur mise en forme aisée qui leur permet en principe de relever le défi de la réduction en taille des structures photoniques.

Dans ce contexte, le chapitre I de ce mémoire de thèse est consacré à une présentation de différentes familles d'organogels et des interactions responsables de leur formation, qu'ils soient à un ou plusieurs constituants, ainsi qu'aux méthodes de caractérisation habituelles pour ce type de matériau. Le chapitre II est relatif à la caractérisation approfondie de deux organogélifiants modèles et à l'étude de l'élaboration de nanostructures spatialement organisées, mettant en œuvre une méthode originale de confinement à l'aide de membranes poreuses d'alumine. Enfin, le chapitre III présente de nouveaux organogélifiants luminescents fonctionnalisés par une, deux ou trois unités pyrényles. Le manuscrit s'achève par une partie expérimentale et les annexes.

Chapitre I. Organogels et méthodes de caractérisation : éléments bibliographiques

1. Gélification avec des molécules de faible masse moléculaire

Les organogélifiants de faible masse moléculaire (LMWG, pour *Low Molecular Weight Gelators*) constituent une classe de composés capables de générer des structures auto-assemblées hautement organisées, conduisant à des architectures fibrillaires constitutives de phases de type « gel ». L'obtention de ces phases résulte de la formation de nanofibres qui tissent un réseau dans un solvant organique et piègent ce dernier. Le solvant inclus, assurant la stabilité de la phase gel, peut alors être évaporé pour fournir un réseau de nanofibres enchevêtrées, appelé « xérogel » (Figure 1). La formation de ces fibres est régie par des interactions faibles (e.g. liaisons hydrogène, interactions π - π ...) et des effets solvophiles-solvophobes qui permettent l'obtention de matériaux hautement organisés à l'échelle supramoléculaire. Ceci fait de ces matériaux de bons candidats pour des applications très diverses [1, 2, 4] relevant par exemple du domaine biomédical ou encore de la préparation de dispositifs optiques ou électroniques miniaturisés.[5, 6] De plus, les organogels de LMWG peuvent être utilisés comme « *template* » pour la préparation de matériaux poreux inorganiques avec des structures tubulaires, fibrillaires ou hélicoïdales,[7-11] pour la délivrance de médicaments,[12-16] ou pour la reconnaissance moléculaire.[17-19] C'est pourquoi au cours des dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de ce type de matériaux, non seulement pour comprendre les questions fondamentales liées à la structuration des agrégats dans les gels mais aussi pour exploiter ces propriétés originales pour diverses applications.

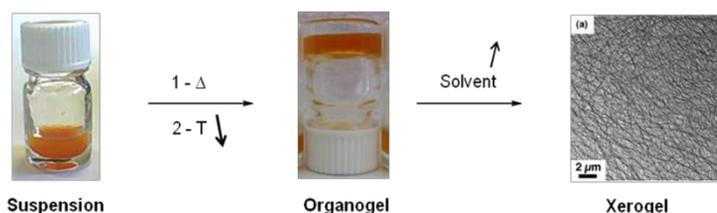


Figure 1. Séquence de préparation de fibres autoassemblées à partir d'un LMWG.

Dans le cas général, un organogel peut être formé par une simple séquence de chauffage-refroidissement d'un organogélifiant dans un solvant donné. Un organogel typique consiste en un mélange de seulement 0,1 – 10% w/w de gélifiant, alors que le pourcentage massique peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées dans le cas d'un gel de polymère covalent.[14] La concentration minimale nécessaire en organogélifiant pour atteindre la gélification s'appelle la Concentration Critique de Gélification (CCG). Le xérogel obtenu après l'évaporation du solvant se caractérise souvent par une haute porosité (15-50%), une grande surface spécifique (150-900 m².g⁻¹) et une petite taille des pores (1-10 nm).[20]

Les structures chimiques des deux constituants, le gélifiant et le solvant, sont évidemment déterminantes pour influencer le processus de gélification.[1, 2] En particulier, les LMWG s'appuient sur une combinaison d'interactions non-covalentes intermoléculaires propices à la construction de ces édifices supramoléculaires.

Parmi la bibliographie récente très abondante relative à ce domaine, seront plus particulièrement développés dans ce chapitre, des aspects généraux des LMWG directement corrélés à ce travail de thèse et relatifs : a) à l'obtention des gels (nature des interactions, impact de la nature du solvant, gels à plusieurs constituants organiques), b) au cas des gels luminescents, ainsi que c) les méthodes de caractérisation utilisées.

1.1. Interactions propices à la gélification

Deux familles de gels sont habituellement considérées : les gels « chimiques », qui mettent en œuvre des interactions covalentes (liaisons) entre molécules et les gels « physiques » qui s'appuient sur des interactions « faibles » comme les liaisons hydrogène, les interactions π - π , donneur-accepteur (transfert de charge), les liaisons de coordination, les liaisons ioniques ou encore les interactions de type van der Waals. [3, 20]

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail, à cette deuxième catégorie de gels. Ces gels sont formés par le piégeage de molécules de solvant par un réseau de fibres constituées des molécules du gélifiant qui se sont auto-assemblées par le biais d'interactions non-covalentes. Aussi, ce type de gel est parfois qualifié de « gel supramoléculaire » et est basé sur la répétition du même motif unitaire. Une conséquence de ce caractère non-covalent des interactions mises en jeu, est que ces gels sont thermoréversibles, c'est à dire qu'ils retrouvent l'état liquide au-delà d'une certaine température et repassent à l'état gel lors du refroidissement.

Bien que la structure chimique de la plupart des gélifiants soit assez simple, il est difficile de prévoir avec précision les critères structuraux nécessaires aux propriétés gélifiantes.

Le moteur de ce processus étant la capacité de la molécule à s'auto-assembler, celle-ci doit être porteuse de plusieurs fonctions complémentaires.

Par ailleurs, notons que l'aptitude à s'auto-assembler s'appuie sur un équilibre délicat entre interactions intermoléculaires gélifiant/gélifiant et gélifiant/solvant, ce dernier étant, par définition, largement majoritaire dans le milieu. Aussi, une difficulté majeure dans la prédiction des propriétés gélifiantes, tient au fait que ces propriétés sont évidemment très dépendantes de la nature du solvant utilisé.

Des tendances se dégagent néanmoins. Dans la majorité des cas, la présence de groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, amide, urée ou acide carboxylique, permet de former des assemblages par des liaisons hydrogène (liaisons-H). La possibilité d'empilements π - π constitue une autre voie pour la conception d'organogélifiants ainsi que l'existence d'interactions intermoléculaires dipôle-dipôle ou donneur-accepteur. Ces différentes interactions ne sont pas exclusives les unes des autres et leur existence simultanée peut même être parfois nécessaire comme cela a récemment été montré au laboratoire. [21] Une autre exigence structurale, même s'il y a des exceptions, repose sur la présence de longues chaînes hydrocarbonées.

En résumé, ces observations, souvent empiriques, permettent de rationaliser les grandes tendances nécessaires à la construction d'organogélifiants. [2]

1.1.1. Liaison hydrogène due à la fonction amide secondaire

De nombreux composés possédant au moins deux fonctions amide secondaire sont capables de s'auto-assembler dans des solvants organiques, pour former des agrégats fibrillaires grâce à l'établissement de liaisons-H intermoléculaires de type N-H...O=C. L'énergie de la liaison-H peut varier d'une manière générale de 4 à 120

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [22] Les liaisons-H dues à la fonction amide sont parmi les plus fréquemment rencontrées pour la stabilisation d'assemblages supramoléculaires naturels ou synthétiques. Bien que la formation de liaisons hydrogène amide-amide soit dans l'eau essentiellement guidée par l'entropie, elle est sous contrôle de l'enthalpie dans des solvants lipophiles et conduit à une énergie libre négative $\Delta G = -28 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Par conséquent, les liaisons-H intermoléculaires amide-amide sont favorisées à la fois dans des environnements hydrophiles et hydrophobes. [23] Un cas simple est présenté avec les diamides **1** et **2**. [24]

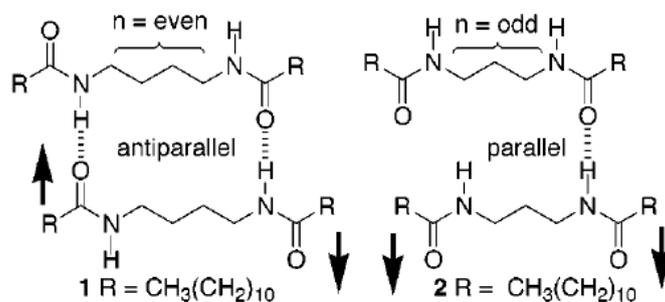


Schéma 1. Structures parallèle et antiparallèle des diamides **1** (avec $n=4$) et **2** (avec $n=3$). [24]

Ceux-ci diffèrent par la longueur du bras espaceur entre les deux fonctions amides, avec un nombre pair de méthylène (n compris entre 0 et 8) dans le cas de **1**, et donc une organisation antiparallèle des dipôles, et un nombre impair (n compris entre 1 à 9) pour **2** (arrangement parallèle) (Schéma 1). Bien que différemment disposées, ces fonctions amide permettent dans les deux cas d'atteindre des gels, traduisant la force de cette interaction. Néanmoins, la différence d'arrangement s'accompagne de modifications remarquables des propriétés des deux séries d'organogélifiants (n pair et n impair), puisque température de fusion, température de transition sol-gel et concentration critique de gélification, varient de façon homogène en passant d'un membre de la série pair à un membre impair. Ce résultat remarquable illustre la façon dont une modification mineure de la conception du gélifiant peut influencer sur les processus d'auto-assemblage lors de la gélification. [24]

La spectroscopie IR constitue évidemment un outil particulièrement adapté pour évaluer le rôle des liaisons hydrogène dans le processus de gélification. Une illustration en est donnée avec l'organogélifiant **3**, étudié dans le cyclohexane (2 wt%). [25] La formation des gels étant thermoréversible, une solution isotrope est obtenue après le chauffage du gel, ce dernier étant restitué par refroidissement de la solution obtenue. Cette évolution peut être suivie par IR. L'intensité des bandes liées aux vibrateurs N-H liés (3302 cm^{-1}) diminue lorsque la température est augmentée, traduisant l'apparition de N-H libres (3457 cm^{-1}). [25] (Figure 2)

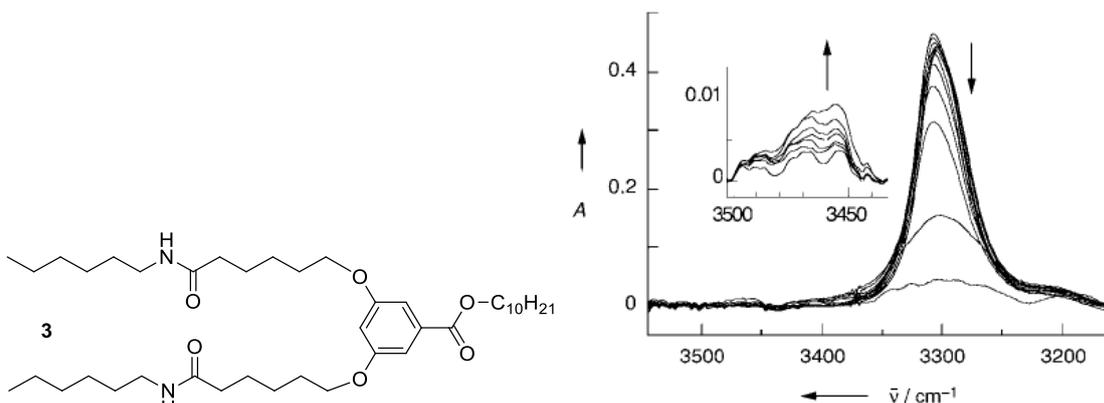


Figure 2. Spectre IR du gel de **3** dans le cyclohexane (2 wt%) pour des températures variant de 26°C à 64°C . [25]

Il nous semble intéressant de discuter à ce stade une utilisation originale de l'organogéifiant **3**. Les fibres et/ou nanotubes obtenus par auto-assemblage de **3** peuvent en effet être utilisés comme « *template* (gabarit) » pour la préparation de résines mésoporeuses (Figure 3).[26, 27]

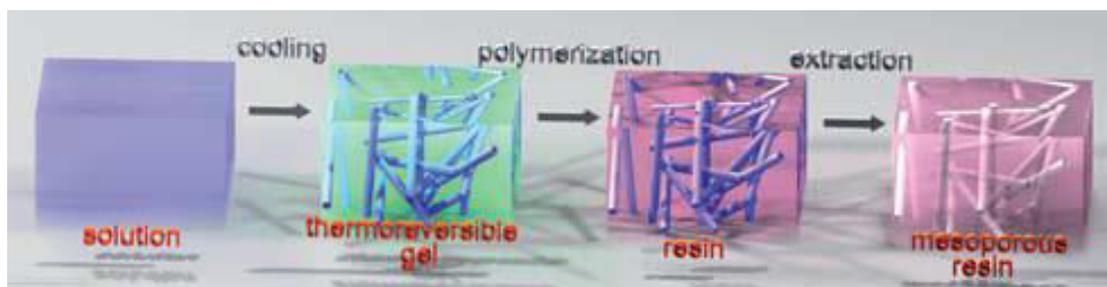


Figure 3. Principe de la formation d'une résine mésoporeuse à partir de **3**. Le mélange du géifiant et d'un monomère est chauffé pour obtenir une solution isotrope, puis le géifiant s'auto-assemble lors du refroidissement pour former un gel thermoréversible contenant des nanotubes, la photopolymérisation de la matrice produit une résine contenant des nanotubes, ces nanotubes sont désassemblés et extraits afin de former une résine poreuse pour des applications en catalyse.[27]

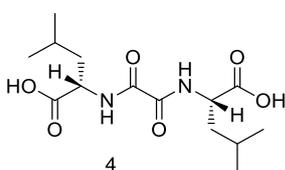
Une variété considérable de nanofibres a pu ainsi être préparée par auto-assemblage de dérivés bis-amide divers. Selon les fonctions intégrées dans ces systèmes, les gels pourront éventuellement posséder des propriétés physiques particulières (optiques ou électroniques par exemple).

Cas des dérivés d'acides aminés et de peptides

L'aptitude des peptides à former des structures secondaires de type hélices ou feuillettes est bien établie et s'appuie sur des liaisons hydrogène N-H...O=C intra- ou intermoléculaires.[20] Il n'est donc pas surprenant de constater que de nombreux petits peptides, intégrant notamment des restes lysine, un acide aminé possédant plusieurs groupements fonctionnels donneur/accepteur de liaisons hydrogène, présentent des propriétés géifiantes dans certains solvants.[28-33] On peut également noter que les gels basés sur les peptides peuvent non seulement présenter des propriétés thermoréversibles mais peuvent aussi, dans certains solvants, s'avérer thermostables.[34] Un exemple pertinent dans ce contexte est le géifiant **4** qui intègre deux motifs leucine et qui forme des gels thermoréversibles ou thermostables selon le solvant organique utilisé. Les gels présentent une stabilité thermique remarquable pour des solvants de polarité modérée (Tableau 1) et s'avèrent thermoréversibles dans des solvants de polarité élevée (eau, alcools). Cet exemple illustre l'effet déterminant de la nature du solvant dans le processus de géification.

Tableau 1. Mélanges de solvants ($T_{éb}/^{\circ}\text{C}$; v/v) et températures de décomposition correspondant ($T_d/^{\circ}\text{C}$) des gels thermostables de bis(LeuOH) oxalamide **4** ($C_g = 0.12\text{--}0.14 \text{ mol dm}^{-3}$).[34]

Solvant	T_d
Acétone (55) / DMSO, 17/1	100
Butan-2-one (80) / DMSO, 16/1	125
THF (67) / DMSO, 12/1	120
CCl_4 (77) / DMSO, 7/1	128
EtOAc (77) / DMSO, 10/1	120
EtOAc (77) / MeOH, 10/1	128



1.1.2. Liaison hydrogène due à la fonction urée

La capacité de la fonction urée à générer des liaisons hydrogène fortes est bien établie. Cette fonction est par conséquent très utilisée dans les structures de gélifiants organiques.[35-42]

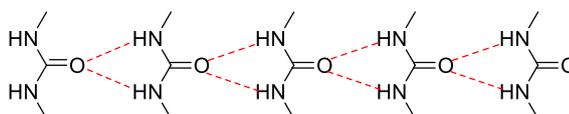


Schéma 2. Liaisons hydrogène entre motifs urée.[41]

Une famille de référence de dérivés LMWG bis-urée correspond au composé **5** (Schéma 3), décrit par Feringa et Coll. Ces gélifiants se sont avérés remarquablement efficaces pour induire la gélification de divers solvants organiques à très faibles concentrations [36] et ont fait l'objet d'une étude détaillée visant à rationaliser leurs propriétés gélifiantes. Un intérêt notable de ce gélifiant repose sur son obtention en une seule étape de synthèse à partir de produits de départ commerciaux (1,12-diaminododécane et isocyanate de dodécyle). Ces composés forment spontanément des fibres qui conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel étendu en solution, car ces molécules sont agrégées par la formation de multiples liaisons-H intermoléculaires entre groupements urée.

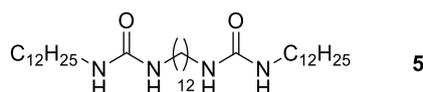


Schéma 3. Un exemple du dérivé bisurée, le composé **5**. [36]

1.1.3. Interactions π - π

La présence de groupements aromatiques ou hétéro-aromatiques, généralement à forte extension π , est souvent favorable au processus de gélification par établissement d'interactions π - π . La propension de ces espèces à s'agréger se justifie donc par leur relative planéité. Ce type d'interaction π - π s'établit entre plans de noyaux aromatiques séparés par une distance d'environ 3.5 Å, avec une énergie inférieure à 50 kJ.mol⁻¹. [22] Les chromophores à système- π les plus connus dans la littérature relative aux gels, sont des dérivés de benzène, anthracène, triphénylène, pyrène, azobenzène, porphyrine et tétrathiafulvalène (TTF).

Par exemple ce dernier, riche en électrons, a récemment fourni plusieurs familles de gélifiants. En effet, par son caractère donneur- π , l'unité TTF est particulièrement intéressante en vue de générer des fibres conductrices après dopage. Ainsi, les gels issus du composé **6** présentent une conductivité de 2.10⁻⁵ s.cm⁻¹. [43]

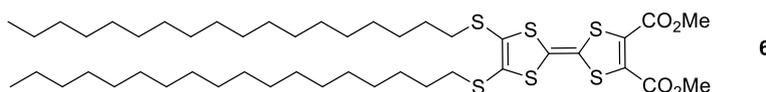


Schéma 4. Composé **6**.

La combinaison d'interactions π - π et de liaisons-H est très fréquente et a par exemple récemment permis l'obtention de LMWG de symétrie C3 comme l'illustre le cas du composé **7** préparé au laboratoire. [44-46] (Figure 4)

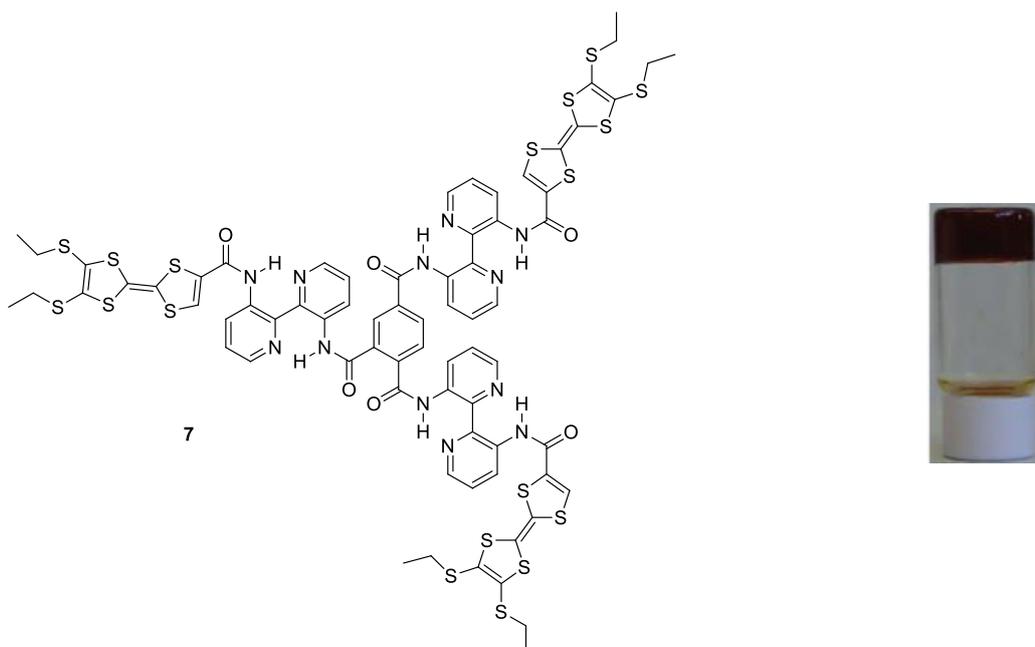


Figure 4. Composé **7** et gel de **7** dans le 1,2-dichlorobenzène ($3,97 \times 10^{-3}M$).[44]

Ces systèmes- π étendus sont par ailleurs l'objet d'un intérêt considérable compte tenu des propriétés électroniques/optiques intrinsèques et des applications potentielles que les gels correspondants portent dans le domaine de l'électronique organique.[3, 47] Une revue conséquente dédiée aux "gélifiants- π " et à leurs applications a récemment été produite.[2]

1.2. Cas des organogels intégrant deux composés (hors solvant)

1.2.1. Organogels construits avec deux gélifiants (« gels mixtes »)

Des organogels peuvent être obtenus par combinaison de deux gélifiants. Dans ce contexte, des études comparatives de stabilité et de morphologie ont été menées entre un gel mixte et les organogels des deux gélifiants constitutifs, considérés individuellement.[48-51] La stabilité de tels gels mixtes dépend du rapport molaire entre les deux composés, ce qui a pu être confirmé par les mesures de température de transition gel-sol.[50] Tous les cas de figure ont pu être observés quant à la morphologie et aux propriétés (cf DSC § 3.1.1) des fibres auto-assemblées, à savoir : a) le mélange des deux gélifiants conduit à la construction de deux réseaux individuels, correspondant à chacun des deux organogélifiants qui maintient ses caractéristiques propres (cas du mélange des composés **8** et **9**, Figure 5) ;[48] b) l'un des deux gélifiants présente un effet dominant sur la morphologie du gel mixte, comme dans le cas du mélange de **10** avec **11** qui s'avère très comparable à **11** seul, sur une large gamme de rapport molaire entre les deux gélifiants (Figure 6) ; [49] c) enfin, le gel mixte résultant présente une morphologie totalement différente comparée à celles des deux gélifiants **12** et **13** considérés individuellement (Figure 7).[50]

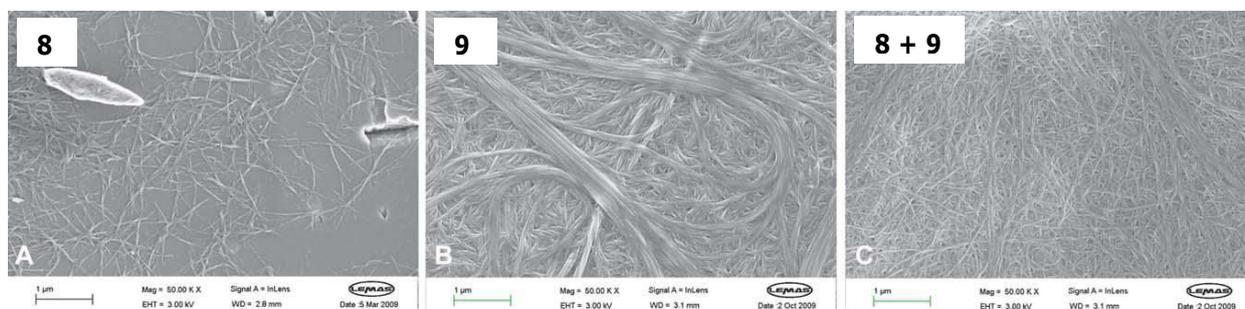
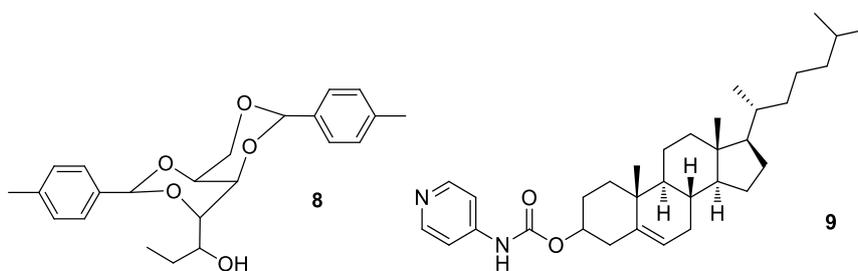


Figure 5. Images de MEB des xérogels à partir des gels formés dans 1,2-dichlorobenzène de : A) gélifiant **8**, B) gélifiant **9** et C) le mélange des gélifiants **8** et **9**. [48]

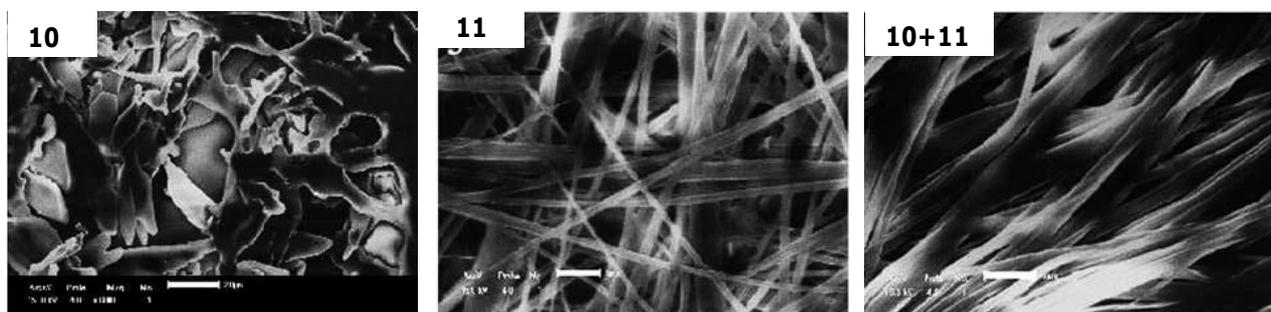
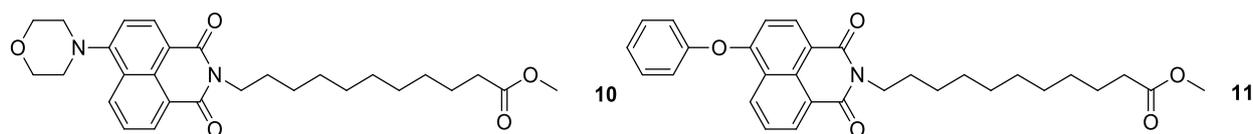


Figure 6. Images de MEB des xérogels obtenus à partir de **10**, **11** et du mélange de **10** et **11** (barre d'échelle (de gauche à droite) = 20, 5, et 5 µm). [49]

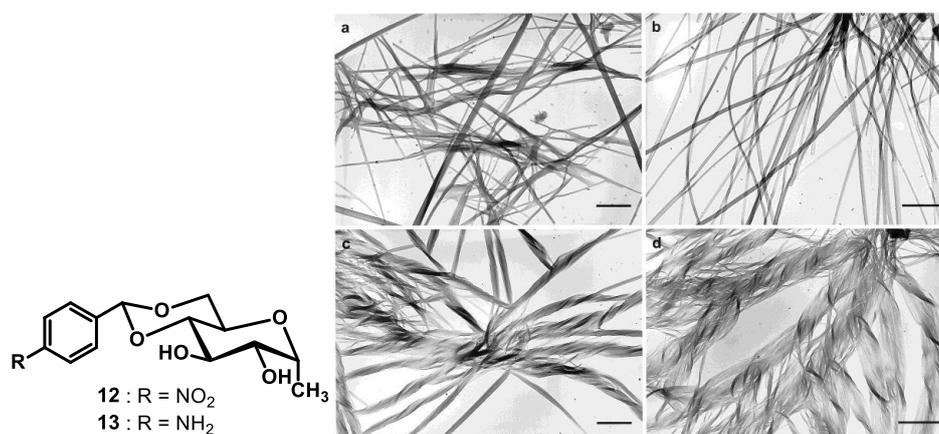


Figure 7. Images de MET des gels de **12** (a), de **13** (b) et de **12** + **13** avec un rapport molaire de 1 : 1 (c et d), 3 wt% dans l'éther diphenylique (barre d'échelle = 1 µm). [50]

1.2.2. Organogels obtenus par le mélange de deux non-gélifiants

A l'inverse, un gel peut être obtenu par mélange de composés non gélifiants.[30, 52-58] On peut par exemple considérer le cas du composé **14** (Schéma 5), dérivé d'une structure de type cholestérol qui ne présente pas de capacité de gélification. L'ajout d'acide 3-cholestéryloxy-carbonylpropanoïque (composé **15**), également non gélifiant, s'accompagne de la formation d'un gel. Les liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe (Schéma 5) sont responsables de la gélification dans des alcools et des solvants aromatiques, et les fibres présentent en outre des comportements mésomorphes typiques de cristaux liquides thermotropes.[59]

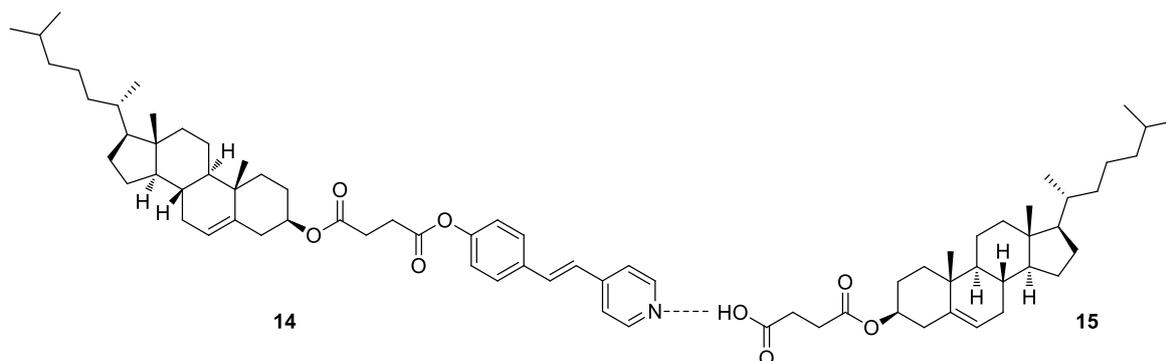


Schéma 5. Adduit formé par liaisons hydrogène entre les composés **14** et **15**. [59]

1.2.3. Organogels obtenus avec un gélifiant et un dopant non gélifiant (métal, molécule organique)

Métallogels

Des travaux considérables sont aujourd'hui dédiés aux métallogels, [60-66] qui constituent une famille prometteuse dans le domaine des matériaux fonctionnels. En plus de participer à la structuration supramoléculaire, l'incorporation d'ions métalliques aux gels permet d'apporter des caractéristiques supplémentaires au système, comme par exemple des propriétés catalytiques, conductrices, magnétiques, optiques, ou encore une activité redox, qui renforcent l'attrait pour ces matériaux.[67] Quelques exemples représentatifs de tels gélifiants sont proposés en Schéma 6.

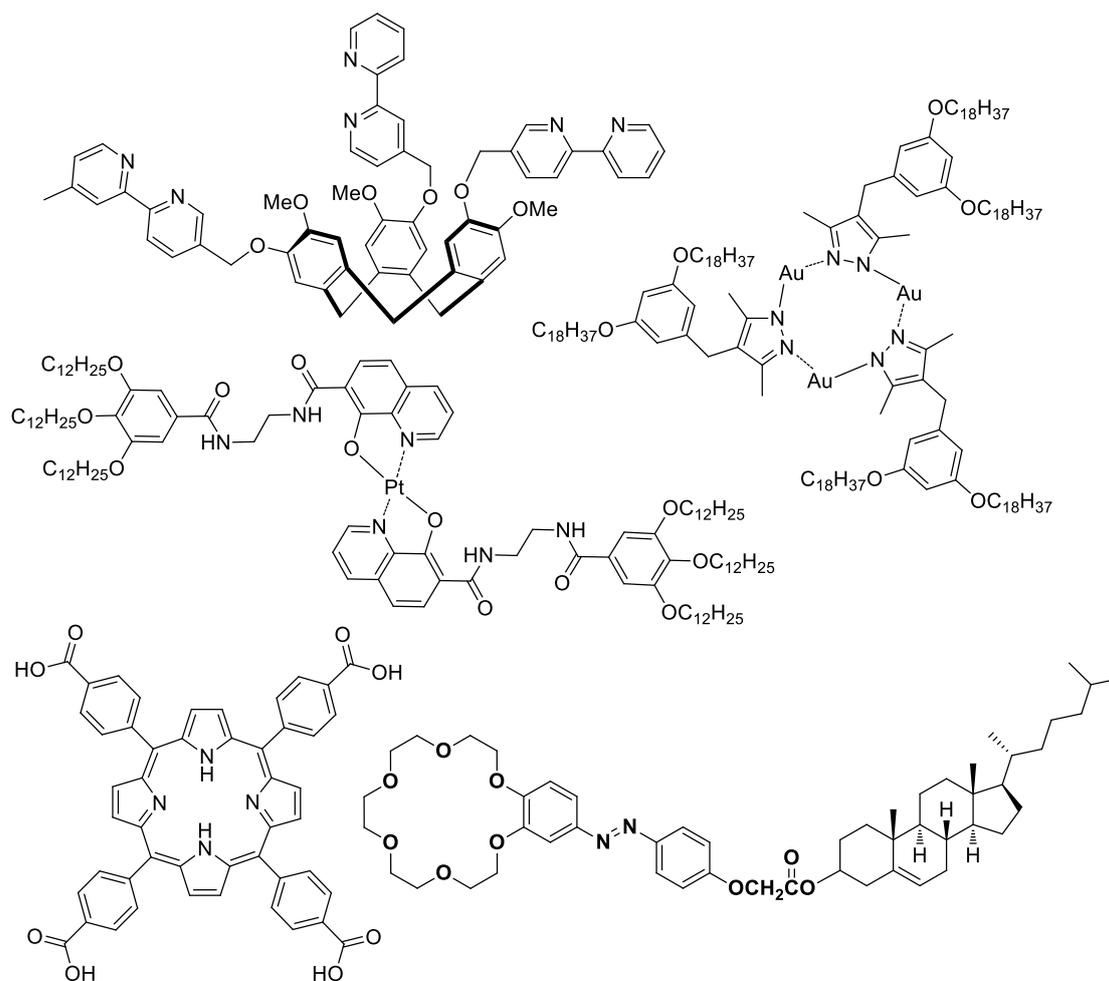


Schéma 6. Exemples de structures conduisant à des métallogels.[60, 61, 66]

Dopage d'un organogel avec une molécule organique

Les organogels formés par l'assemblage de deux composés purement organiques pouvant donner lieu à un transfert de charge (un donneur et un accepteur d'électrons) sont intéressants grâce à leurs applications potentielles en électronique ou en photonique organiques (conductivité, Optique Non-Linéaire).[68-73]

Dans ce contexte, une gélification à deux constituants a pu être observée par exemple par interaction entre un dérivé d'acide biliaire, porteur d'un groupe aromatique riche, (composé **16**) et un accepteur- π , la trinitrofluorénone (composé **17**, TNF), dans des solvants organiques (en particulier des alcools) [74]. Il est intéressant de noter que la gélification la plus efficace a été obtenue dans ce cas en utilisant une stœchiométrie 1:1 des deux composants. Ce processus de gélification a pu être clairement associé à une augmentation de l'interaction donneur-accepteur, grâce à un suivi par spectroscopie UV-visible en fonction de la température qui met en évidence l'évolution de la bande de transfert de charge autour du point T_{gel} . (Figure 8)

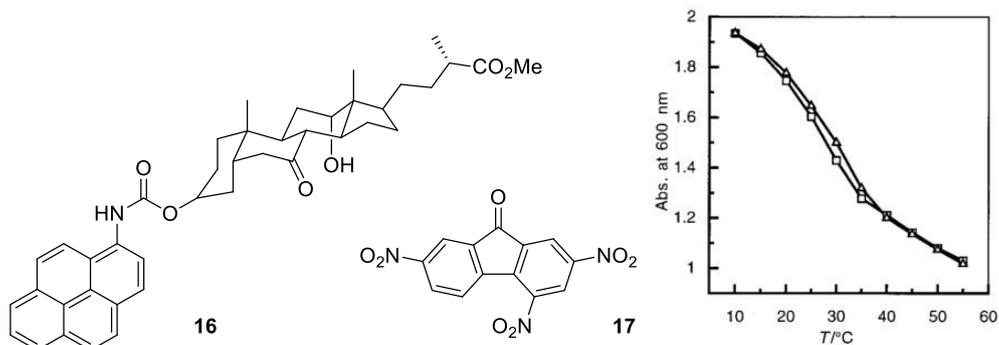


Figure 8. Structures des composés **16** et **17** et variation de l'absorbance à 600 nm (bande de transfert de charge), ($l = 1$ mm) en fonction de la température, pour le gel du mélange de **16** et **17** dans CHCl_3 (62 mM de chaque composé) : (\square) refroidissement et (Δ) chauffage.[74]

Un autre exemple illustratif est le cas de l'organogéifiant **18** préparé au laboratoire, qui s'avère capable de former des gels stables dans une large gamme de solvants organiques,[21, 75] et qui dans son état gel, s'avère également capable d'incorporer des nanotubes de carbone.[76] Cette aptitude tient à l'existence d'interactions π - π entre les plateformes polyaromatiques pyrène et les parois des nanotubes. L'incorporation de ces derniers (0,1% en masse), a pour conséquence la modification de la morphologie du gel mais aussi une augmentation de sa conductivité, une fois oxydé avec des vapeurs d'iode.

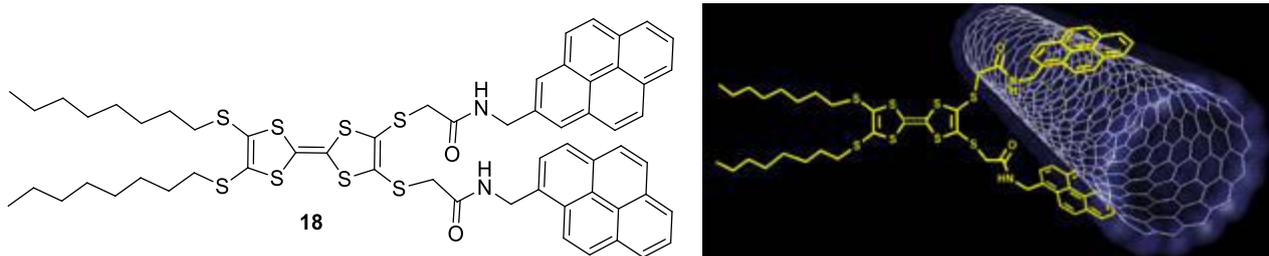


Figure 9. Composé **18** et illustration de son interaction avec un nanotube de carbone.

D'autres types d'interactions (liaisons-H,[77] hôte-invité[78, 79]) peuvent également être envisagées entre les deux composés organiques.

Par sa souplesse de mise en œuvre, la combinaison de deux composés s'avère donc une stratégie particulièrement adaptée pour atteindre de nouveaux gels doués de propriétés à la demande. Cette diversité peut également se traduire par des degrés de structurations variées pour les matériaux résultants. Par exemple, au-delà de l'auto-assemblage du géifiant diamide **19**, qui donne spontanément naissance à des fibres hautement structurées (Schéma 7), l'introduction d'un co-géifiant (ici un cyanurate dCA), permet d'accéder à des nanostructures significativement différentes.[80]

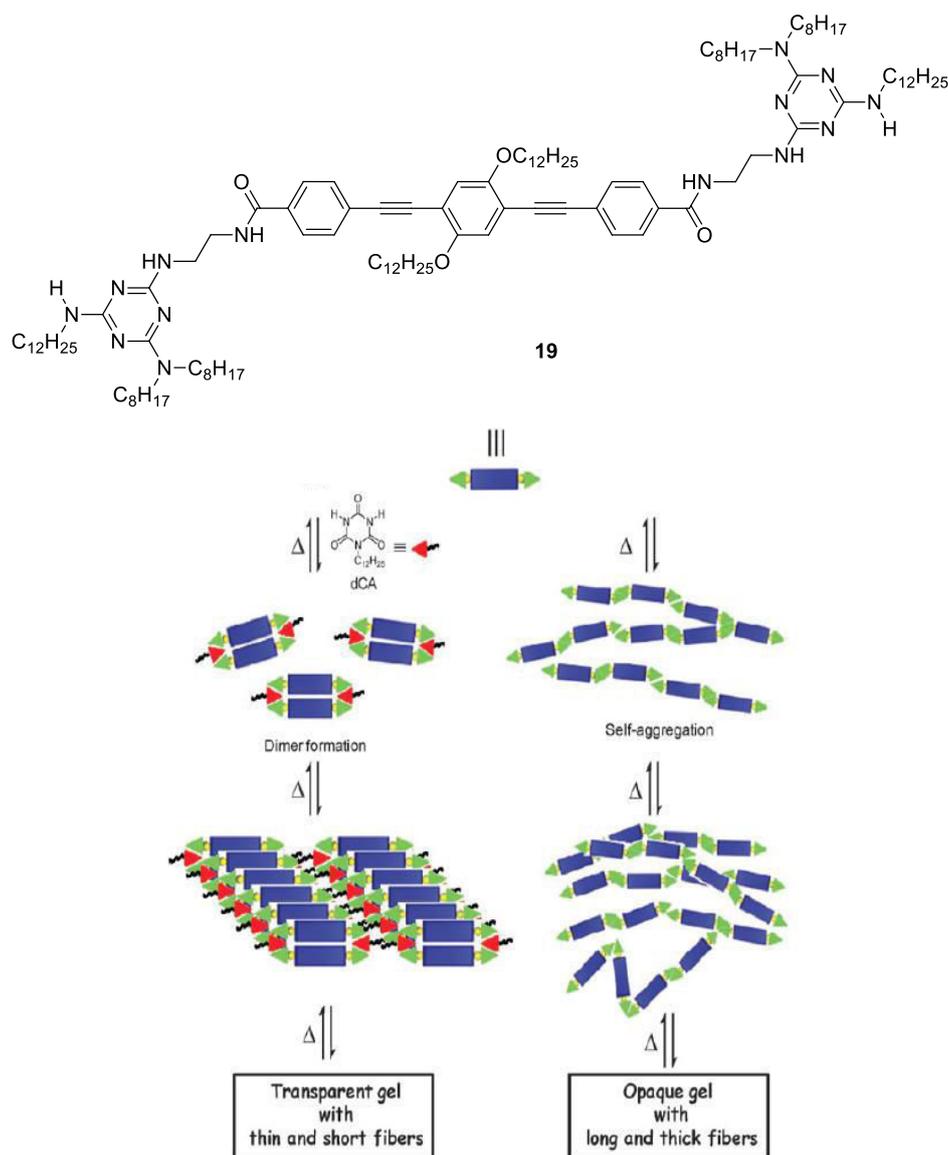


Schéma 7. Processus d'auto-assemblage du composé **19** en absence et en présence de dCA.[80]

1.3. Organogels stimulables [3, 81]

Des travaux considérables ont récemment été produits pour l'élaboration de gels stimulables à partir de LMWG. Ces derniers sont alors susceptibles de pouvoir subir une transition gel-sol, éventuellement réversible, par action d'un stimulus chimique ou physique approprié.[3, 81-84] Différents types de stimuli chimiques peuvent être utilisés (Schéma 8): addition d'un ion,[82, 85] modification du pH,[86-88] réaction rédox.[69, 89-92] De même, pour certains composés, une transition (gel-sol ou sol-gel) peut être obtenue par application d'un stimulus physique, comme une irradiation,[93-97] l'utilisation d'ultrasons (sonogels),[98] ou encore un stimulus mécanique (gels auto-réparants).[99, 100] L'avantage des stimuli physiques repose sur l'absence de pollution du milieu par un agent extérieur, permettant d'envisager plus facilement la réversibilité du processus de changement de phases (gel-sol). Notons enfin que certains organogels peuvent répondre à plusieurs stimuli, problématique qui a fait l'objet de nombreux travaux récents.[21, 101-107]

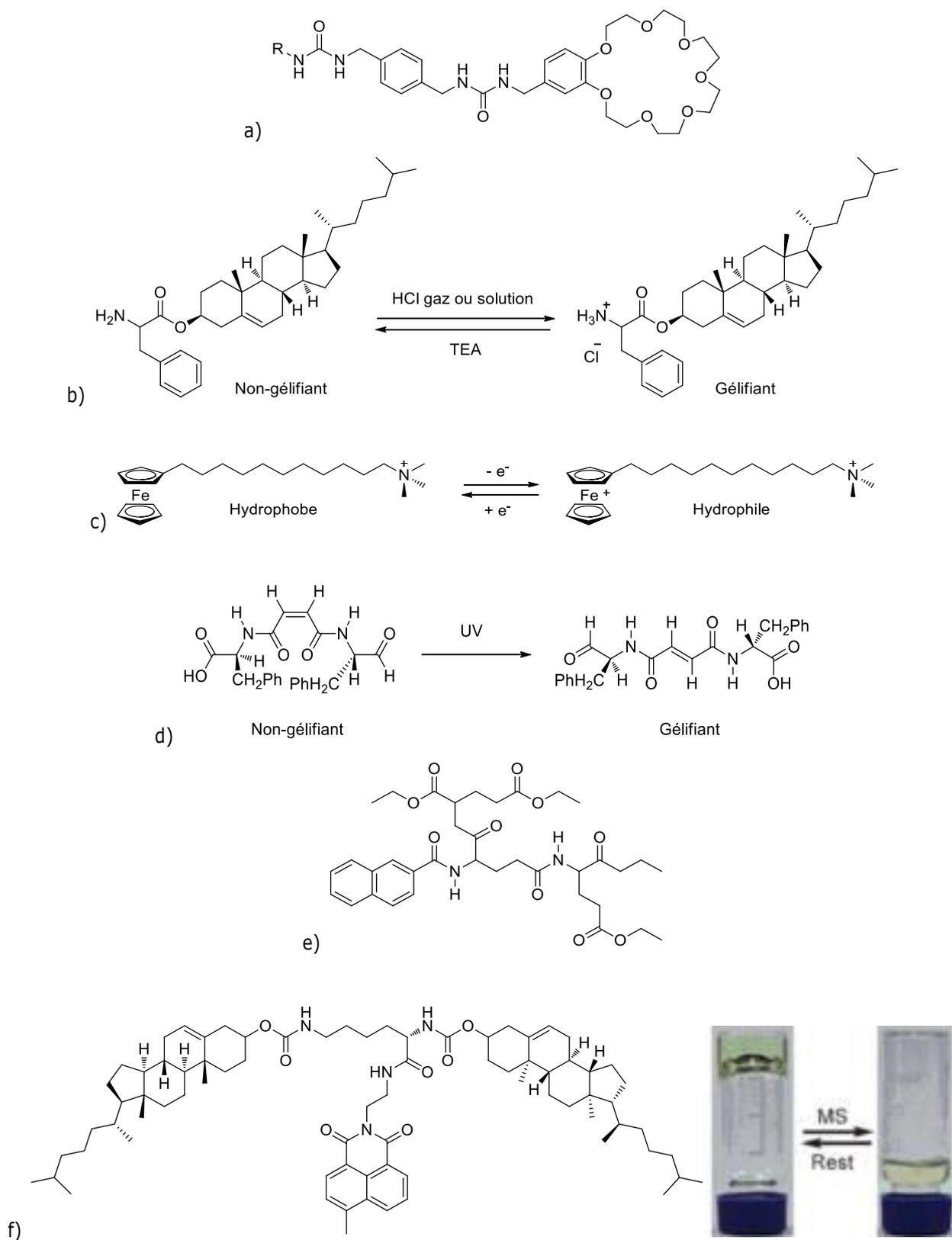


Schéma 8. Exemples de gélifiants LMWG répondant à un stimulus : a) stimulation à l'aide d'un anion ; b) modification pH, c) réaction redox, d) irradiation ; e) ultrasons ; f) mécanique.[82, 84, 88, 98, 99]

Ce type d'organogels stimulables offre des perspectives d'applications dans différents domaines, comme la construction de circuits logiques [83] ou encore la détection d'analytes. Pour cette dernière application, on

citera par exemple la détection de l'ion fluorure à l'aide d'organogélifiants porteurs de NH amidiques, bons donateurs de liaisons-H et donc largement utilisés pour la reconnaissance d'anions.[108-115]

2. Organogels luminescents

Les propriétés de luminescence constituent un axe actuel de développement des LMWG. En effet, ces derniers présentent une capacité à s'auto-organiser à longue distance et selon un processus aisé à mettre en œuvre, des fonctionnalités intégrées à la molécule de LMWG. La luminescence décrit la transition d'un état excité d'une molécule vers son état fondamental, par un processus radiatif. Elle peut se décliner en fluorescence (lorsque les états initiaux et finaux sont de la même multiplicité, généralement des états singulets) et en phosphorescence (lorsque la multiplicité de spin des états initiaux et finaux sont différents, généralement un état initial triplet et un état final singulet).

Dans les gels, les changements de luminescence peuvent être provoqués par l'agrégation moléculaire, qui est en particulier favorisée dans le cas de dérivés propices à des empilements π - π , composés souvent polyaromatiques. Ainsi, les systèmes π -conjugués constituent de bons candidats pour constituer des organogélifiants fluorescents. Par exemple, des dérivés de pyrène (voir aussi introduction du chapitre III),[73, 116-118], de triphénylène,[119-126] de *n*-acènes,[96, 97, 127-131] de fluorène [132-137] et divers unités hétéroaromatiques [49, 138-150] ont permis la formation de fibres auto-assemblées fluorescentes.

A l'inverse, on peut noter que l'agrégation supramoléculaire d'un organogélifiant non fluorescent peut produire des organogels fortement luminescents comme c'est le cas avec un dérivé de benzène-1,3,5-tricarboxamide dans des solvants organiques aprotiques (Schéma 9).[151]

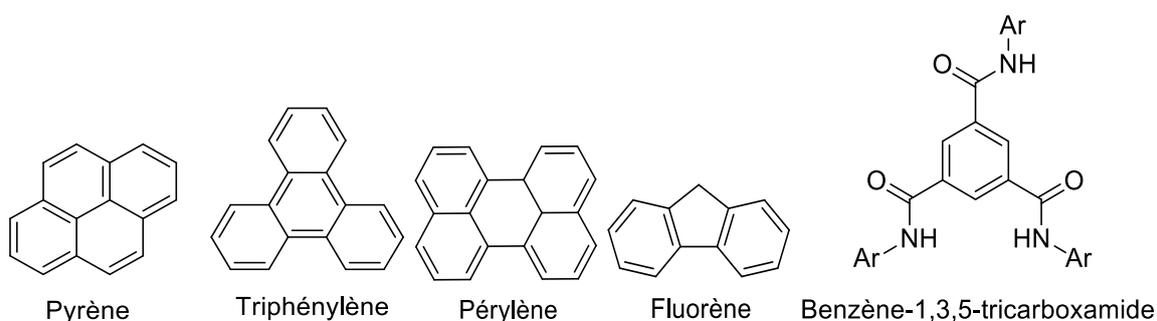


Schéma 9. Exemples de motifs donnant naissance à des organogels luminescents.[2]

Certains organogels luminescents s'avèrent des détecteurs efficaces de cations[152] ou d'anions [130, 153] ou peuvent se prêter à d'autres applications s'appuyant sur un processus photo-sensible.[2, 89, 154, 155]

Sur cette base, dans ce travail de thèse, nous avons focalisé nos efforts sur l'obtention de nouveaux gels luminescents à base de pyrène (Cf. Chapitre III), sur l'étude de la relation structure LMWG / propriétés de l'organogel, ainsi que sur la mise en forme de ce type de matériaux (Cf. Chapitre II). Pour être menées à bien, les différentes étapes de ce travail ont nécessité la mise en œuvre de multiples outils de caractérisation.

3. Méthodes de caractérisation des organogels et xérogels

3.1. Mesures de température de transition gel-sol (T_{g-s})

3.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La méthode DSC est largement utilisée pour déterminer la température de transition gel-sol (T_{g-s}) qui est la température à laquelle le gel devient une solution.[48, 55, 156-159] Elle permet une mesure directe de la température à laquelle la transition gel-sol a lieu (à la fois au chauffage (T_{g-s}) et au refroidissement (T_{s-g})) et de l'enthalpie de changement de phase ($\Delta H_{gel-sol}$). Elle peut donner en outre un aperçu de la thermodynamique des interactions gélifiant – gélifiant. Dans la DSC, la différence d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon par rapport à un composé de référence, est mesurée en fonction de la température. Lorsque l'échantillon subit un changement de phase, comme une transition gel-sol (processus endothermique), plus de chaleur devra être fournie par rapport à la référence afin de maintenir les deux à la même température. Lors du refroidissement, le matériau subit une transition sol-gel (exothermique), et moins de chaleur devra être fournie que pour la référence. D'un point de vue quantitatif, la différence de flux de chaleur associée à une transition de phase permet la mesure de la quantité de la chaleur qui lui est associée par intégration de la courbe de DSC. En général, la DSC est effectuée dans les deux modes de chauffage et de refroidissement afin d'évaluer à la fois les transitions endothermique et exothermique et d'évaluer la thermo-réversibilité du changement de phase gel-sol. En outre, plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement peuvent être effectués, ce qui peut être instructif. Ainsi, il faut noter que le deuxième cycle de l'échantillon correspond à un gel qui s'est formé sous les conditions de refroidissement de la rampe de refroidissement de DSC. En conséquence, ce matériau peut être différent du gel initialement introduit dans la nacelle du calorimètre. Enfin, il est à noter que la DSC nécessite l'utilisation de gels à des concentrations relativement élevées.[160]

La DSC est très couramment utilisée pour corréler les performances des gels (par exemple leur capacité à former des liaisons hydrogène intermoléculaires) et la T_{gel} .[161] Une illustration de l'efficacité de cette méthode est donnée par la caractérisation menée sur un gel mixte constitué de deux réseaux différents à partir des LMWG **8** et **9** précédemment mentionnés (Figure 10).[48] Les signatures DSC associées à chaque gélifiant individuel **8** et **9** sont observées dans le cas du gel mixte (1/1). C'est ainsi la première fois qu'une preuve claire a été fournie indiquant la coexistence de deux réseaux indépendamment identifiables thermiquement, dans un même gel multi-gélifiants (Figure 10).

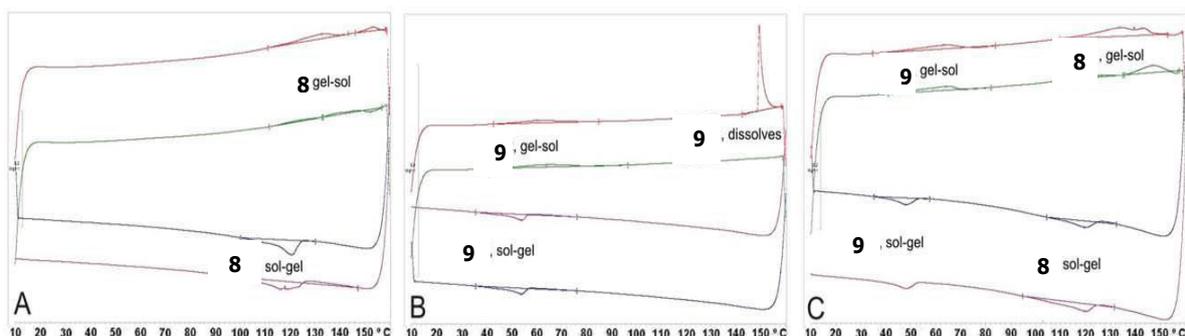


Figure 10. Thermogrammes DSC de : A) gélifiant **8**, B) gélifiant **9** et C) mélange équimolaire de **8** et **9** ; gels formés dans le 1,2-dichlorobenzène; cycles de chauffage (1^{er} en rouge, 2^{ème} en vert) et de refroidissement (1^{er} en bleu et 2^{ème} en violet).[48]

3.1.2. Méthode du tube incliné

Cette méthode empirique est couramment utilisée pour déterminer la T_{g-s} d'un gel.[48, 55, 56, 78, 162-164] Un tube à essai contenant le gel est immergé à l'envers dans un bain d'eau thermostaté. La température de la T_{g-s} est déterminée quand le gel commence à couler lors du chauffage contrôlé du bain. Ce qui est alors mesuré est le point auquel la limite élastique exercée par le gel sous la force de gravité empêche la matière de s'auto-soutenir. Il est essentiel d'utiliser la même masse d'échantillon et le même type de tube à essai lors de l'exécution d'études comparatives. Cette limitation signifie qu'il est souvent délicat de comparer de manière quantitative les résultats enregistrés dans différents laboratoires.[160]

3.1.3. Méthode de la chute de bille

Kato et Collaborateurs ont développé une autre méthode empirique, très simple et pratique à mettre en œuvre,[165] qui permet de mesurer la transition gel-sol par une bille en acier (ou en verre) placée à la surface d'un gel. Ce dernier est préparé dans un tube de 10 mm de diamètre et ce tube est placé dans un bain d'huile (ou d'eau) thermostaté. Quand on augmente la température, le gel fond; la température à laquelle la bille commence à s'immerger pour rejoindre le fond du tube est considérée comme la température de transition gel-sol. Ces auteurs ont montré que la $T_{gel-sol}$ ne dépend que peu de la masse de la bille dans la mesure où celle-ci est inférieure à 100 mg. Nous avons pour notre part, utilisé des billes en verre de 3 mm de diamètre et pesant 40 mg. Bien que ce type de mesure soit fortement influencé par la tension de surface et par la densité du liquide, cette méthode reproductible est largement acceptée et constitue par conséquent une méthode de base intéressante pour la comparaison de différents gels.[68, 158, 162, 163, 166]

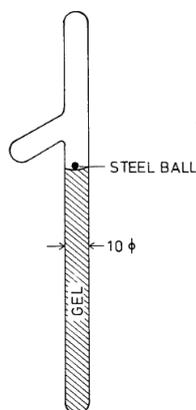


Schéma 10. Méthode de la chute de bille.[165]

3.2. Rhéologie[167]

Les informations délivrées dans ce paragraphe sont essentiellement extraites d'un chapitre de livre récent écrit par C. Chassenieux et L. Bouteiller.[167] La rhéologie vise à étudier la déformation ou l'écoulement d'un échantillon sous une contrainte donnée, afin d'en tirer des informations pertinentes en ce qui concerne la structure interne et la dynamique de l'échantillon. Toutefois, en raison de la diversité des échantillons –solutions diluées jusqu'à des gels et des solides mous– plusieurs types de rhéomètre sont à considérer. Dans leur chapitre de livre, C. Chassenieux et L. Bouteiller expriment en quoi cette méthode peut constituer une source d'informations

extrêmement riche. La rhéologie est adaptée quand les valeurs quantitatives sont recherchées pour décrire la résistance à s'écouler (la viscosité) de solutions. Par ailleurs, la rhéologie peut également fournir des informations utiles à propos de la structure des assemblages (leur taille ou la densité de réticulation), sur leur dynamique, et même sur leur mécanisme d'auto-assemblage. Notons toutefois qu'une expérience de rhéologie sonde un échantillon essentiellement à l'échelle macroscopique, et qu'elle est par conséquent surtout sensible à la formation d'ensembles de grandes dimensions.

Dynamique du système

Les expériences dépendant de la fréquence peuvent fournir des renseignements précieux sur la dynamique d'un système auto-assemblé. L'expérience consiste à mettre l'échantillon en sandwich entre deux plans (ou cylindres), à appliquer une déformation oscillante donnée (ou une contrainte) sur un des plans et enfin, à mesurer le mouvement (ou la déformation) induit de l'autre plan. Le mouvement induit est décomposé en une composante interne et une externe. La composante interne résulte de l'élasticité de l'échantillon et par conséquent, l'amplitude de cette composante est appelée module élastique (G'). A l'inverse, la composante externe révèle l'amortissement des oscillations par la viscosité de l'échantillon, et l'amplitude est appelée le module de perte (G''). Les deux grandeurs G' et G'' dépendent de la fréquence d'oscillation et représentent la signature mécanique du matériau. Lors d'une première approche qualitative, les valeurs relatives de G' et de G'' donnent une indication rapide du comportement essentiellement élastique ou visqueux de l'échantillon.

La Figure 11c montre la signature caractéristique du *gel élastique* formé par l'organogélifiant **20** : $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence de l'expérience. La signature montre que l'échantillon est capable de restituer l'énergie mécanique de l'oscillation. Dans ce cas particulier, la microscopie et les expériences de diffraction montrent que le réseau est formé par l'auto-assemblage du dérivé triphénylène en fibres cristallines, qui sont enchevêtrées et groupées. (Figure 11a et b)[168] Le fait que $G' > G''$ signifie que le réseau ne se relâche pas sous l'application de la contrainte (même à basses fréquences), c'est-à-dire que les fibres ne se rompent pas ni se démêlent. En revanche, le bis-urée **21** (Figure 12) forme des solutions *viscoélastiques*: les objets auto-assemblés présents dans l'échantillon sont suffisamment robustes pour résister mécaniquement à des fréquences élevées, mais pour des fréquences inférieure à $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, ces objets ont le temps de se réorganiser pour se détendre sous la contrainte appliquée.[169] Cette différence de comportement avec **20** est attribué au diamètre beaucoup plus petit des fibres du dérivé bis-urée **21**, qui permettent un réarrangement du réseau en quelques secondes à température ambiante.

Notons enfin que les mesures de rhéologie peuvent permettre sous certaines conditions expérimentales, de déterminer la température de transition gel-sol (ou sol-gel). [168, 170]

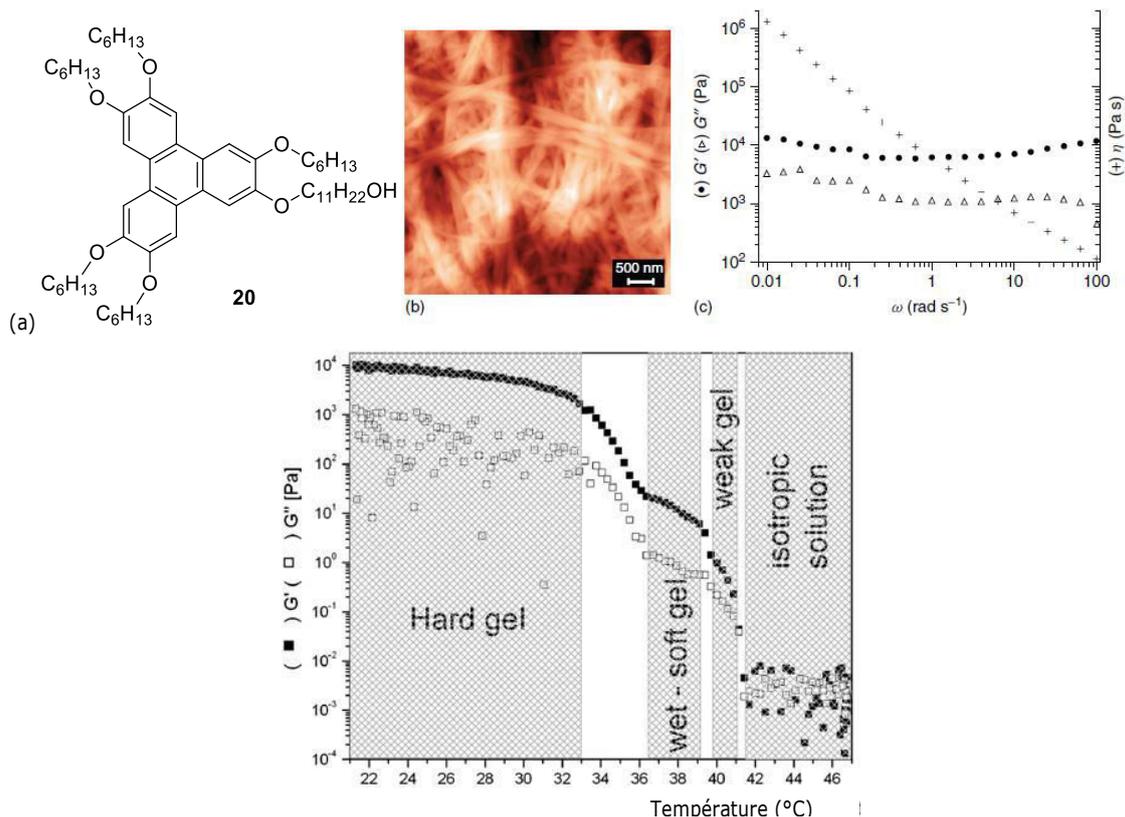


Figure 11. a) Structure de l'organogéifiant **20**, b) AFM d'un gel de **20** dans Ethanol/Eau, c et d) variation de G' et G'' avec la fréquence d'oscillation (c) et la température de l'échantillon (d) ($[20] = 4,3 \text{ mM}$).[168]

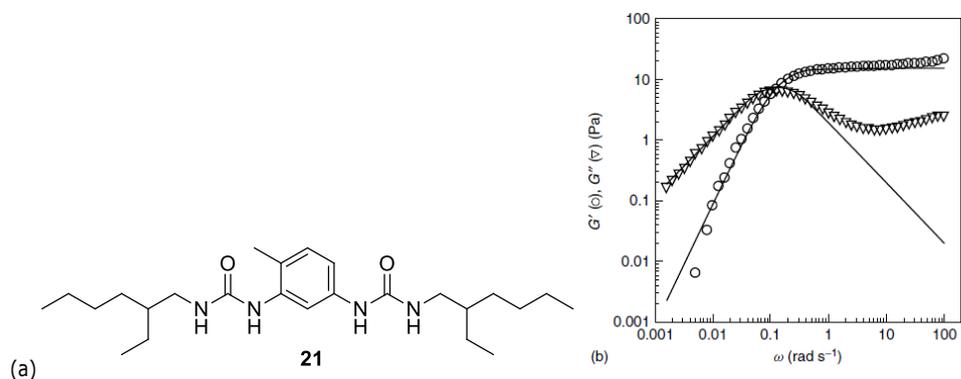


Figure 12. a) Structure de l'organogéifiant **21**, b) variation de G' et G'' avec la fréquence d'oscillation de la solution viscoélastique dans le dodécane ($[21] = 12 \text{ mM}$).[169]

3.3. Microscopie

3.3.1. Microscopie optique et optique à lumière polarisée

La microscopie optique (MO) est un outil simple et rapide pour nous donner une idée de la morphologie des xérogels obtenus après l'évaporation du solvant d'un gel. Les images obtenues permettent d'étudier l'influence de différents paramètres lors de la préparation de matériau. Ceci est illustré par les études menées sur le géifiant **22**.^[40] Ainsi, dans ce cas, la nature des agrégats dépend clairement de la vitesse de refroidissement lors de la formation du gel.

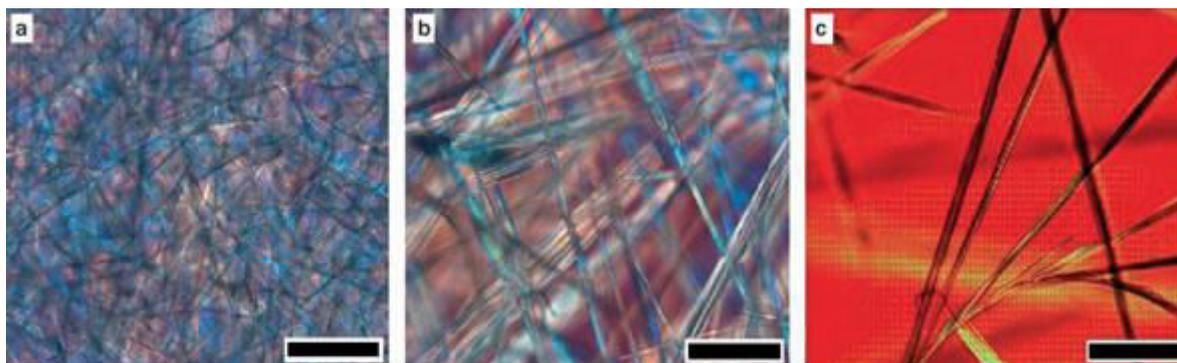
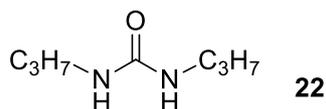


Figure 13. Images de microscopie optique à lumière polarisée (température ambiante) des gels de **22** dans l'huile de silicone: a) refroidissement rapide, b) refroidissement à vitesse modérée et c) refroidissement lent. (barre d'échelle 200 μm).

3.3.2. Microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET)

Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) sont deux techniques de microscopie électronique capables de produire des images à plus haute résolution (0.4 nm pour MEB, 0.05 nm pour MET) que la MO (0.2 μm) en utilisant des faisceaux d'électrons. Pour la microscopie MEB, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, tandis que pour la microscopie MET, ce dernier traverse un échantillon très mince. C'est pourquoi la préparation des échantillons est différente. Dans le premier cas, ils sont placés sur le support d'aluminium et placé sur le fond de la chambre de l'instrument. L'image de l'échantillon est projetée sur un écran cathodique. Dans le second cas, ils sont préparés sur une grille de carbone.[171] Dans ce dernier cas, les images sont bidimensionnelles et nécessitent un travail d'interprétation, alors qu'elles produisent directement des vues tridimensionnelles dans le cas de la MEB.

Ces techniques constituent donc des outils de choix pour approcher les morphologies des fibres auto-assemblées et donc l'impact de différents paramètres intervenant dans leur synthèse, comme la nature du solvant de gélification. Les Figures 14 et 15 permettent de visualiser tant par MEB que par MET les différentes morphologies obtenues pour des xérogels préparés à partir du même organogélifiant **18**, mais dans des solvants organiques différents.[75]

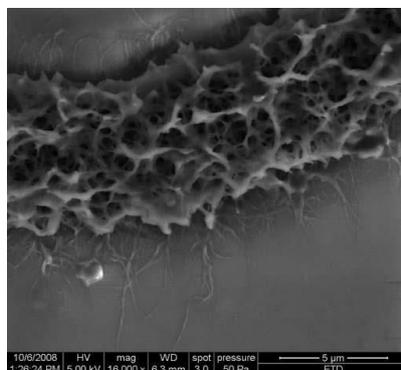


Figure 14. Image MEB du précipité formé par le dépôt d'une solution chaude de **18** dans l'acétone sur une lame de verre.[75]

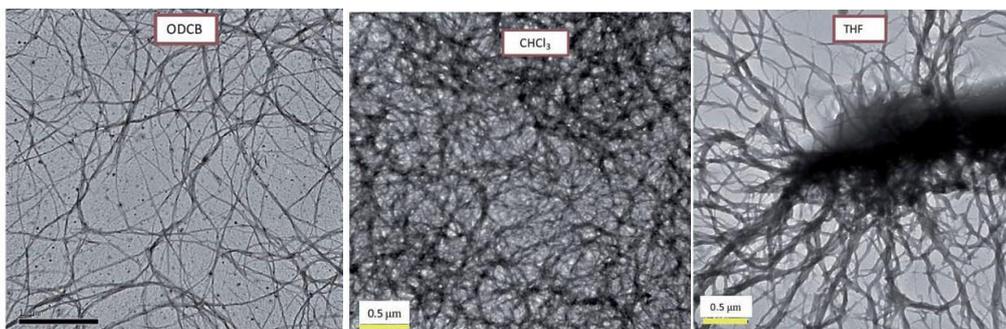


Figure 15. Images MET des xérogels à base de gels de **18** dans des solvants différents.[75]

Un autre exemple illustrant l'influence du solvant sur la morphologie des fibres auto-assemblées est proposé en Figure 16, pour des xérogels préparés à partir de **23** dans trois alcools différents.[172] Grâce à la microscopie électronique, il apparaît que la nature du solvant influence non seulement la forme des nanostructures (rubans, fibres, nanoparticules)[173] mais aussi leur taille.

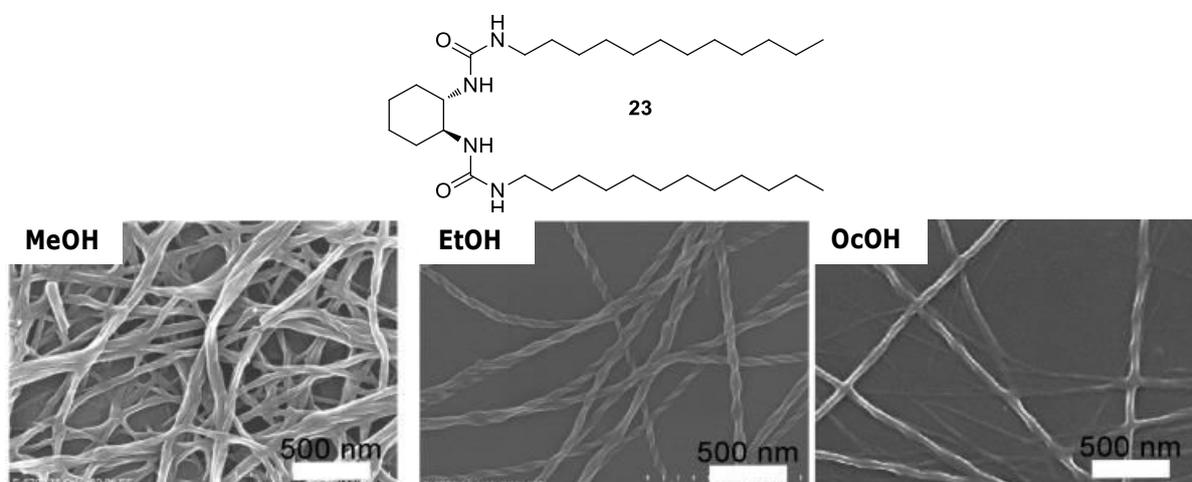


Figure 16. Image de MEB du xérogel de **23** (3 wt % dans trois alcools).[172]

3.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Dans certains cas, comme par exemple lors de l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition, la microscopie électronique nécessitant un niveau de vide élevé, est délicate à utiliser. La microscopie à force atomique (AFM) devient une méthode complémentaire efficace pour caractériser la morphologie du matériau, comme c'est le cas avec du xérogel de **18** préparé dans le 1,2-dichlorobenzène (Figure 17). La résolution verticale de cette méthode permet en outre d'évaluer la taille des fibres à 20 nm.[75]

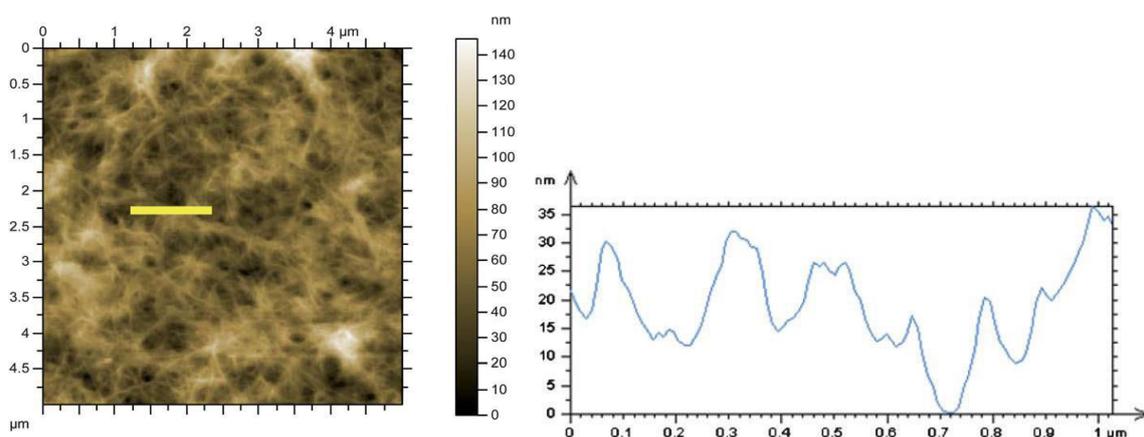


Figure 17. Image AFM (gauche) et profil correspondant du dépôt (droite) pour le xérogel de **18** (*drop-casting* sur graphite).[75]

3.4. Spectroscopie infra-rouge (IR)

La spectroscopie infra-rouge est une technique facile d'accès et bien adaptée à l'étude des organogels, ceux-ci étant souvent basés sur une construction par établissement de liaisons-H intermoléculaires. Un exemple en est donné avec les spectres IR du composé **24** (Figure 18), soit en solution dans le chloroforme ou soit comme gélifiant du cyclohexane, dans lesquels les déplacements des vibreurs N-H et C=O sont clairement visibles.[174] Les différences de nombre d'onde sont conséquentes et traduisent l'existence des formes libres (solution) et liées par liaisons-H (gel).

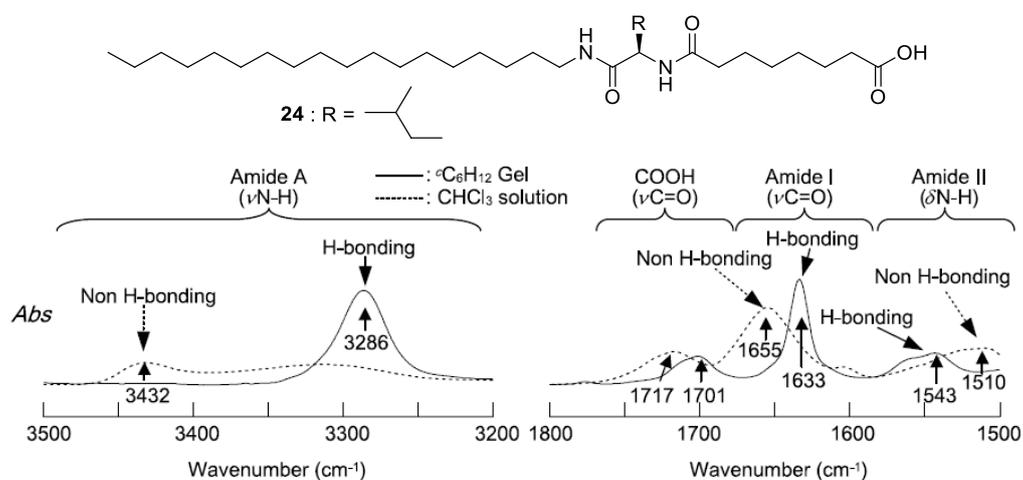


Figure 18. Spectres FT-IR de **24** (zones des vibreurs NH (à gauche) et CO (à droite) en solution dans le chloroforme (courbe en pointillés) et en gélifiant du cyclohexane (courbe continue). [**24**] = 20 mg/mL.[174]

Naturellement, la différence spectroscopique entre formes libres et liées permet de réaliser des études de formation des organogels par IR en fonction de la température. Ainsi, pour des gels du bis(LeuOH)oxalamide **25**, il a été montré que la dissociation progressive du gel avec la température (disparition des NH et CO liés par liaison-H) s'accompagne de l'apparition simultanée de la forme libre.[175] (Figure 19)

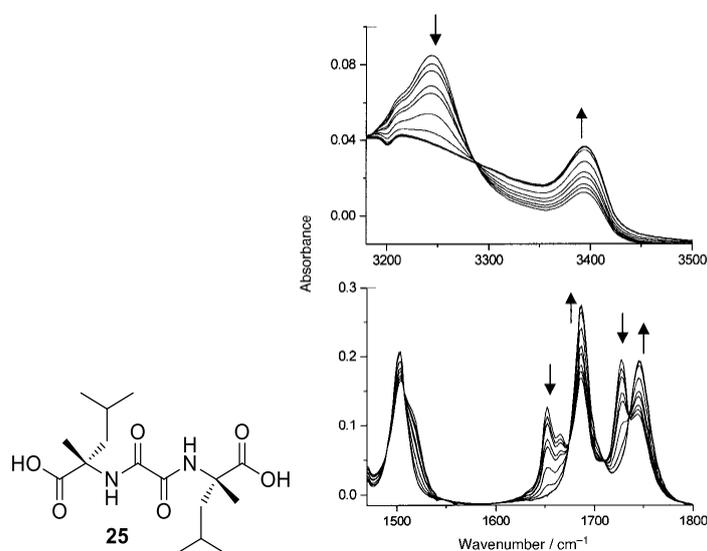


Figure 19. Evolution des spectres FT-IR du gel de **25**/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (2,5:1 v/v) en fonction de la température ($26 \pm 41^\circ\text{C}$). [175]

3.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) [176]

La RMN constitue évidemment également une technique clé pour la caractérisation des organogels. D'une part, les spectres RMN peuvent fournir des informations sur les propriétés structurales des composants et des agrégats correspondants. D'autre part, les temps de relaxation relativement longs des noyaux observés font de la RMN une technique puissante pour la caractérisation des gels supramoléculaires. Etant un outil dont tous les laboratoires de synthèse organique disposent, cette méthode est souvent utilisée pour identifier les liaisons-H [32, 33, 177, 178] et les interactions π - π [179, 180] au sein des gels, en particulier grâce à des études menées en fonction de la température.

Ainsi, le processus de désassemblage des agrégats lors de l'augmentation de la température se traduit classiquement par le déplacement à champ faible des C-H aromatiques (interactions π - π) [181, 182] et à champ fort des NH amide (liaisons-H disparaissent au profit de la forme libre).

Une illustration de la capacité de la RMN à température variable (VT-NMR) à caractériser les équilibres délicats entre différents types d'interactions, est proposée avec les LMWG **26** et **27** (Figure 20). [180] Dans le benzène- d_6 , le proton aromatique en position ortho de la fonction amide de **26** (8,98 ppm à 315K) se déplace vers les champs forts lorsque la température augmente, tandis que l'inverse est observé pour **27** (7,56 ppm à 315K). Ce comportement inversé est attribué au fait que les interactions π - π sont moins favorables dans le gel de **26** à 315K à cause des interactions stériques résultant des liaisons hydrogène du groupe amide, qui empêchent l'empilement des groupements pyrène. A température plus élevée, les liaisons hydrogène dues au groupement amide s'affaiblissent, autorisant alors l'empilement π - π devient alors prépondérant. Cette compétition ne se retrouve pas dans **27** car l'espaceur flexible entre le groupement pyrène et la fonction amide permet l'empilement π - π du groupement pyrène à 315K et, à des températures plus élevées, l'ensemble des interactions (liaisons hydrogène et empilement π - π du pyrène) s'affaiblissent, résultant en un léger déblindage.

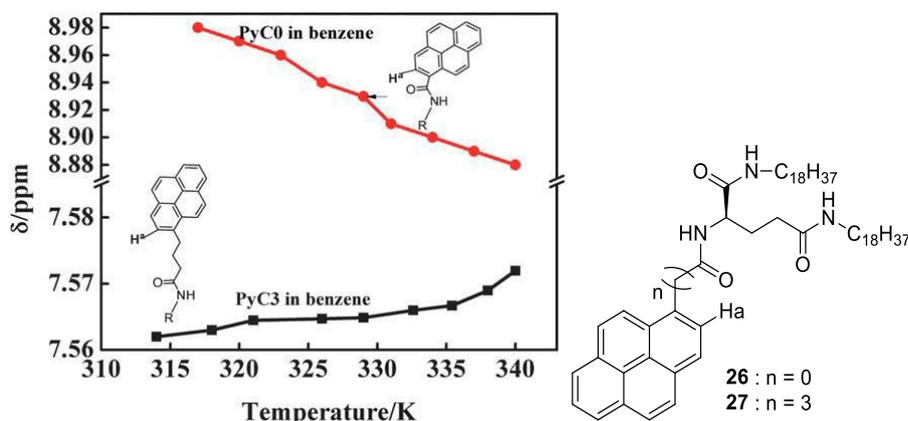


Figure 20. Evolution des déplacements chimiques en fonction de la température, des protons aromatiques Ha pour les organogels **26** et **27** dans le benzène- d_6 . [180]

3.6. Spectroscopies d'absorption et d'émission

Selon la nature des chromophores intégrés dans les structures des LMWG, les gels résultants sont susceptibles de présenter des propriétés d'absorption, voire de luminescence. De très nombreux exemples d'organogels ont été étudiés par spectroscopie UV-vis ou de fluorescence, notamment en fonction de la température afin d'obtenir des indications sur l'état du système, agrégé ou non. Ces méthodes, standards, ne seront pas détaillées dans cette partie, mais seront amplement utilisées et discutées dans le chapitre III.

On peut à ce stade, mentionner à titre d'exemple le composé **3** [25], pour lequel les auteurs ont montré lors d'une étude par UV-visible, qu'un équilibre contrôlé par la température de l'échantillon, existait entre espèces agrégées et isolées (Figure 21). Cette étude se traduit notamment par l'existence de points isobestiques caractérisant l'équilibre.

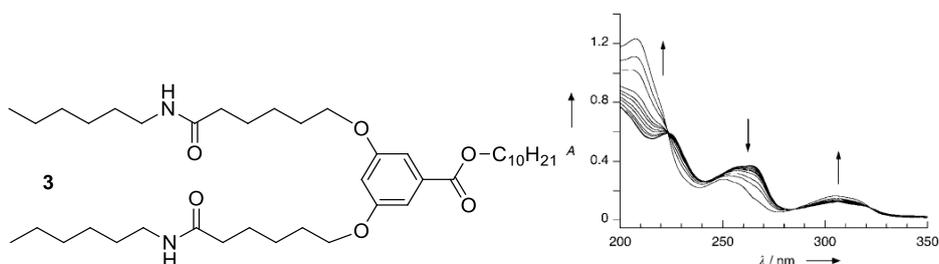


Figure 21. Spectres UV-vis des gels de **3** dans le cyclohexane (0.3 wt%) pour des températures variant de 27 à 62°C. [25]

Concernant la spectroscopie de fluorescence, on peut citer les exemples des LMWG **28** et **29** dans le toluène pour illustrer le potentiel de cette méthode spectroscopique lors d'études en fonction de la température. Ainsi, dans le cas de **28**, la disparition des agrégats auto-assemblés (530 nm) et l'apparition simultanée des systèmes isolés (440 nm) sont clairement visualisées avec l'augmentation de la température (Figure 22). [178]

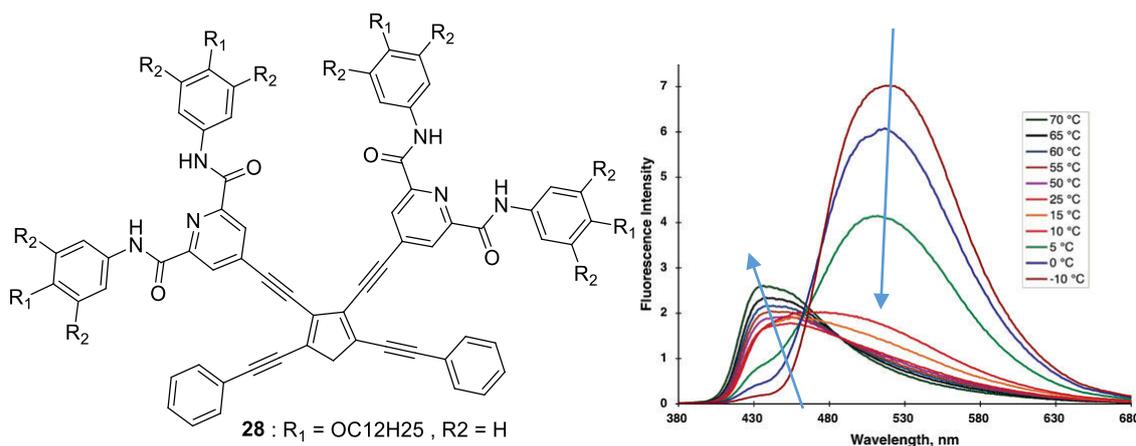


Figure 22. Spectres de fluorescence de **28** dans le toluène (10^{-5} M) en fonction de la température.[178]

Une évolution tout aussi nette des spectres d'émission est observée dans le cas de **29**, en fonction de la température ou encore de la concentration du gélifiant,[183] se traduisant par une diminution de la concentration en agrégats lors de l'augmentation de la première ou de la diminution de la seconde (Figure 23).

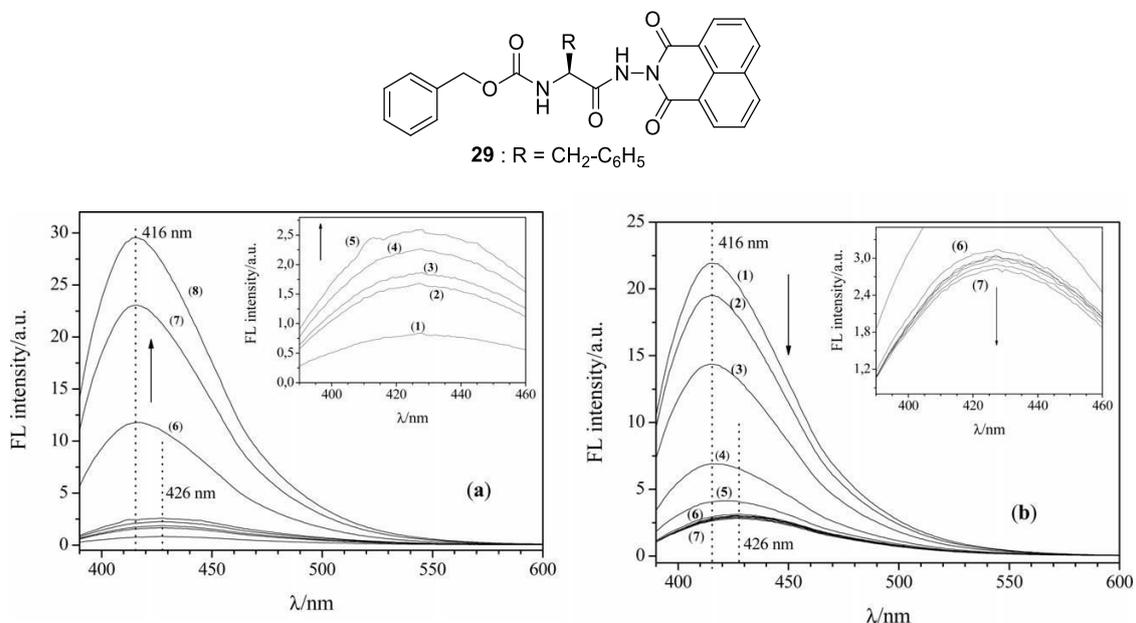


Figure 23. Spectres d'émission de fluorescence de **29** dans le toluène à : (a) concentrations croissantes, à 25 °C : ((1)_0.05, (2)_0.09, (3)_0.11, (4)_0.13, (5)_0.15, (6)_0.18, (7)_0.21 et (8)_0.25 wt%) et (b) températures croissantes (0.21 wt%): ((1)_25, (2)_30, (3)_35, (4)_40, (5)_42, (6)_44, 46, 48, 50, 55 et (7)_60 °C) ($\lambda_{exc} = 378$ nm).[183]

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des organogels à base de LMWG et les interactions principales propices à la gélification (notamment liaisons H et interactions $\pi-\pi$) en illustrant à l'aide de quelques exemples choisis de la littérature récente.

Nous y avons souligné la place de plus en plus importante occupée par les organogels hybrides, intégrant deux composés. Ces derniers peuvent être obtenues à partir de deux LMWG, mais aussi quand un seul, voire aucun des deux composés, n'est gélifiant.

Au-delà de ces aspects liés à la formulation des organogels, la question de l'introduction d'une fonction dans ces organogels, objet d'intenses travaux ces dernières années, est présentée, notamment au travers des cas des gels stimulables et des gels luminescents.

Une particularité de cette chimie basée sur l'auto-assemblage moléculaire, est le recours nécessaire à de multiples méthodes de caractérisation, souvent complémentaires. Devant l'importance de cette question, nous avons brièvement présenté les méthodes mises en œuvre, notamment pour la détermination de la température de transition gel-sol (tube incliné, chute de bille, DSC), l'analyse de la morphologie des agrégats supramoléculaires (microscopies optique, électronique) ou encore de la nature des interactions en fonction de la température (RMN, IR, UV-vis, fluorescence).

1. J. W. Steed, Supramolecular gel chemistry: developments over the last decade. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5, 1379-1383.
2. S. S. Babu, V. K. Praveen, and A. Ajayaghosh, Functional n-Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4, 1973-2129.
3. X. Yang, G. Zhang, and D. Zhang, Stimuli responsive gels based on low molecular weight gelators. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1, 38-50.
4. A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, and D. K. Smith, High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 42, 8002-8018.
5. A. Vidyasagar, K. Handore, and K. M. Sureshan, Soft Optical Devices from Self-Healing Gels Formed by Oil and Sugar-Based Organogelators. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 35, 8021-8024.
6. M. Lal, S. Pakatchi, G. S. He, K. S. Kim, and P. N. Prasad, Dye-Doped Organogels: A New Medium for Two-Photon Pumped Lasing and Other Optical Applications. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 11, 3012-3014.
7. Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, J. Hojo, and S. Shinkai, Organogels are useful as a template for the preparation of novel helical silica fibers. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 10, 2412-2419.
8. S. I. Kawano, S. I. Tamaru, N. Fujita, and S. Shinkai, Sol-Gel Polycondensation of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in Sugar-Based Porphyrin Organogels: Inorganic Conversion of a Sugar-Directed Porphyrinic Fiber Library through Sol-Gel Transcription Processes. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2, 343-351.
9. S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, and K. Hanabusa, Preparation of Helical Transition-Metal Oxide Tubes Using Organogelators as Structure-Directing Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 23, 6550-6551.
10. M. Kimura, S. Kobayashi, T. Kuroda, K. Hanabusa, and H. Shirai, Assembly of Gold Nanoparticles into Fibrous Aggregates Using Thiol-Terminated Gelators. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 4, 335-338.
11. W.-S. Chae, S.-W. Lee, and Y.-R. Kim, Templating Route to Mesoporous Nanocrystalline Titania Nanofibers. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 12, 3072-3074.
12. A. Vintiloiu and J.-C. Leroux, Organogels and their use in drug delivery -- A review. *Journal of Controlled Release* **2008**, 125, 3, 179-192.
13. G. Bastiat and J.-C. Leroux, Pharmaceutical organogels prepared from aromatic amino acid derivatives. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 23, 3867-3877.
14. W. T. Truong, Y. Su, J. T. Meijer, P. Thordarson, and F. Braet, Self-Assembled Gels for Biomedical Applications. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 1, 30-42.
15. S. H. Seo and J. Y. Chang, Organogels from 1H-Imidazole Amphiphiles: Entrapment of a Hydrophilic Drug into Strands of the Self-Assembled Amphiphiles. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 12, 3249-3254.
16. A. Motulsky, M. Lafleur, A.-C. Couffin-Hoarau, D. Hoarau, F. Boury, J.-P. Benoit, and J.-C. Leroux, Characterization and biocompatibility of organogels based on l-alanine for parenteral drug delivery implants. *Biomaterials* **2005**, 26, 31, 6242-6253.
17. K. K. Kartha, S. S. Babu, S. Srinivasan, and A. Ajayaghosh, Attogram Sensing of Trinitrotoluene with a Self-Assembled Molecular Gelator. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10, 4834-4841.
18. T. H. Kim, M. S. Choi, B.-H. Sohn, S.-Y. Park, W. S. Lyoo, and T. S. Lee, Gelation-induced fluorescence enhancement of benzoxazole-based organogel and its naked-eye fluoride detection. *Chem. Commun.* **2008**, 20, 2364-2366.
19. T. Tu, W. Fang, and Z. Sun, Visual-Size Molecular Recognition Based on Gels. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 37, 5304-5313.
20. C. Tomasini and N. Castellucci, Peptides and peptidomimetics that behave as low molecular weight gelators. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1, 156-172.
21. D. Canevet, V. Repussard, and M. Sallé, Multifunctional Photo- and Redox-Active Tetrathiafulvalene-based Organogelators: A Modular Approach. *Asian JOC* **2014**, 3, 2, 216-224.
22. J. W. Steed, D. R. Turner, and Karl J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, L. John Wiley & Sons, **2007**.
23. F. Fages, F. Vögtle, and M. Žinic, *Systematic Design of Amide- and Urea-Type Gelators with Tailored Properties*. Low Molecular Mass Gelator, *Topics in Current Chemistry*, **2005**, 256, 77-131, DOI: 10.1007/b107172.
24. K. Tomioka, T. Sumiyoshi, S. Narui, Y. Nagaoka, A. Iida, Y. Miwa, T. Taga, M. Nakano, and T. Handa, Molecular Assembly and Gelating Behavior of Didodecanoylamides of α,ω -Alkylidenediamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 47, 11817-11818.
25. N. Díaz, F.-X. Simon, M. Schmutz, M. Rawiso, G. Decher, J. Jestin, and P. J. Mésini, Self-Assembled Diamide Nanotubes in Organic Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 21, 3260-3264.
26. F.-X. Simon, N. S. Khelfallah, M. Schmutz, N. Díaz, and P. J. Mésini, Formation of Helical Mesopores in Organic Polymer Matrices. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13, 3788-3789.

27. T.-T.-T. Nguyen, F.-X. Simon, N. S. Khelfallah, M. Schmutz, and P. J. Mesini, Mesoporous polymeric catalysts synthesized from self-assembled organic nanotubes as templates. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 19, 3831-3833.
28. J. H. Fuhrhop, D. Spiroski, and C. Boettcher, Molecular monolayer rods and tubules made of .alpha.-(L-lysine),.omega.-(amino) bolaamphiphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4, 1600-1601.
29. M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, and K. Hanabusa, A Family of Low-Molecular-Weight Hydrogelators Based on L-Lysine Derivatives with a Positively Charged Terminal Group. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1, 348-354.
30. K. S. Partridge, D. K. Smith, G. M. Dykes, and P. T. McGrail, Supramolecular dendritic two-component gel. *Chem. Commun.* **2001**, 4, 319-320.
31. J. G. Hardy, A. R. Hirst, D. K. Smith, C. Brennan, and I. Ashworth, Controlling the materials properties and nanostructure of a single-component dendritic gel by adding a second component. *Chem. Commun.* **2005**, 3, 385-387.
32. A. R. Hirst and D. K. Smith, Self-assembly of two-component peptidic dendrimers: dendritic effects on gel-phase materials. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 20, 2965-2971.
33. I. A. Coates, A. R. Hirst, and D. K. Smith, Optimizing Biomimetic Gelators Constructed from Amino Acid Building Blocks. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10, 3937-3940.
34. J. Makarevic, M. Jokic, L. Frkanec, D. Katalenic, and M. inic, Gels with exceptional thermal stability formed by bis(amino acid) oxalamide gelators and solvents of low polarity. *Chem. Commun.* **2002**, 19, 2238-2239.
35. Y. L. Chang, M. A. West, F. W. Fowler, and J. W. Lauher, An approach to the design of molecular solids. Strategies for controlling the assembly of molecules into two-dimensional layered structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 14, 5991-6000.
36. J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver, and B. L. Feringa, Self-Assembly of Bisurea Compounds in Organic Solvents and on Solid Substrates. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 8, 1238-1243.
37. K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, and H. Shirai, Formation of Organogels by Intermolecular Hydrogen Bonding between Ureylene Segment. *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 10, 885-886.
38. J. van Esch, R. M. Kellogg, and B. L. Feringa, Di-urea compounds as gelators for organic solvents. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2, 281-284.
39. J. Campbell, M. Kuzma, and M. M. Labes, A Nonaqueous Lyotropic Nematic Gel. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, *95*, 1-2, 45-50.
40. M. George, G. Tan, V. T. John, and R. G. Weiss, Urea and Thiourea Derivatives as Low Molecular-Mass Organogelators. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 11, 3243-3254.
41. M. Yamanaka, Urea derivatives as low-molecular-weight gelators. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2013**, *77*, 1-4, 33-48.
42. J. W. Steed, Anion-tuned supramolecular gels: a natural evolution from urea supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 10, 3686-3699.
43. Y. Kobayashi, M. Hasegawa, H. Enozawa, and M. Iyoda, Electroactive Nanowires Based on Simple 4,5-Bis(dodecylthio)- and 4,5-Bis(octadecylthio)-4'′,5'′-bis(methoxycarbonyl)tetrathiafulvalenes. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 6, 720-721.
44. I. Dánilá, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez Del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, and N. Avarvari, Supramolecular electroactive organogel and conducting nanofibers with C3-symmetrical architectures. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 26, 4495-4504.
45. I. Danila, F. Pop, C. Escudero, L. N. Feldborg, J. Puigmartí-Luis, F. Riobe, N. Avarvari, and D. B. Amabilino, Twists and turns in the hierarchical self-assembly pathways of a non-amphiphilic chiral supramolecular material. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 38, 4552-4554.
46. I. Danila, F. o. Riobé, F. Piron, J. Puigmartí-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Ågren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, and N. Avarvari, Hierarchical Chiral Expression from the Nano- to Mesoscale in Synthetic Supramolecular Helical Fibers of a Nonamphiphilic C3-Symmetrical n-Functional Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21, 8344-8353.
47. F. S. Kim, G. Ren, and S. A. Jenekhe, One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics†. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3, 682-732.
48. M. M. Smith and D. K. Smith, Self-sorting multi-gelator gels-mixing and ageing effects in thermally addressable supramolecular soft nanomaterials. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10, 4856-4860.
49. T. Shu, J. Wu, M. Lu, L. Chen, T. Yi, F. Li, and C. Huang, Tunable red-green-blue fluorescent organogels on the basis of intermolecular energy transfer. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 8, 886-893.

50. A. Friggeri, O. Gronwald, K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, and D. N. Reinhoudt, Charge-Transfer Phenomena in Novel, Dual-Component, Sugar-Based Organogels. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 36, 10754-10758.
51. D. G. Velázquez and R. Luque, Spontaneous Orthogonal Self-Assembly of a Synergetic Gelator System. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14, 3847-3849.
52. S.-i. Kawano, N. Fujita, and S. Shinkai, Novel host-guest organogels as stabilized by the formation of crown-ammonium pseudo-rotaxane complexes. *Chem. Commun.* **2003**, *12*, 1352-1353.
53. A. R. Hirst, D. K. Smith, M. C. Feiters, and H. P. M. Geurts, Two-Component Dendritic Gel: Effect of Stereochemistry on the Supramolecular Chiral Assembly. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 23, 5901-5910.
54. A. R. Hirst, D. K. Smith, M. C. Feiters, H. P. M. Geurts, and A. C. Wright, Two-Component Dendritic Gels: Easily Tunable Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 30, 9010-9011.
55. A. R. Hirst, D. K. Smith, M. C. Feiters, and H. P. M. Geurts, Two-Component Dendritic Gel: Effect of Spacer Chain Length on the Supramolecular Chiral Assembly. *Langmuir* **2004**, *20*, 17, 7070-7077.
56. A. R. Hirst, D. K. Smith, and J. P. Harrington, Unique Nanoscale Morphologies Underpinning Organic Gel-Phase Materials. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 22, 6552-6559.
57. A. R. Hirst, B. Huang, V. Castelletto, I. W. Hamley, and D. K. Smith, Self-Organisation in the Assembly of Gels from Mixtures of Different Dendritic Peptide Building Blocks. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8, 2180-2188.
58. K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Koyama, and H. Shirai, Two-component, small molecule gelling agents. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1993**, *18*, 1382-1384.
59. Q. Hou, S. Wang, L. Zang, X. Wang, and S. Jiang, Hydrogen-bonding A(LS)₂-type low-molecular-mass gelator and its thermotropic mesomorphic behavior. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 2, 463-467.
60. M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, and J. W. Steed, Metal- and Anion-Binding Supramolecular Gels. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4, 1960-2004.
61. F. Fages, Metal Coordination To Assist Molecular Gelation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 11, 1680-1682.
62. F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, and D. Guillon, Engineering of an iron-terpyridine complex with supramolecular gels and mesomorphic properties. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 2, 135-139.
63. R. Ziessel, G. Pickaert, F. Camerel, B. Donnio, D. Guillon, M. Cesario, and T. Prangé, Tuning Organogels and Mesophases with Phenanthroline Ligands and Their Copper Complexes by Inter- to Intramolecular Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 39, 12403-12413.
64. F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, M. Schmutz, C. Iacovita, and J.-P. Bucher, Formation of Gels and Liquid Crystals Induced by Pt...Pt and n-n* Interactions in Luminescent σ -Alkynyl Platinum(II) Terpyridine Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 15, 2659-2662.
65. Q. Benito, A. Fargues, A. Garcia, S. Maron, T. Gacoin, J.-P. Boilot, S. Perruchas, and F. Camerel, Photoactive Hybrid Gelators Based on a Luminescent Inorganic [Cu₄I₄] Cluster Core. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 47, 15831-15835.
66. A. Y.-Y. Tam and V. W.-W. Yam, Recent advances in metallogels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4, 1540-1567.
67. H. Svobodova, V. Noponen, E. Kolehmainen, and E. Sievanen, Recent advances in steroidal supramolecular gels. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12, 4985-5007.
68. D. Rizkov, J. Gun, O. Lev, R. Sicsic, and A. Melman, Donor-Acceptor-Promoted Gelation of Polyaromatic Compounds. *Langmuir* **2005**, *21*, 26, 12130-12138.
69. C. Wang, D. Zhang, and D. Zhu, A low-molecular-mass gelator with an electroactive tetrathiafulvalene group: Tuning the gel formation by charge-transfer interaction and oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 47, 16372-16373.
70. S. K. Samanta and S. Bhattacharya, Wide-Range Light-Harvesting Donor-Acceptor Assemblies through Specific Intergelator Interactions via Self-Assembly. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 49, 15875-15885.
71. M. Suzuki and K. Hanabusa, L-Lysine-based low-molecular-weight gelators. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 4, 967-975.
72. J. R. Moffat and D. K. Smith, Metastable two-component gel-exploring the gel-crystal interface. *Chem. Commun.* **2008**, *19*, 2248-2250.
73. P. Babu, N. M. Sangeetha, P. Vijaykumar, U. Maitra, K. Rissanen, and A. R. Raju, Pyrene-Derived Novel One- and Two-Component Organogelators. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 9, 1922-1932.
74. U. Maitra, P. Vijay Kumar, N. Chandra, L. J. D'Souza, M. D. Prasanna, and A. R. Raju, First donor-acceptor interaction promoted gelation of organic fluids. *Chem. Commun.* **1999**, *7*, 595-596.
75. D. Canevet, A. Perez del Pino, D. B. Amabilino, and M. Salle, Varied nanostructures from a single multifunctional molecular material. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5, 1428-1437.

76. D. Canevet, A. Perez del Pino, D. B. Amabilino, and M. Salle, Boosting electrical conductivity in a gel-derived material by nanostructuring with trace carbon nanotubes. *Nanoscale* **2011**, *3*, 7, 2898-2902.
77. S. W. Jeong, K. Murata, and S. Shinkai, Dual-component cholesterol-based gelators bearing complementary hydrogen-bonding sites. *Supramol. Sci.* **1996**, *3*, 1-3, 83-86.
78. K. Inoue, Y. Ono, Y. Kanekiyo, T. Ishi-i, K. Yoshihara, and S. Shinkai, Design of New Organic Gelators Stabilized by a Host-Guest Interaction. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8, 2933-2937.
79. H. Wang, J. Zhang, W. Zhang, and Y. Yang, Host-guest interactions of 5-fluorouracil in supramolecular organogels. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, *73*, 3, 357-360.
80. S. Mahesh, R. Thirumalai, S. Yagai, A. Kitamura, and A. Ajayaghosh, Role of complementary H-bonding interaction of a cyanurate in the self-assembly and gelation of melamine linked tri(p-phenyleneethynylene)s. *Chem. Commun.* **2009**, 40, 5984-5986.
81. J. J. D. d. Jong, B. L. Feringa, and J. v. Esch, Responsive molecular gels, *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, R.G. Weiss and P. Terech, **2006**, *Chap. 26*, 895-927.
82. Z. Qi, C. Wu, P. Malo de Molina, H. Sun, A. Schulz, C. Griesinger, M. Gradzielski, R. Haag, M. B. Ansorge-Schumacher, and C. A. Schalley, Fibrous Networks with Incorporated Macrocycles: A Chiral Stimuli-Responsive Supramolecular Supergelator and Its Application to Biocatalysis in Organic Media. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 31, 10150-10159.
83. Z. Qi, P. Malo de Molina, W. Jiang, Q. Wang, K. Nowosinski, A. Schulz, M. Gradzielski, and C. A. Schalley, Systems chemistry: logic gates based on the stimuli-responsive gel-sol transition of a crown ether-functionalized bis(urea) gelator. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 6, 2073-2082.
84. J. M. J. Paulusse and R. P. Sijbesma, Molecule-Based Rheology Switching. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 15, 2334-2337.
85. H. Maeda, Anion-Responsive Supramolecular Gels. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 36, 11274-11282.
86. J.-L. Pozzo, G. Michel Clavier, and J.-P. Desvergne, Rational design of new acid-sensitive organogelators. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 12, 2575-2577.
87. A. Aggeli, M. Bell, L. M. Carrick, C. W. G. Fishwick, R. Harding, P. J. Mawer, S. E. Radford, A. E. Strong, and N. Boden, pH as a Trigger of Peptide β -Sheet Self-Assembly and Reversible Switching between Nematic and Isotropic Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 32, 9619-9628.
88. H. Svobodová, Nonappa, Z. Wimmer, and E. Kolehmainen, Design, synthesis and stimuli responsive gelation of novel stigmaterol-amino acid conjugates. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 2, 587-593.
89. X. Yang, D. Zhang, G. Zhang, and D. Zhu, Tetrathiafulvalene (TTF)-based gelators: Stimuli responsive gels and conducting nanostructures. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 4, 596-602.
90. J. Liu, J. Yan, X. Yuan, K. Liu, J. Peng, and Y. Fang, A novel low-molecular-mass gelator with a redox active ferrocenyl group: Tuning gel formation by oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 2, 397-404.
91. S.-i. Kawano, N. Fujita, and S. Shinkai, A Coordination Gelator That Shows a Reversible Chromatic Change and Sol-Gel Phase-Transition Behavior upon Oxidative/Reductive Stimuli. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 28, 8592-8593.
92. K. Tsuchiya, Y. Orihara, Y. Kondo, N. Yoshino, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, Control of Viscoelasticity Using Redox Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 39, 12282-12283.
93. S. Miljanić, L. Frkanec, Z. Meić, and M. Žinić, Photoinduced Gelation by Stilbene Oxalyl Amide Compounds. *Langmuir* **2005**, *21*, 7, 2754-2760.
94. F. Delbecq, N. Kaneko, H. Endo, and T. Kawai, Solvation effects with a photoresponsive two-component 12-hydroxystearic acid-azobenzene additive organogel. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *384*, 1, 94-98.
95. K. Tiefenbacher, H. Dube, D. Ajami, and J. Rebek, A transparent photo-responsive organogel based on a glycoluril supergelator. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 26, 7341-7343.
96. D. K. Maiti and A. Banerjee, A Synthetic Amino Acid Residue Containing A New Oligopeptide-Based Photosensitive Fluorescent Organogel. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1, 113-120.
97. M. Moriyama, N. Mizoshita, and T. Kato, Reversible On-Off Photoswitching of Hydrogen Bonding for Self-Assembled Fibers Comprising Physical Gels. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2006**, *79*, 6, 962-964.
98. G. Cravotto and P. Cintas, Molecular self-assembly and patterning induced by sound waves. The case of gelation. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 9, 2684-2697.
99. X. Yu, X. Cao, L. Chen, H. Lan, B. Liu, and T. Yi, Thixotropic and self-healing triggered reversible rheology switching in a peptide-based organogel with a cross-linked nano-ring pattern. *Soft Matter* **2012**, *8*, 12, 3329-3334.
100. P. Mukhopadhyay, N. Fujita, A. Takada, T. Kishida, M. Shirakawa, and S. Shinkai, Regulation of a Real-Time Self-Healing Process in Organogel Tissues by Molecular Adhesives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 36, 6338-6342.

101. Y. Jiang, F. Zeng, R. Gong, Z. Guo, C.-F. Chen, and X. Wan, A multi-stimuli responsive organogel based on a tetrapeptide-dithienylcyclopentene conjugate. *Soft Matter* **2013**, *9*, 31, 7538-7544.
102. L. Zang, H. Shang, D. Wei, and S. Jiang, A multi-stimuli-responsive organogel based on salicylidene Schiff base. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2013**, *185*, 0, 389-397.
103. X. Cao, A. Gao, H. Lv, Y. Wu, X. Wang, and Y. Fan, Light and acid dual-responsive organogel formation based on m-methyl red derivative. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 45, 7931-7937.
104. C. Wang, Q. Chen, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, Y. Huang, R. Zhao, and D. Zhu, Multistimuli Responsive Organogels Based on a New Gelator Featuring Tetrathiafulvalene and Azobenzene Groups: Reversible Tuning of the Gel–Sol Transition by Redox Reactions and Light Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9, 3092-3096.
105. Z.-X. Liu, Y. Feng, Z.-C. Yan, Y.-M. He, C.-Y. Liu, and Q.-H. Fan, Multistimuli Responsive Dendritic Organogels Based on Azobenzene-Containing Poly(aryl ether) Dendron. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 19, 3751-3757.
106. S. Dong, B. Zheng, D. Xu, X. Yan, M. Zhang, and F. Huang, A Crown Ether Appended Super Gelator with Multiple Stimulus Responsiveness. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 24, 3191-3195.
107. R. Yang, S. Peng, and T. C. Hughes, Multistimuli responsive organogels based on a reactive azobenzene gelator. *Soft Matter* **2014**, *10*, 13, 2188-2196.
108. A. Tripathi and P. S. Pandey, Hydrogen sulfate-induced organogelation of a bile acid based anion-receptor. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 28, 3558-3560.
109. V. Amendola, M. Bonizzoni, D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, F. Sancenón, and A. Taglietti, Some guidelines for the design of anion receptors. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 11-12, 1451-1470.
110. T. Gunnlaugsson, M. Glynn, G. M. Tocci, P. E. Kruger, and F. M. Pfeffer, Anion recognition and sensing in organic and aqueous media using luminescent and colorimetric sensors. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 23-24, 3094-3117.
111. P. A. Gale, Structural and Molecular Recognition Studies with Acyclic Anion Receptors†. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 7, 465-475.
112. C. I. M. G. dos Santos, T. McCabe, G. W. Watson, P. E. Kruger, and T. Gunnlaugsson, The Recognition and Sensing of Anions through "Positive Allosteric Effects" Using Simple Urea–Amide Receptors. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 23, 9235-9244.
113. M. Wenzel, J. R. Hiscock, and P. A. Gale, Anion receptor chemistry: highlights from 2010. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1, 480-520.
114. M. M. G. Antonisse and D. N. Reinhoudt, Neutral anion receptors: design and application. *Chem. Commun.* **1998**, 4, 443-448.
115. D. Esteban-Gómez, L. Fabbrizzi, and M. Licchelli, Why, on Interaction of Urea-Based Receptors with Fluoride, Beautiful Colors Develop. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 14, 5717-5720.
116. R. K. Das, R. Kandanelli, J. Linnanto, K. Bose, and U. Maitra, Supramolecular Chirality in Organogels: A Detailed Spectroscopic, Morphological, and Rheological Investigation of Gels (and Xerogels) Derived from Alkyl Pyrenyl Urethanes. *Langmuir* **2010**, *26*, 20, 16141-16149.
117. Y. Kamikawa and T. Kato, Color-tunable fluorescent organogels: Columnar self-assembly of pyrene-containing oligo(glutamic acid)s. *Langmuir* **2007**, *23*, 1, 274-278.
118. B. Adhikari, J. Nanda, and A. Banerjee, Pyrene-Containing Peptide-Based Fluorescent Organogels: Inclusion of Graphene into the Organogel. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 41, 11488-11496.
119. P. Zhang, H. Wang, H. Liu, and M. Li, Fluorescence-Enhanced Organogels and Mesomorphic Superstructure Based on Hydrazine Derivatives. *Langmuir* **2010**, *26*, 12, 10183-10190.
120. M. Ikeda, M. Takeuchi, and S. Shinkai, Unusual emission properties of a triphenylene-based organogel system. *Chem. Commun.* **2003**, 0, 12, 1354-1355.
121. A. Ajayaghosh, S. J. George, and V. K. Praveen, Gelation-Assisted Light Harvesting by Selective Energy Transfer from an Oligo(p-phenylenevinylene)-Based Self-Assembly to an Organic Dye. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3, 332-335.
122. T. Brotin, R. Utermohlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent, and J.-P. Desvergne, A novel small molecular luminescent gelling agent for alcohols. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1991**, 6, 416-418.
123. F. F. J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent and P. Marsau, Tunable photoresponsive supramolecular systems. *Pure&App. Chem.* **1992**, *64*, 1231-1238.
124. I. Furman and R. G. Weiss, Factors influencing the formation of thermally reversible gels comprised of cholesteryl 4-(2-anthryloxy)butanoate in hexadecane, 1-octanol, or their mixtures. *Langmuir* **1993**, *9*, 8, 2084-2088.
125. Y. C. Lin and R. G. Weiss, Liquid-crystalline solvents as mechanistic probes. 24. A novel gelator of organic liquids and the properties of its gels. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2, 414-417.

126. C. Wang, D. Zhang, J. Xiang, and D. Zhu, New Organogels Based on an Anthracene Derivative with One Urea Group and Its Photodimer: Fluorescence Enhancement after Gelation. *Langmuir* **2007**, *23*, 18, 9195-9200.
127. B. W. Messmore, J. F. Hulvat, E. D. Sone, and S. I. Stupp, Synthesis, Self-Assembly, and Characterization of Supramolecular Polymers from Electroactive Dendron Rodcoil Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 44, 14452-14458.
128. M. Enomoto, A. Kishimura, and T. Aida, Coordination Metallacycles of an Achiral Dendron Self-Assemble via Metal–Metal Interaction To Form Luminescent Superhelical Fibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 23, 5608-5609.
129. J. Y. Lee, E. J. Cho, S. Mukamel, and K. C. Nam, Efficient Fluoride-Selective Fluorescent Host: Experiment and Theory†. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3, 943-950.
130. P. Rajamalli and E. Prasad, Low Molecular Weight Fluorescent Organogel for Fluoride Ion Detection. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 14, 3714-3717.
131. H. Yang, T. Yi, Z. Zhou, Y. Zhou, J. Wu, M. Xu, F. Li, and C. Huang, Switchable Fluorescent Organogels and Mesomorphic Superstructure Based on Naphthalene Derivatives. *Langmuir* **2007**, *23*, 15, 8224-8230.
132. P. Xue, R. Lu, G. Chen, Y. Zhang, H. Nomoto, M. Takafuji, and H. Ihara, Functional Organogel Based on a Salicylideneaniline Derivative with Enhanced Fluorescence Emission and Photochromism. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 29, 8231-8239.
133. S. Wang, W. Shen, Y. Feng, and H. Tian, A multiple switching bisthienylethene and its photochromic fluorescent organogelator. *Chem. Commun.* **2006**, 14, 1497-1499.
134. P. Terech, I. Furman, and R. G. Weiss, Structures of Organogels Based upon Cholesteryl 4-(2-Anthryloxy)butanoate, a Highly Efficient Luminescing Gelator: Neutron and X-ray Small-Angle Scattering Investigations. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 23, 9558-9566.
135. S. Yagai, M. Ishii, T. Karatsu, and A. Kitamura, Gelation-Assisted Control over Excitonic Interaction in Merocyanine Supramolecular Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 42, 8005-8009.
136. T. Seki, S. Yagai, T. Karatsu, and A. Kitamura, Miniaturization of Nanofibers Composed of Melamine-appended Perylene Bisimides and Cyanurates. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 7, 764-765.
137. K. Sugiyasu, N. Fujita, and S. Shinkai, Visible-Light-Harvesting Organogel Composed of Cholesterol-Based Perylene Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 10, 1229-1233.
138. J. H. Kim, M. Seo, Y. J. Kim, and S. Y. Kim, Rapid and Reversible Gel–Sol Transition of Self-Assembled Gels Induced by Photoisomerization of Dendritic Azobenzenes. *Langmuir* **2009**, *25*, 3, 1761-1766.
139. K. Sugiyasu, N. Fujita, M. Takeuchi, S. Yamada, and S. Shinkai, Proton-sensitive fluorescent organogels. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 5, 895-899.
140. M. Takizawa, A. Kimoto, and J. Abe, Photochromic organogel based on [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer with tetrapodal urea moieties. *Dyes Pigm.* **2011**, *89*, 3, 254-259.
141. S. Xiao, Y. Zou, M. Yu, T. Yi, Y. Zhou, F. Li, and C. Huang, A photochromic fluorescent switch in an organogel system with non-destructive readout ability. *Chem. Commun.* **2007**, 45, 4758-4760.
142. A. Shumburo and M. C. Biewer, Stabilization of an Organic Photochromic Material by Incorporation in an Organogel. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 9, 3745-3750.
143. H. Langhals and R. Ismael, Cyclophanes as Model Compounds for Permanent, Dynamic Aggregates – Induced Chirality with Strong CD Effects. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 9, 1915-1917.
144. F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, and V. Stepanenko, One-dimensional luminescent nanoaggregates of perylene bisimides. *Chem. Commun.* **2006**, 11, 1188-1190.
145. K. Sugiyasu, N. Fujita, and S. Shinkai, Fluorescent organogels as templates for sol-gel transcription toward creation of optical nanofibers. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 27-28, 2747-2754.
146. S. Yagai, Y. Monma, N. Kawauchi, T. Karatsu, and A. Kitamura, Supramolecular Nanoribbons and Nanoropes Generated from Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers Containing Perylene Bisimide Chromophores. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 6, 1137-1140.
147. X. Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, and F. Würthner, Functional organogels from highly efficient organogelator based on perylene bisimide semiconductor. *Chem. Commun.* **2006**, 37, 3871-3873.
148. Y. He, Z. Bian, C. Kang, R. Jin, and L. Gao, Ultrasound-promoted chiral fluorescent organogel. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 10, 2073-2080.
149. F. Würthner, B. Hanke, M. Lysetska, G. Lambright, and G. S. Harms, Gelation of a Highly Fluorescent Urea-Functionalized Perylene Bisimide Dye. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 6, 967-970.
150. S. Varghese, N. S. S. Kumar, A. Krishna, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, and S. Das, Formation of Highly Luminescent Supramolecular Architectures Possessing Columnar Order from Octupolar Oxadiazole

- Derivatives: Hierarchical Self-Assembly from Nanospheres to Fibrous Gels. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 13, 2064-2073.
151. S. Y. Ryu, S. Kim, J. Seo, Y.-W. Kim, O.-H. Kwon, D.-J. Jang, and S. Y. Park, Strong fluorescence emission induced by supramolecular assembly and gelation: luminescent organogel from nonemissive oxadiazole-based benzene-1,3,5-tricarboxamide gelator. *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 1, 70-71.
 152. H. Yang, Z.-Q. Liu, Z.-G. Zhou, E.-X. Shi, F.-Y. Li, Y.-K. Du, T. Yi, and C.-H. Huang, Highly selective ratiometric fluorescent sensor for Cu(II) with two urea groups. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 17, 2911-2914.
 153. E. J. Cho, J. W. Moon, S. W. Ko, J. Y. Lee, S. K. Kim, J. Yoon, and K. C. Nam, A New Fluoride Selective Fluorescent as Well as Chromogenic Chemosensor Containing a Naphthalene Urea Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 41, 12376-12377.
 154. A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, and C. Vijayakumar, Organogels as scaffolds for excitation energy transfer and light harvesting. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1, 109-122.
 155. S. S. Babu, S. Prasanthkumar, and A. Ajayaghosh, Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8, 1766-1776.
 156. W. Weng, Z. Li, A. M. Jamieson, and S. J. Rowan, Control of Gel Morphology and Properties of a Class of Metallo-Supramolecular Polymers by Good/Poor Solvent Environments. *Macromolecules* **2008**, *42*, 1, 236-246.
 157. J. H. Fuhrhop and C. Boettcher, Stereochemistry and curvature effects in supramolecular organization and separation processes of micellar N-alkylaldonamide mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5, 1768-1776.
 158. O. Lebel, M.-È. Perron, T. Maris, S. F. Zalzal, A. Nanci, and J. D. Wuest, A New Class of Selective Low-Molecular-Weight Gelators Based on Salts of Diaminotriazinecarboxylic Acids. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 16, 3616-3626.
 159. S. Bhattacharya and A. Pal, Physical Gelation of Binary Mixtures of Hydrocarbons Mediated by n-Lauroyl-L-Alanine and Characterization of Their Thermal and Mechanical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16, 4918-4927.
 160. V. J. Nebot and D. K. Smith, Techniques for the Characterisation of Molecular Gels, Functional Molecular Gels, **2014**, *Chap. 2*, 30-66.
 161. S. K. Samanta, A. Pal, and S. Bhattacharya, Choice of the End Functional Groups in Tri(p-phenylenevinylene) Derivatives Controls Its Physical Gelation Abilities†. *Langmuir* **2009**, *25*, 15, 8567-8578.
 162. K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, and S. Shinkai, Thermal and Light Control of the Sol-Gel Phase Transition in Cholesterol-Based Organic Gels. Novel Helical Aggregation Modes As Detected by Circular Dichroism and Electron Microscopic Observation. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 15, 6664-6676.
 163. H. Tan, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, Thermoreversible gelation of atactic polystyrene solutions. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1, 28-34.
 164. S. Wellinghoff, J. Shaw, and E. Baer, Polymeric Materials from the Gel State. The Development of Fringed Micelle Structure in a Glass. *Macromolecules* **1979**, *12*, 5, 932-939.
 165. A. Takahashi, M. Sakai, and T. Kato, Melting Temperature of Thermally Reversible Gel. VI. Effect of Branching on the Sol-Gel Transition of Polyethylene Gels. *Polym J* **1980**, *12*, 5, 335-341.
 166. K. Hanabusa, Y. Maesaka, M. Suzuki, M. Kimura, and H. Shirai, Low Molecular Weight Gelator Containing β -Diketono Ligands: Stabilization of Gels by Metal Coordination. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 10, 1168-1169.
 167. C. Chassenieux and L. Bouteiller, *Rheology*, in *Supramolecular chemistry : from molecules to nanomaterials*, A.G. Philip and J.W. Steed, Editors. 2012, Wiley: Hoboken, NJ.
 168. A. Kotlewski, B. Norder, W. F. Jager, S. J. Picken, and E. Mendes, Can morphological transitions in fibrils drive stiffness of gels formed by discotic liquid crystal organogelators? *Soft Matter* **2009**, *5*, 24, 4905-4913.
 169. G. Ducouret, C. Chassenieux, S. Martins, F. Lequeux, and L. Bouteiller, Rheological characterisation of bis-urea based viscoelastic solutions in an apolar solvent. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 2, 624-629.
 170. Y. Zhao, Y. Cao, Y. Yang, and C. Wu, Rheological Study of the Sol-Gel Transition of Hybrid Gels. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3, 855-859.
 171. *Difference Between TEM and SEM*. Available from: <http://www.differencebetween.net/science/difference-between-tem-and-sem/>.
 172. Y. Jeong, K. Hanabusa, H. Masunaga, I. Akiba, K. Miyoshi, S. Sakurai, and K. Sakurai, Solvent/Gelator Interactions and Supramolecular Structure of Gel Fibers in Cyclic Bis-Urea/Primary Alcohol Organogels. *Langmuir* **2004**, *21*, 2, 586-594.

173. J. Rubio, V. Martí-Centelles, M. I. Burguete, and S. V. Luis, Synthesis and organogelating ability of bis-urea pseudopeptidic compounds. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10, 2302-2308.
174. M. Suzuki, T. Sato, A. Kurose, H. Shirai, and K. Hanabusa, New low-molecular weight gelators based on l-valine and l-isoleucine with various terminal groups. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 16, 2741-2745.
175. J. Makarević, M. Jokić, B. Perić, V. Tomišić, B. Kojić-Prodić, and M. Žinić, Bis(Amino Acid) Oxalyl Amides as Ambidextrous Gelators of Water and Organic Solvents: Supramolecular Gels with Temperature Dependent Assembly/Dissolution Equilibrium. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 15, 3328-3341.
176. G. Yu, X. Yan, C. Han, and F. Huang, Characterization of supramolecular gels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 16, 6697-6722.
177. P. Duan, X. Zhu, and M. Liu, Isomeric effect in the self-assembly of pyridine-containing L-glutamic lipid: substituent position controlled morphology and supramolecular chirality. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 19, 5569-5571.
178. C.-C. Tsou and S.-S. Sun, New Fluorescent Amide-Functionalized Phenylethynylthiophene Low Molecular Weight Gelator. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3, 387-390.
179. J. F. Miravet, B. Escuder, M. D. Segarra-Maset, M. Tena-Solsona, I. W. Hamley, A. Dehsorkhi, and V. Castelletto, Self-assembly of a peptide amphiphile: transition from nanotape fibrils to micelles. *Soft Matter* **2013**, *9*, 13, 3558-3564.
180. L. Zhang, C. Liu, Q. Jin, X. Zhu, and M. Liu, Pyrene-functionalized organogel and spacer effect: from emissive nanofiber to nanotube and inversion of supramolecular chirality. *Soft Matter* **2013**, *9*, 33, 7966-7973.
181. M. H. Rahman, S.-C. Liao, H.-L. Chen, J.-H. Chen, V. A. Ivanov, P. P. J. Chu, and S.-A. Chen, Aggregation of Conjugated Polymers in Aromatic Solvent. *Langmuir* **2009**, *25*, 3, 1667-1674.
182. M.-M. Shi, Y. Chen, Y.-X. Nan, J. Ling, L.-J. Zuo, W.-M. Qiu, M. Wang, and H.-Z. Chen, π - π Interaction among Violanthrone Molecules: Observation, Enhancement, and Resulting Charge Transport Properties. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *115*, 4, 618-623.
183. Q. N. Pham, N. Brosse, C. Frochot, D. Dumas, A. Hocquet, and B. Jamart-Gregoire, Influence of the gelator structure and solvent on the organisation and chirality of self-assembling fibrillar networks. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 7, 1131-1139.

Chapitre II. Structuration de nanofibres

1. Introduction

La nanophotonique constitue un important champ de recherche que la commission européenne place parmi ses priorités, comme précisé dans le consortium MONA ('Merging photonics and nanotechnologies') (<http://www.ist-mona.org/>) ou la plateforme de technologie européenne 'Photonics21' (<http://www.photonics21.org/>). Dans les prochaines années, le pari est fait que les structures nanophotoniques permettront une réduction des énergies des systèmes opératoires, des systèmes intégrés denses d'information ou encore une résolution spatiale augmentée.[184] Il est donc essentiel d'amener la photonique à l'échelle du nanomètre. En particulier, il est important d'avoir accès aux technologies qui permettent d'introduire des émetteurs de lumière dans des nanostructures.

Comme indiqué dans le chapitre I, les LMWG constituent une classe de composés capables de générer des structures auto-assemblées hautement organisées, conduisant à des architectures fibrillaires. Ces systèmes sont de plus en plus étudiés, avec notamment l'objectif de préparer des gels possédant une propriété spécifique (typiquement électronique ou optique). Ils sont capables, même à faible concentration (<1% en masse) et après un cycle de chauffage-refroidissement, de piéger un solvant organique par construction d'un réseau tridimensionnel dans lequel le solvant est immobilisé. Le solvant inclus, peut alors être évaporé afin d'obtenir un réseau de fibres interdigitées (xérogel). Un atout majeur des organogels, repose sur la simplicité de leur processus de fabrication. Outre cet intérêt, les LMWG autorisent une fonctionnalisation aisée par modification chimique. En effet, les outils de la chimie organique, permettent d'introduire des groupes fonctionnels porteurs d'une propriété physique donnée (redox, optique,...), propriété qui est restituée au niveau macroscopique dans le gel/xérogel correspondant. L'approche par auto-assemblage s'avère donc particulièrement intéressante dans le cas de molécules photoactives, générant un gel potentiellement photoactif. Une dimension supplémentaire repose sur une orientation éventuelle des fibres auto-assemblées, selon une direction préférentielle, libérant ainsi un matériau solide anisotrope.

La coexistence de ces trois caractéristiques (processabilité, fonctionnalisation, contrôle de la morphologie) constitue potentiellement un avantage des organogels par rapport aux matériaux polymères covalents.

L'objectif de cette partie de mon projet de thèse, qui s'intègre dans le programme PHOTOGEL (« AAP Paris Scientifiques » financé par la Région des Pays de la Loire), repose sur une approche originale d'alignement des fibres, par confinement, l'enjeu étant de relever le défi de la réduction en taille des structures photoniques.

1.1. Alignement de fibres à l'échelle nano et/ou micro-métrique

Comme évoqué dans le chapitre I, les organogels (LMWG) présentent des atouts importants (accès synthétique aisé, densité élevée en sites fonctionnels, nanostructuration spontanée, ...) en vue d'applications très variées. L'observation de propriétés électroniques/optiques dans les matériaux organiques, nécessite en général un ordre à longue distance et une maîtrise des interactions intermoléculaires dans le matériau, comme c'est le

cas dans les cristaux. De ce point de vue, les nanostructures monodimensionnelles (1D) π -conjuguées de type nano-cristaux suscitent un vif intérêt pour des applications en nanophotonique/électronique.[47] Néanmoins l'utilisation de ces derniers est souvent limitée par la difficulté de leur mise en œuvre et par leur fragilité. Compte-tenu de leurs spécificités structurales et de l'obtention de fibres intrinsèquement organisées, les organogels de type LMWG peuvent constituer une réponse adaptée. Cependant, si elles sont structurellement définies lorsqu'elles sont considérées indépendamment, les fibres constituant le xérogel s'avèrent très généralement disposées de manière aléatoire les unes par rapport aux autres, donnant naissance à des réseaux fortement imbriqués. Dans ce contexte, le développement de méthodes permettant l'alignement de telles fibres peut constituer un enjeu important afin de pouvoir maîtriser des applications optiques ou électroniques.

1.1.1. Alignement des fibres par modification de leurs paramètres de formation

La morphologie et l'anisotropie du réseau fibrillaire dépendent de nombreux paramètres intervenant lors des processus de croissance [185, 186] ou de désolvatation.[187, 188]

Dans certains cas, rares, le composé gélifiant fournit spontanément des fibres alignées à concentration et/ou surface de dépôt favorables.[189, 190] Ainsi, les fibres de xérogel **30**/*n*-hexane s'avèrent étonnamment bien alignées pour une concentration élevée (100 mg/mL), ce qui n'est plus le cas à 50 mg/mL (Figure 24).

De la même façon, la nature du substrat peut jouer un rôle déterminant, comme le montre le réseau de fibres alignées obtenu dans le cas du composé **31**/*n*-décane lorsque le dépôt est réalisé sur une surface mica, (Figure 25) ce qui n'est plus le cas lorsque le dépôt est réalisé sur une grille en cuivre recouverte de carbone.

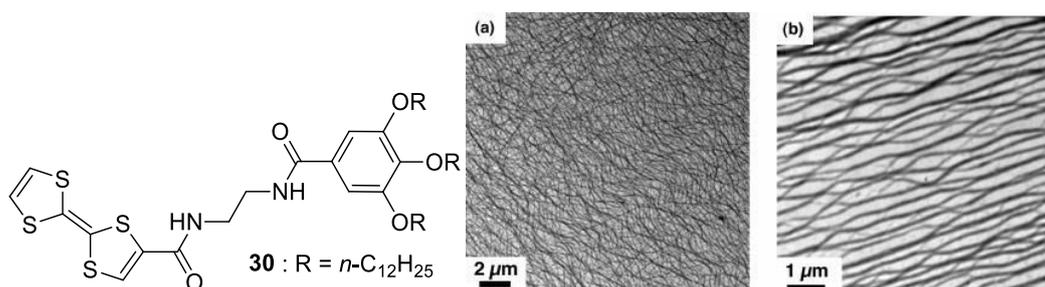


Figure 24. Images MET des xérogels de **30**/*n*-hexane : (a) à 50 mg/mL, (b) à 100 mg/mL.[189]

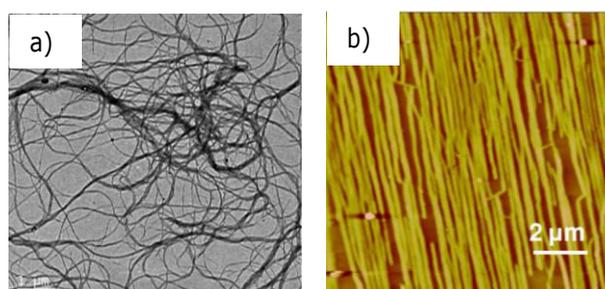
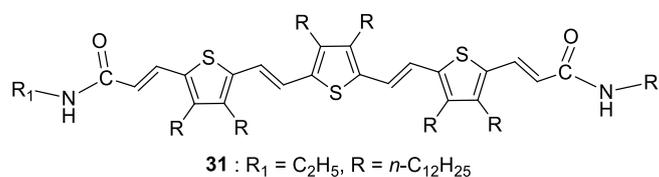


Figure 25. (a) Image MET d'un xérogel de **31**/*n*-décane déposé sur une grille en cuivre recouverte de carbone ; (b) Image AFM du même échantillon déposé sur une plaque de mica fraîchement clivée. ($C = 5 \cdot 10^{-5} M$).[190]

Un résultat remarquable a été obtenu en termes d'alignement de fibres, à l'aide d'un effet mécanique exercé sur le gel.[191] Les auteurs ont démontré que l'application d'un cisaillement mécanique au cours du refroidissement d'une solution chaude du composé **32**, conduit non seulement à l'alignement des fibres, mais également à des objets de forme cylindrique et présentant des caractéristiques anisotropes élevées. (Figure 26)

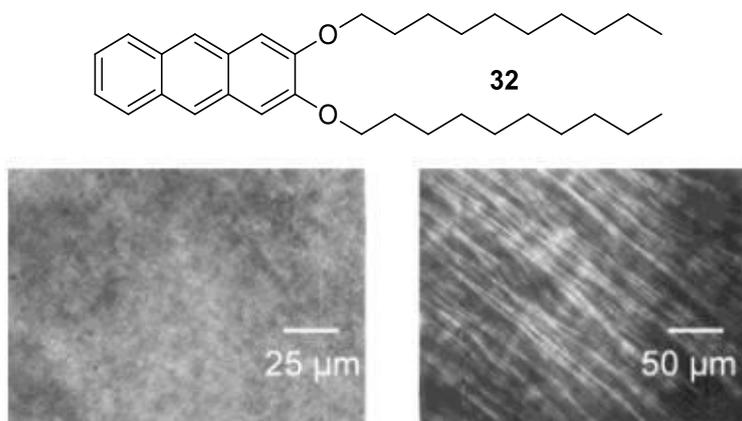


Figure 26. Micrographes optiques à lumière polarisée du xérogel de **32** formé dans diméthylformamide avec (à gauche) et sans cisaillement (à droite).[191]

Par ailleurs, une certaine anisotropie a été observée pour les gels préparés à partir des composés **33** [192] d'une part et **34** [187] d'autre part, respectivement dans le chloroforme (Figure 27a) et dans l'heptane (Figure 27b). Pour chacun des deux LMWG, les auteurs ont démontré que l'anisotropie des fibres dépend du solvant.

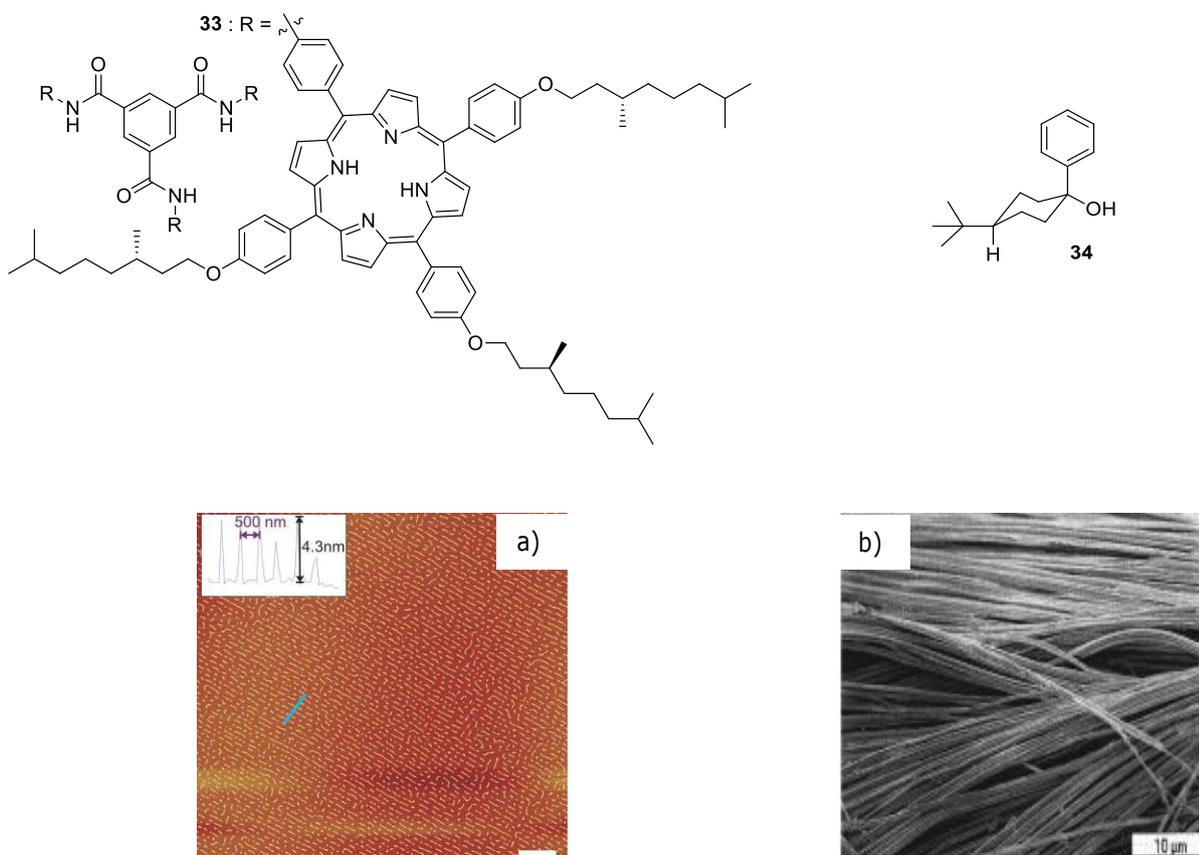


Figure 27. a) Image AFM de motifs formés après le dépôt d'une goutte d'une solution de **33** dans le chloroforme (A, barre d'échelle = 1μm) [192] et b) Image MET du xérogel du composé **34** préparé dans l'heptane.[187]

On constate au travers de ces exemples que les alignements sont obtenus de façon fortuite et sont difficiles à anticiper.

D'autres paramètres ont par ailleurs été spécifiquement étudiés afin de générer l'alignement des fibres.

1.1.2. Alignement par champ électrique

L'application d'un champ électrique externe constitue une technique couramment utilisée pour aligner des dipôles. En particulier, la méthode appelée « *corona poling* », [193] est régulièrement appliquée pour la préparation de matériaux polymères actifs en optique non linéaire par génération de seconde harmonique (GSH). Cette propriété nécessite en effet une organisation non-centrosymétrique de molécules à fort moment dipolaire (généralement de la forme Donneur-Accepteur où les deux groupes sont conjugués), qui sont donc orientées sous champ électrique dans la matrice polymère, après chauffage de cette dernière à une température proche de sa température de transition vitreuse T_g . Les dipôles ainsi alignés sont alors figés dans le polymère après refroidissement.

Les polymères supramoléculaires, en particulier s'ils intègrent des chromophores à moment dipolaire élevé, [194-196] sont donc a priori de bons candidats pour étudier l'effet de l'application d'un champ électrique sur l'organisation du matériau. Étonnamment, cette technique pourtant abondamment appliquée dans le cas de polymères covalents, n'a été que très peu décrite dans le cas des gels supramoléculaires issus de LMWG (un seul exemple décrit à ce jour). Ce dernier est relatif à l'organogéifiant **35**, [194] pour lequel des fibres alignées ont pu être observées suite à l'application d'un champ électrique sur le gel en formation (solution chaude de **35** refroidie jusqu'à température ambiante) entre deux électrodes d'or (Figure 28).

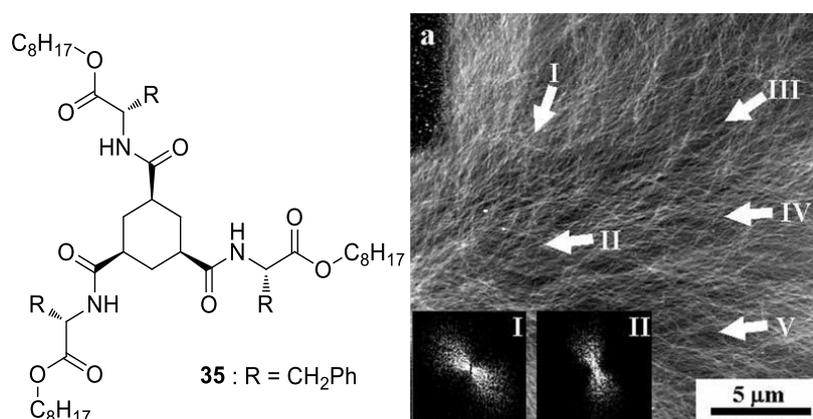


Figure 28. Réseau fibrillaire orienté après application d'un champ électrique (Tension : 2V) pendant une heure lors de dépôt de la solution chaude **35**/1-octanol sur une surface SiO_2/Si ; la température du substrat est modulée de 80°C à température ambiante à une vitesse de 20°C/15 min. [194]

1.1.3. Alignement par application directe d'un champ magnétique

L'application directe d'un champ magnétique peut également être réalisée afin d'aligner les nanostructures. Là encore, seuls quelques exemples sont décrits dans la littérature. [197-200] Une illustration en est donnée avec l'orientation des fibres de l'organogel issu du composé **32** dans le butan-1-ol, qui a été réalisée avec succès par application d'un champ magnétique de 20T lors du processus de formation du gel (refroidissement de 60°C à 30°C). (Figure 29)

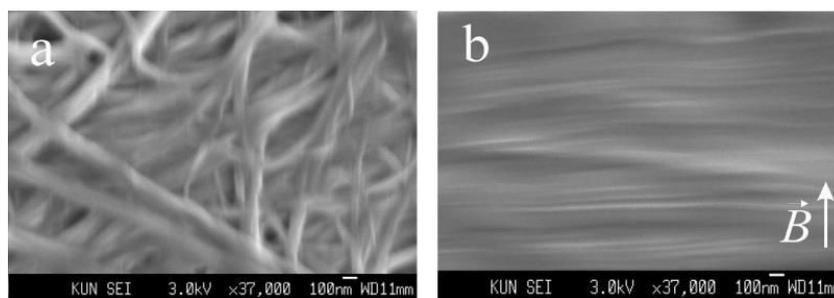


Figure 29. Images MEB des xérogels de **32**/butan-1-ol obtenus à : (a) 0 T et (b) 20 T. Les fibres sont orientées perpendiculairement à la direction du champ magnétique.[197]

1.1.4. Alignement des fibres d'organogels à l'aide des cristaux liquides

Une approche originale d'alignement des fibres d'organogel s'appuie sur l'utilisation de cristaux liquides (CL). Ces derniers présentent des propriétés optiques uniques en raison de leur arrangement anisotrope qui peut être aisément modulé par des stimuli externes tels que la chaleur, la lumière ou un champ électrique. En conséquence, les CL focalisent des efforts importants dans le domaine de l'optique ou du stockage d'information.[201] Utilisés sous forme de composites avec des LMWG, ils peuvent donner naissance à des gels physiques anisotropes composés de microphases correspondant à un mélange d'agrégats fibreux (gel) et d'une phase LC de molécules mésogènes.[202] (Figure 30) Ce type de composite a donné des résultats intéressants en termes de contrôle de l'organisation des gels.[203-205]

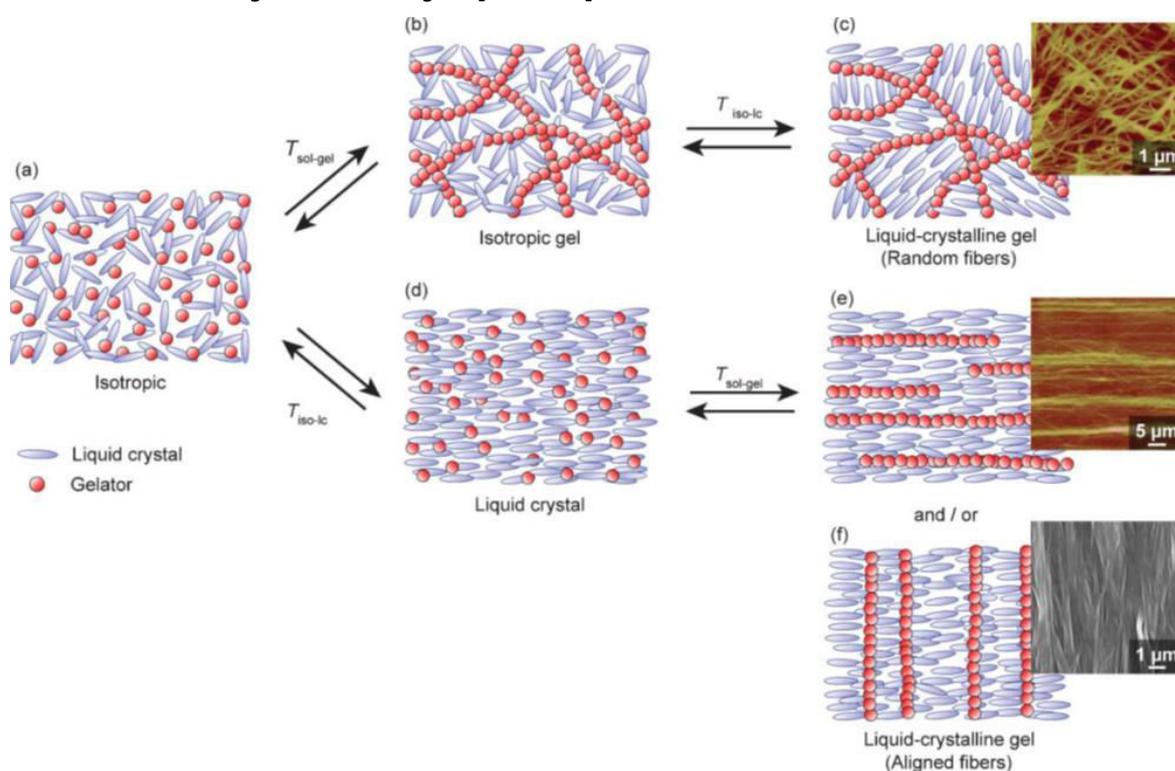


Figure 30. Illustration schématique de deux types de changements structurels thermoréversibles de gels physiques LC : $T_{sol-gel} > T_{iso-lc}$ ((a) \rightarrow (b) \rightarrow (c)); $T_{iso-lc} > T_{sol-gel}$ ((a) \rightarrow (d) \rightarrow (e, f)). Encadré de (c): Image AFM d'agrégats fibreux formés dans des gels constitués de **36** et **38**. Encadré (e, f): Image AFM d'agrégats fibreux de **39** formés dans **37** (e) image MEB d'agrégats fibreux de **32** formés dans **36** (f).[202]

On peut par exemple, si l'on considère à nouveau le cas de l'organogélifiant **32**, mélangé à la molécule mésogène **36**, atteindre un gel physique parfaitement aligné (Figure 30). D'autres combinaisons organogélifiants/mésogènes (intégrant par exemple les composés **37-39**) ont été étudiées avec succès. Ces composites ont pu être appliqués comme composants électro-optiques dans des mémoires (Figure 31).

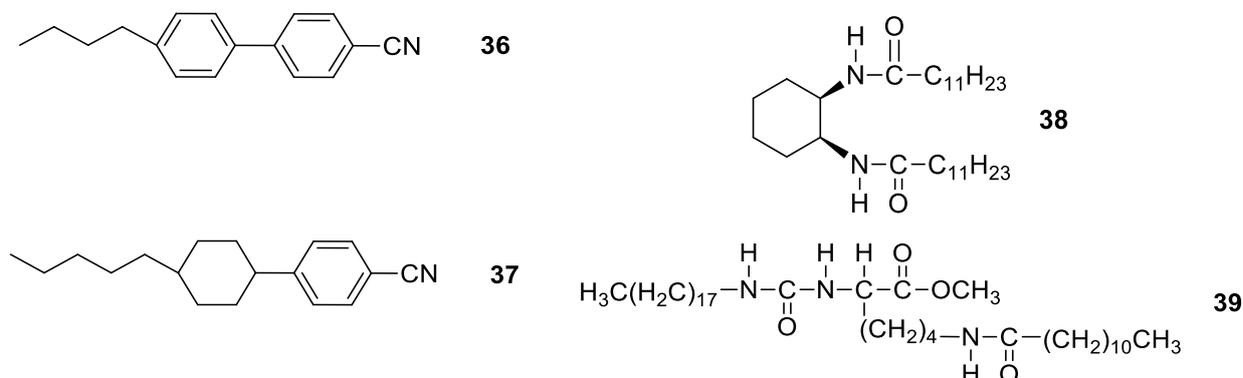


Schéma 11. Structures chimiques des molécules mésogènes (**36** et **37**) et des organogélifiants (**38** et **39**).

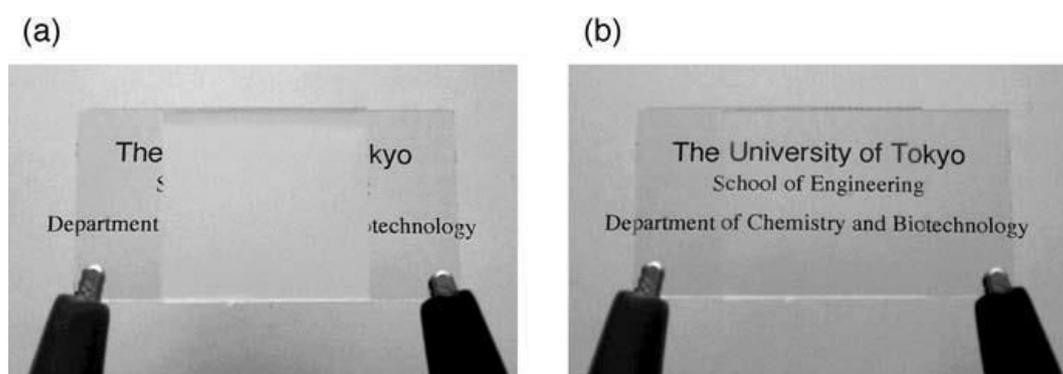


Figure 31. Composite mésogène/organogélifiant (**36/32**) : (a) champ électrique off; (b) transmission de lumière (champ électrique on).[206]

1.2. Membranes poreuses utilisées comme «gabarit» pour la mise en forme de nano-objets

Une stratégie à la fois efficace et originale de préparation de structures monodimensionnelles repose sur le mouillage de membranes poreuses, notamment d'alumine, en tant que gabarit (*template*).[47, 207-209] Ces dernières présentent des pores de diamètres uniformes, ce qui permet d'obtenir des nano-objets monodimensionnels de taille contrôlée (longueur et diamètre) à partir de matériaux aussi divers que des polymères covalents,[210-214] des systèmes hybrides organique/inorganique,[215-218] ou encore des métaux et autres espèces diverses.[219-229] Cette méthode repose sur deux étapes clés : a) imprégnation de la membrane d'alumine avec le matériau souhaité, puis b) dissolution de la matrice d'alumine afin de récupérer le matériau mis en forme (Figure 32F).

On peut au passage noter qu'une stratégie inverse a déjà par ailleurs été développée pour produire des matériaux fibreux et poreux à base d'alumine, à partir d'un organogel utilisé comme template, par exemple issu du LMWG **32**. [230]

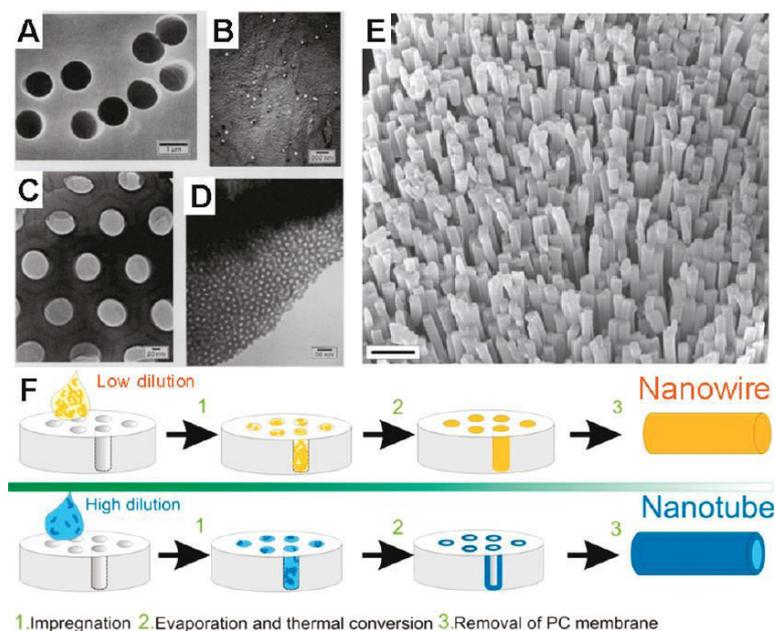


Figure 32. (A-D) Images obtenues par microscope électronique de membranes microporeuses utilisées comme template : (A) Image MEB de membranes en polymère (PTM) avec des pores de diamètre de 1 μm ; (B) Image MET de graphite avec des pores de diamètre 30 μm ; (C) Image MEB d'une membrane d'oxyde d'aluminium anodique (AAO) avec des pores de diamètre 70 μm ; et (D) Image MET de membrane d'oxyde d'aluminium avec des pores de diamètre 10 μm . Barres d'échelle : (A) 1 μm , (B) 200 nm, (C) 20 nm et (D) de 50 nm. (E) Nanofils de polyfluorène après dissolution de la membrane d'oxyde d'aluminium anodique (Barre d'échelle : 1 μm). (F) Principe de la préparation de nanofils et de nanotubes avec des membranes poreuses utilisées comme « template ».[47]

Dans le cas des membranes d'oxyde d'aluminium anodique AAO, des techniques d'attaque chimique sur la membrane, permettent de générer des pores qui présentent des diamètres bien définis.[231] Il est ainsi possible d'envisager à partir de ces membranes, l'obtention de matériaux (nanotubes, nanocylindres, voir Figure 32F), présentant une bonne monodispersité. En outre, le diamètre des objets résultant peut être contrôlé par la sélection d'une membrane appropriée (de 20 nm < \varnothing < 200 nm).

Compte tenu de ces dimensions, l'incorporation dans les pores, de nanofibres préparées à partir de gels paraît intéressante pour en contrôler les arrangements. En outre, à notre connaissance, aucune étude relative à l'incorporation d'organogels dans des membranes n'a été décrite à ce jour. Nous avons sélectionné pour cette étude,[232] deux LMWG déjà décrits, présentant des structures simples (composés I et II),[36] qui contiennent deux fonctions urée séparées par un lien nonylène (-C₉H₁₈-) (Schéma 12). Le premier d'entre eux, I, possède des groupements benzyle à la périphérie, alors que le composé II intègre des chaînes aliphatiques dodécyle.

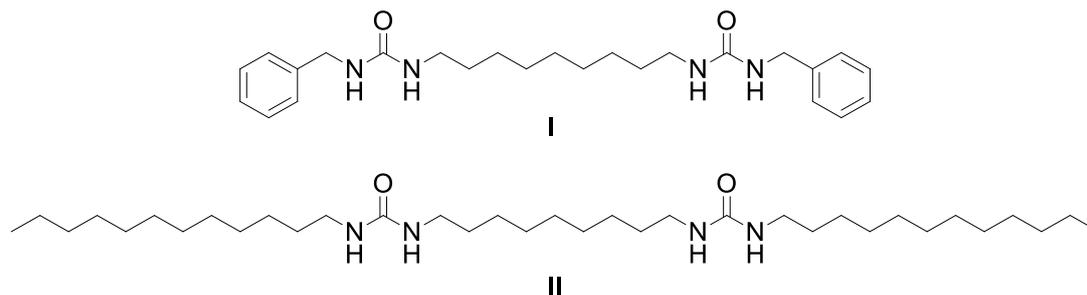


Schéma 12. Structures chimiques des composés I et II.

2. Résultats et discussion

2.1. Etudes des propriétés gélifiantes des composés bis-urées **I** et **II**

2.1.1. Propriétés de gélification et qualité optique des organogels

Les composés **I** et **II** (Schéma 12) ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit,[36] qui s'appuie sur la condensation du 1,9-diaminononane avec deux équivalents d'isocyanate de benzyle ou d'isocyanate de dodécyle respectivement (Schéma 13).

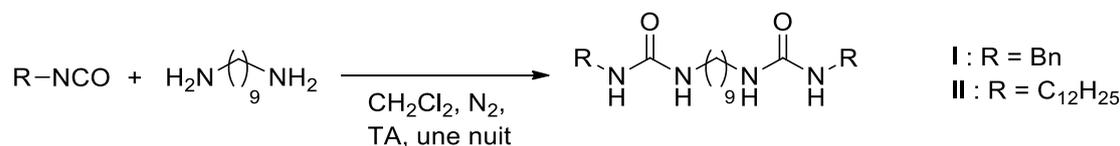


Schéma 13. Synthèse des LMWG **I** et **II**.

Les deux composés sont respectivement obtenus avec des rendements de 67% et 93%.

Les structures moléculaires de **I** et **II** ont pu être confirmées par diverses techniques (RMN, spectrométrie de masse, analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge et DSC). Les données correspondantes sont en parfait accord avec celles de la littérature.

Avant de considérer leur incorporation dans des membranes, la capacité de ces composés à s'auto-assembler en fibres a été étudiée en détail, notamment en fonction du solvant utilisé.

Les propriétés de gélification des composés **I** et **II** ont donc été étudiées dans une large gamme de solvants (Tableau 2), présentant des coordonnées significativement différentes sur le diagramme ternaire de Teas [233](Figure 33), dont la construction s'appuie sur l'aptitude du solvant à interagir avec un soluté donné par liaison hydrogène, les forces de dispersion ou la polarité. On note tout d'abord que le composé **II** forme des gels dans une plus large gamme de solvants que le composé **I**. En effet, parmi les dix-huit solvants testés, le composé **I** génère des gels dans cinq d'entre eux, alors que le composé **II** est capable de gélifier quatorze solvants sur les dix-huit. Aucune relation directe ne semble se dégager entre les propriétés gélifiantes et la position du solvant sur le diagramme de Teas. Une observation détaillée du Tableau 2 permet néanmoins de rationaliser en partie la différence de comportement entre **I** et **II**. Ainsi, lorsque le composé **I** forme un gel dans un solvant donné, un gel est systématiquement obtenu avec le composé **II** dans ce même solvant. En outre, la gélification de **I** n'est observée qu'avec des solvants de point d'ébullition élevé, aussi différents que la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphtalène) (b.p. 208 °C), le chlorobenzène (b.p. 134 °C), ou l'octan-1-ol (b.p. 195 °C). Ceci suggère que des températures élevées sont nécessaires pour dissocier les agrégats et faire croître des nanofibres constitutives de gel à partir de **I**. De plus, en accord avec cette dernière observation, le point de fusion du composé **I** est plus élevé que celui de **II** (m.p. (**I**) = 198-200 °C, m.p. (**II**) = 168-170 °C), ce qui corrobore l'existence d'interactions intermoléculaires plus fortes dans le cas de **I**. Enfin, on peut noter un comportement inattendu pour certains échantillons de **I** lors des tests de gélification. En effet, l'habituel chauffage jusqu'à la dissolution du gélifiant, c'est à dire jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement limpide à l'œil, s'est avéré insuffisant pour obtenir des gels après refroidissement. Le chauffage a dû être dans ce cas poursuivi pour pouvoir finalement obtenir les gels désirés après refroidissement.

Tableau 2. Tests de solubilité et de formation de gels pour les composés **I** et **II** : - P signifie précipité, I signifie insoluble à des températures élevées, G signifie gel. Dans le cas des gels G (x), x correspond à la Concentration Critique de Gélification (CCG) en mg.mL⁻¹, qui correspond à la quantité minimale requise de gélifiant pour la formation d'un gel à 20°C.

Solvant	Composé I	Composé II	bp (°C)	Constante diélectrique[234]	Moment dipolaire (D)[234]
Chloroforme	I	G (2)	61	4.807	1.04
Tétrahydrofurane	I	G(2)	66	7.52	1.75
Acétate d'éthyle	I	I	77	6.081	1.78
Tétrachlorométhane	I	I	77	2.238	0
<i>tert</i> -Butanol	P	G (7)	82	12.4	1.7
Acétonitrile	I	I	82	36.64	3.92
1,4-Dioxane	I	G (3)	101	2.219	0
Toluène	I	G (2)	111	2.38	0.375
Chlorobenzène	G (2)	G (3)	134	5.69	1.69
<i>p</i> -Xylène	I	G (3)	138	2.273	0
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	P	G (4)	146	8.5	1.32
N,N-Diméthylformamide	P	G (8)	153	38.25	3.82
<i>o</i> -Dichlorobenzène (<i>o</i> DCB)	G (2)	G (2)	179	10.12	2.5
Diméthylsulfoxyde	P	P	189	47.24	3.96
Octan-1-ol	G (12)	G (10)	195	11.3	1.72
Tétraline	G (3)	G (4)	208	2.77	0
1,2,4-Trichlorobenzène	G(2)	G (4)	214	2.24	1.26
Hexadécane	P	G (4)	287	2.046	0

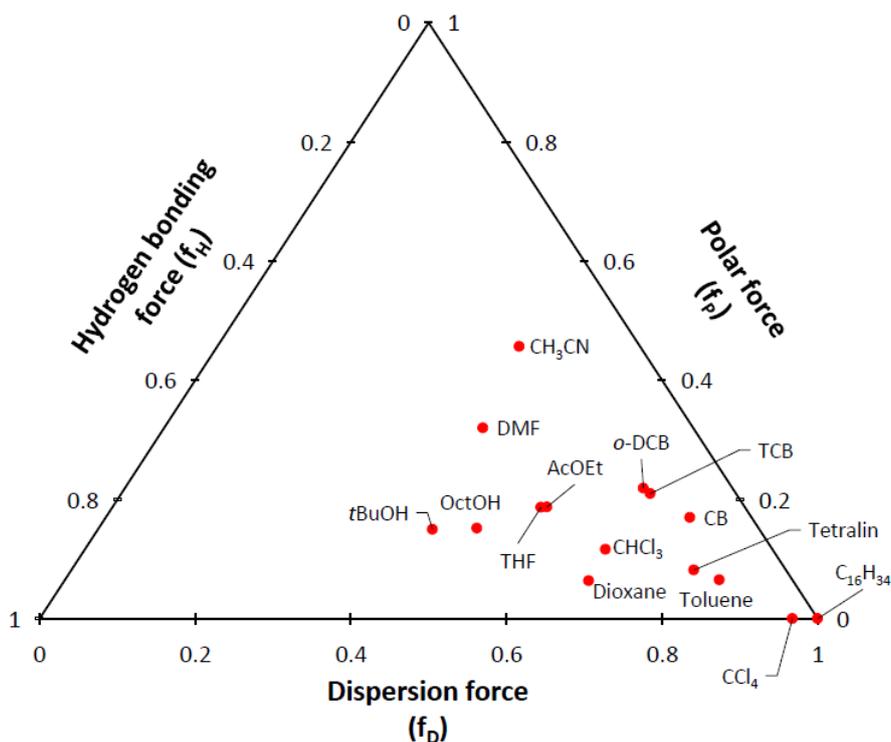


Figure 33. Diagramme de Teas.

Ces observations indiquent clairement que le composé **II** est un meilleur gélifiant que **I**, ce qui peut non seulement être lié à la présence de longues chaînes alkyle dans **II**, favorisant des interactions intermoléculaires de van der Waals, mais peut aussi résulter de la très faible solubilité du dérivé bis(benzyle) **I**. En plus des comparaisons qualitatives ci-dessus, la mesure de la concentration critique de gélification (CCG) fournit des données quantitatives utiles (Tableau 2). Ces CCG ont été déterminées à l'aide de la technique de la tube inversée.[235] Tout d'abord, quels que soient le solvant et le gélifiant étudiés, la plupart des CCG sont comprises entre 2 et 4 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, ce qui correspond à des valeurs remarquablement faibles et illustre la très bonne aptitude de ces systèmes bis-urée à promouvoir la gélification. Il existe cependant trois exceptions notables avec des valeurs de CCG comprises entre 7 et 12 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Tableau 2). Ces cas ont en commun l'utilisation de solvants à constante diélectrique élevée (*tert*-butanol, *N,N*-DMF et octan-1-ol), mais également polaires, non aromatiques, et dotés de groupements donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène. Il est d'ailleurs remarquable de noter que ces trois solvants appartiennent à une même région du diagramme de Teas, où n'apparaissent aucun des autres solvants étudiés (Figure 33).

Ce travail de thèse étant en particulier axé sur l'utilisation d'organogels comme milieu de propagation pour des applications optiques, nous nous sommes notamment intéressés à la question critique de la qualité optique du milieu. En effet, lorsque l'on cherche à quantifier les phénomènes optiques, une parfaite transparence est souhaitable. Comme illustré dans les Figures 34 et 35, quel que soit le gélifiant **I** ou **II** étudié, la qualité optique des gels dépend fortement du solvant utilisé. Ainsi **I** forme un gel opaque dans l'octan-1-ol et un gel transparent dans la tétraline (Figure 34). On trouve aussi des situations intermédiaires, comme l'organogel de **I** dans le 1,2,4-trichlorobenzène, pour lequel des petites particules blanches peuvent être observées. En ce qui concerne le composé **II**, la plupart des gels sont complètement opaques (par exemple les organogels dans le *p*-xylène ou le chloroforme, (Figure 35). Quelques exceptions notables sont cependant observées, comme pour les

solvants qui sont à la fois aromatiques et chlorés qui fournissent des gels avec un certain degré de transparence et pour l'organogel préparé dans la tétraline qui possède, comme pour **I**, la meilleure qualité optique.



Figure 34. Organogels obtenus à partir de **I** dans différents solvants.



Figure 35. Organogels obtenus à partir de **II** dans différents solvants.

2.1.2. Influence du solvant et du mode de dépôt sur les morphologies des xérogels

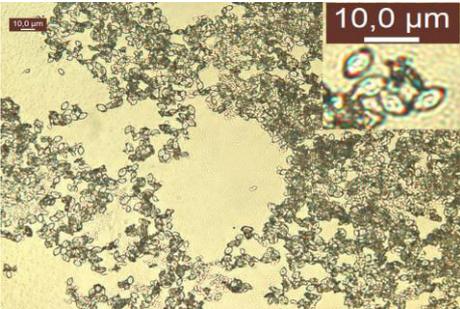
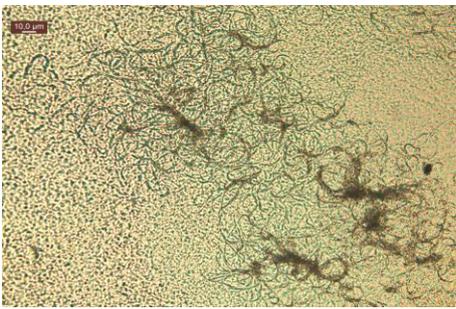
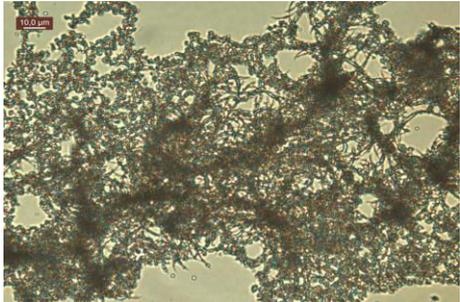
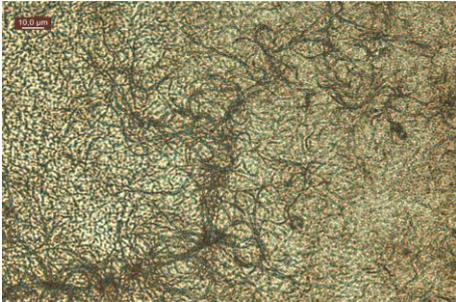
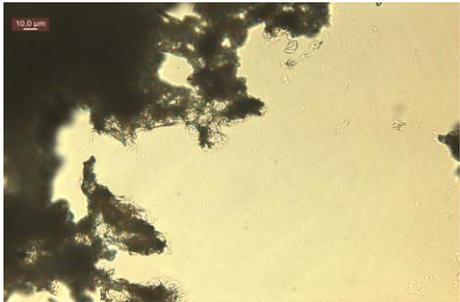
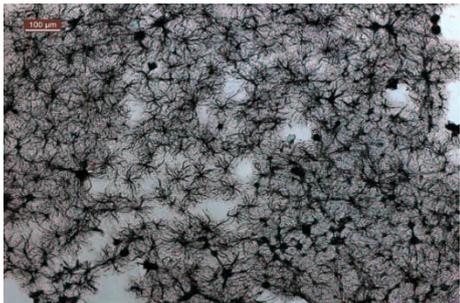
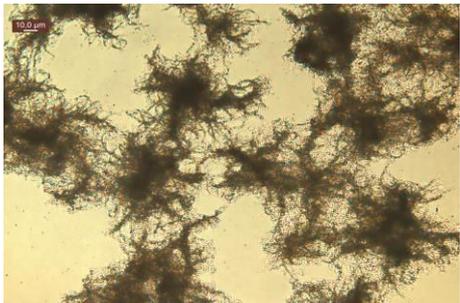
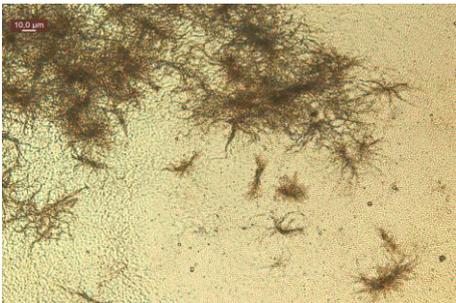
Compte tenu des différences observées entre les organogels de **I** et **II**, préparés à partir de solvants variés, la microscopie optique apparaît comme un outil simple et pertinent d'analyse morphologique. A ce stade, on peut rappeler le rôle critique du solvant sur les structures des fibres, mais aussi sur leurs propriétés physiques.[75, 236] Mais d'autres paramètres sont également importants comme la nature du substrat [237] ou le processus de dépôt, bien que ces points n'aient été que peu étudiés.

Concernant le processus de dépôt, nous avons utilisé deux méthodes différentes: a) la première limite l'effet du substrat et s'appuie simplement sur le dépôt d'un échantillon de gel sur une lame de verre; b) la seconde ("drop-casting"), consiste à déposer une goutte chaude de la solution de gélifiant (à une concentration $C > CCG$) sur une lame de verre, provoquant la formation d'un gel après refroidissement. Suite à la mise en œuvre de ces deux protocoles, l'évaporation du solvant conduit à des échantillons qui ont été observés au microscope.

Une première observation du composé **I** a pu être réalisée par comparaison entre les images issues des deux modes de dépôt (Tableau 3). Dans chaque cas, un réseau structuré caractéristique des xérogels est identifié.

Les morphologies observées selon la méthode de dépôt, apparaissent cependant significativement et parfois drastiquement différentes. La différence la plus frappante concerne les xérogels préparés à partir de chlorobenzène. Dans ce cas, lorsque le matériau est préparé par "drop-casting", une structuration classique d'un xérogel est observée, avec la présence de fibres de diamètres proches de 1 μm et dont les longueurs atteignent quelques centaines de micromètres. Comme souvent observée dans les xérogels, ces fibres organiques sont enchevêtrées et arrangées de façon aléatoire. Au contraire, quand un échantillon de gel est déposé sur la lame de verre, une situation toute autre apparaît. Les fibres ne sont plus observées et sont remplacées par de petites particules, qui pourraient être des vésicules, en interaction et qui forment un réseau. De façon intéressante, ces particules semblent avoir des morphologies et des dimensions proches (voir encadré en haut à droite du Tableau 3, colonne de gauche). Leur forme est ovoïde avec des tailles d'environ 6-7 μm x 4 μm . Une telle différence de morphologie pour deux échantillons d'un même gel, illustre bien l'importance que revêt la méthode de dépôt, point qui n'est que rarement pris en considération dans la littérature. Bien que moins prononcé, une différence similaire est observée avec le 1,2-dichlorobenzène (*o*DCB), un solvant de structure proche de celle du chlorobenzène, et pour lequel des fibres et des microparticules coexistent. Pour les autres solvants, les différences de morphologies des gels selon la méthode de dépôt, sont moins spectaculaires mais toujours significatives. Il faut enfin noter que les films semblent beaucoup plus homogènes et minces quand ils sont déposés par "drop-casting", ce qui fait d'eux de meilleurs candidats dans le contexte des applications optiques.

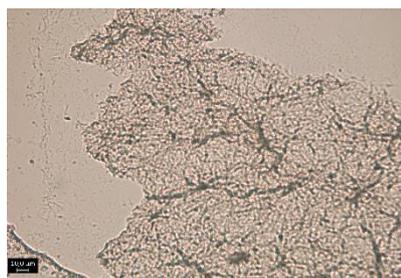
Tableau 3. Images de microscopie optique de xérogels à base de **I** en fonction : a) du solvant de préparation et b) de la méthode de dépôt (gel déposé sur le substrat ou drop casting). Les gels correspondants ont été préparés à une concentration $C = 1,25 \times \text{CCG}$.

	Gels déposés	Drop Casting
Chlorobenzène (2.5 mg.mL ⁻¹)		
o-Dichlorobenzène (2.5 mg.mL ⁻¹)		
Octan-1-ol (15 mg.mL ⁻¹)		
Tétraline (3.7 mg.mL ⁻¹)		
1,2,4-Trichlorobenzène (2.5 mg.mL ⁻¹)		

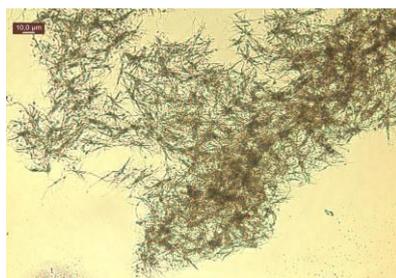
Comme mentionné ci-dessus, le composé **II** est un excellent gélifiant, avec une capacité à gélifier quatorze des dix-huit solvants testés. Les xérogels obtenus après le dépôt d'un échantillon d'organogel sur une lame de verre et évaporation du solvant sont présentés dans le Tableau 4. Dans la plupart des solvants, la structuration en réseau par le composé **II** est facilement observable : comme prévu, le composé tisse une toile composée de fibres enchevêtrées auto-assemblées (par exemple cas du THF, du 1,1,2,2-tétrachloroéthane, de l'oDCB et tétraline). Cependant, les cas du *tert*-butanol, du DMF et de l'octan-1-ol d'une part, et de l'hexadécane d'autre part sont assez remarquables. Notons que les trois premiers solvants, qui se situent dans une même zone du diagramme de Teas, ont déjà été mentionnés comme étant ceux pour lesquels le composé **II** possède les valeurs les plus élevées de concentrations critiques de gélification (CCG). Dans les cas du DMF et du *tert*-butanol, l'observation de la micrographie présentée dans le Tableau 4 montre l'existence de nombreuses cristallites transparentes dans les échantillons. Dans le cas de l'octan-1-ol, la situation n'est pas si claire à première vue, mais un examen approfondi de la micrographie permet de distinguer des microcristaux transparents, organisés en fagots (voir encadré). Sur la base de ces observations, il apparaît probable que les CCG plus élevées dans ces trois solvants soient plutôt liées à la tendance du composé de **II** à cristalliser qu'à former des fibres auto-assemblées.

Pour ce qui concerne le cas de l'hexadécane, celui-ci avait déjà été identifié dans un précédent travail comme générant des gels avec le composé **II**. [36] Les auteurs mentionnent pour ce gel l'absence de jonctions entre les fibres auto-assemblées. Parce que notre mode de préparation des échantillons diffère probablement, nous avons pu observer un réseau composé de multiples fibres, dont de nombreux rubans hélicoïdaux possédant à la fois des hélicités gauche et droite (Tableau 4). Ces hélices présentent des pas variés et des diamètres différents. Par exemple, une hélice ayant un pas de 6,5 μm présente un diamètre de 2,8 μm , alors qu'une autre avec un pas de 12,3 μm possède un diamètre de 1,7 μm (voir encadré).

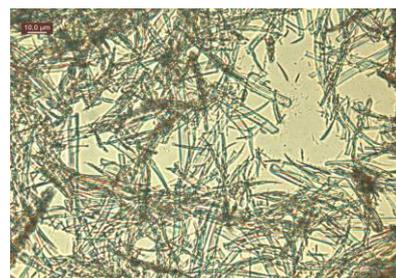
Tableau 4. Images de microscopie optique de xérogels (gel déposé sur le substrat) à base de **II** en fonction du solvant de préparation. Les gels correspondants ont été préparés à une concentration $C = 1,25 \times \text{CCG}$.



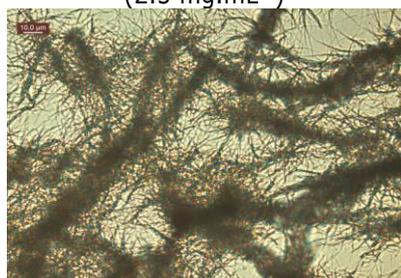
Chloroforme
(2.5 mg.mL^{-1})



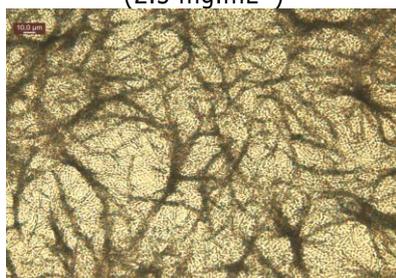
Tétrahydrofurane
(2.5 mg.mL^{-1})



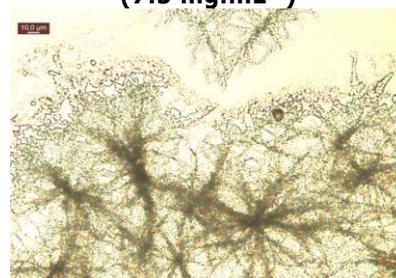
tert-Butanol
(7.5 mg.mL^{-1})



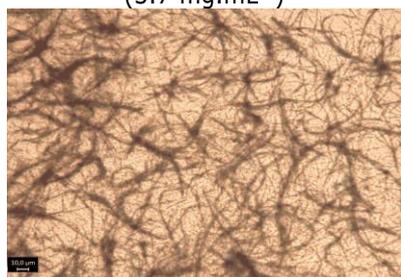
1,4-Dioxane
(3.7 mg.mL^{-1})



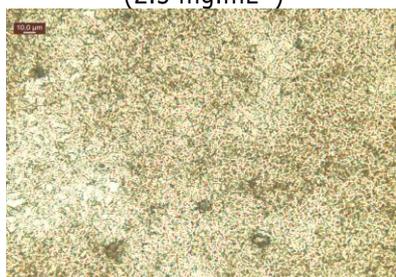
Toluène
(2.5 mg.mL^{-1})



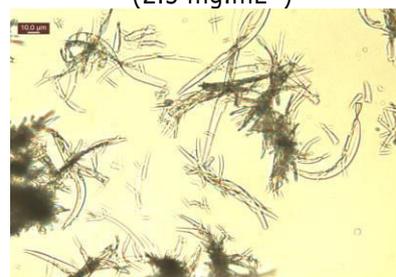
Chlorobenzène
(2.5 mg.mL^{-1})



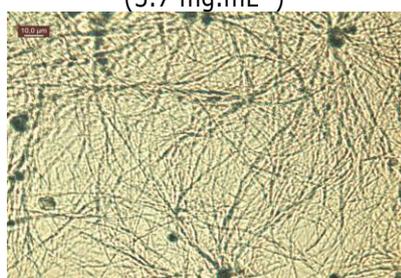
p-Xylène
(3.7 mg.mL^{-1})



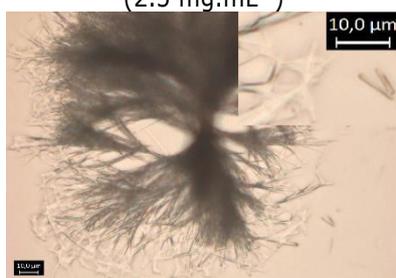
1,1,2,2-Tétrachloroéthane
(2.5 mg.mL^{-1})



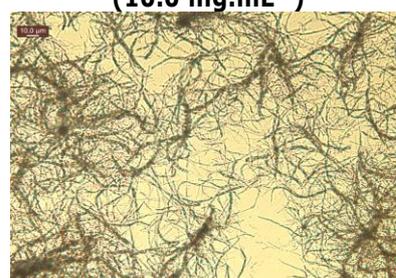
N,N-Diméthylformamide
(10.0 mg.mL^{-1})



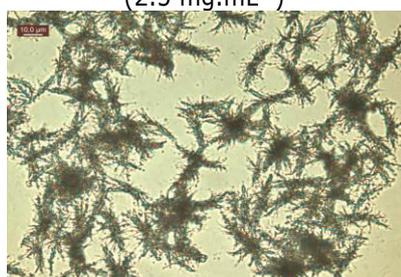
o-Dichlorobenzène
(2.5 mg.mL^{-1})



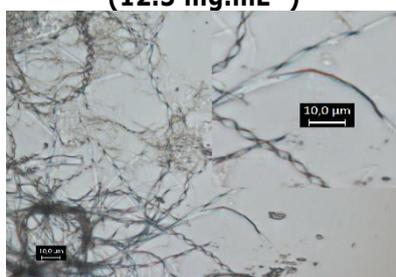
Octan-1-ol
(12.5 mg.mL^{-1})



Tétraline
(5 mg.mL^{-1})



1,2,4-Trichlorobenzène
(5 mg.mL^{-1})

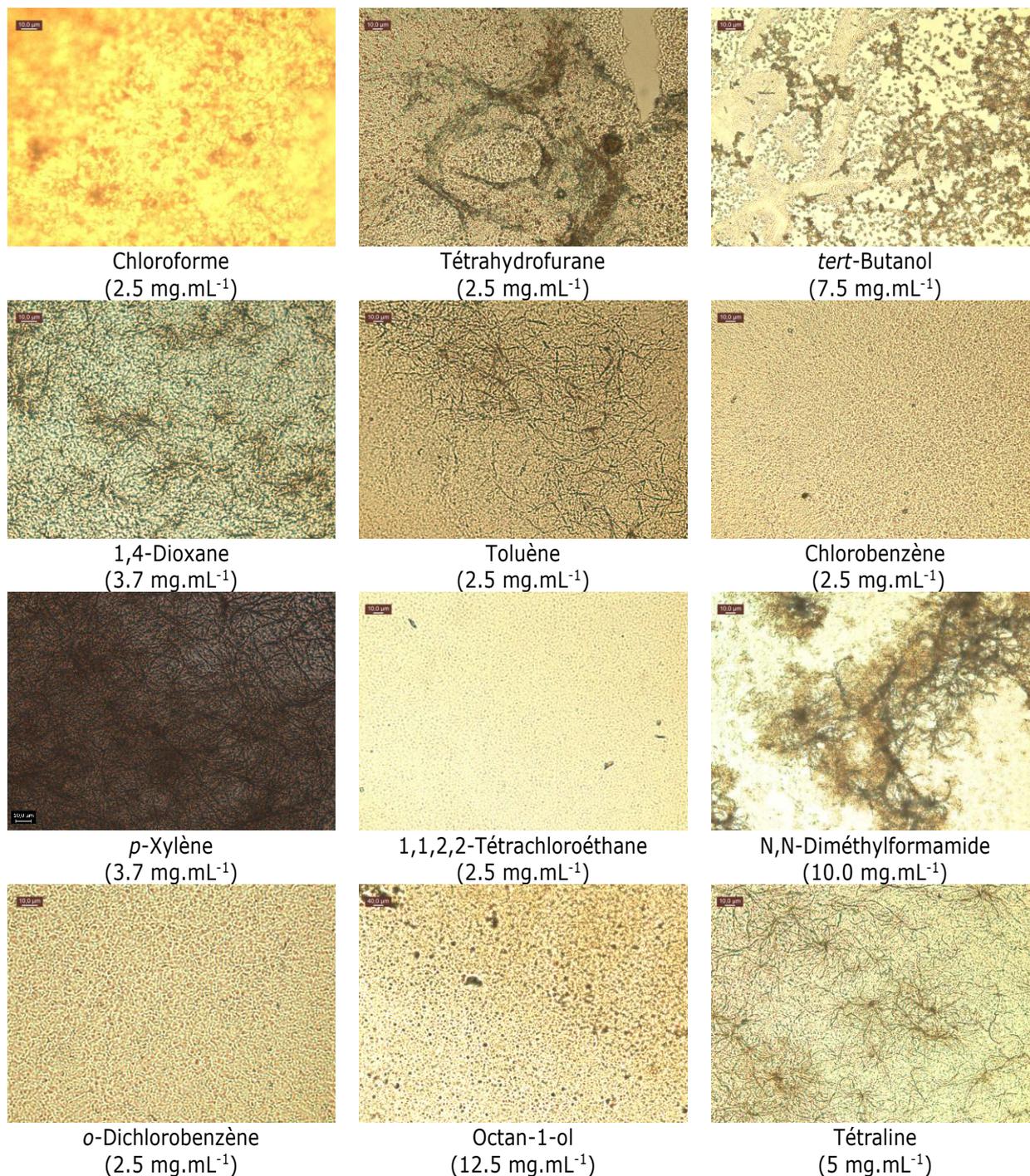


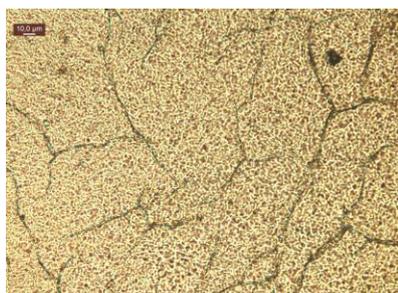
Hexadécane
(5 mg.mL^{-1})

Des conclusions similaires peuvent être tirées pour les échantillons de **II** préparés par "drop-casting" (Tableau 5). A titre d'exemple, le xérogel issu du chlorobenzène possède une structure alvéolaire alors que celui basé sur l'hexadécane présente une microstructure beaucoup plus fibrillaire.

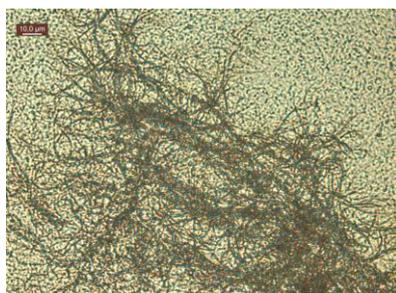
Au bilan, ces résultats démontrent à quel point la méthode de dépôt est critique et dans quelle mesure, associée à la nature du solvant, ce paramètre peut influencer sur les formes et les tailles des agrégats supramoléculaires résultants.

Tableau 5. Images de microscopie optique de xérogels (drop-casting) à base de **II** en fonction du solvant de préparation. Les gels correspondants ont été préparés à une concentration $C = 1,25 \times \text{CCG}$.





1,2,4-Trichlorobenzène
(5 mg.mL⁻¹)



Hexadécane
(5 mg.mL⁻¹)

2.1.3. Etude par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H) à température variable

Les gels physiques résultent d'interactions faibles qui favorisent l'agrégation entre les molécules de gélifiant.[238] Aussi, en augmentant la température, il est habituellement possible de rompre ces agrégats et de revenir à l'état de solution (thermoréversibilité). En conséquence, l'étude des processus d'agrégation en fonction de la température apparaît comme une approche pertinente pour obtenir un aperçu des forces mises en jeu et donc de la manière dont les groupements fonctionnels participent au processus de gélification.[176]

Pour ce faire, deux solvants de natures très différentes ont été sélectionnés, à savoir le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'*o*-dichlorobenzène. Une première raison justifiant ce choix vient du fait que les deux composés **I** et **II** forment des gels dans l'*o*DCB et pas dans le DMSO, ce qui est attribué à la nature très différente des structures chimiques et des propriétés physico-chimiques de ces solvants. En effet, le DMSO est un fort accepteur de liaison hydrogène et est bien connu pour sa capacité à concurrencer des liaisons hydrogènes intermoléculaires, telles que celles existant entre deux fonctions urées. Une autre raison de ce choix tient aux températures d'ébullition élevées de ces deux solvants, ce qui permet de réaliser des études de RMN-¹H sur une très large gamme de température, un paramètre nécessaire pour aborder la question de la thermoréversibilité de ces systèmes.

Les expériences RMN-¹H à Température Variable (RMN-TV) ont été menées dans le DMSO-D₆ entre 293 K et 393 K et montrent des comportements similaires pour les composés **I** et **II** (6,7 mg.mL⁻¹) (Figure 36). Les signaux NH (disques noirs et blancs pour **I**, carrés noirs pour **II**) sont, comme prévu, blindés lors de l'augmentation de la température. En d'autres termes, plus basse est la température, plus les liaisons hydrogène sont fortes. La variation de déplacement chimique dépasse $\Delta\delta = 0,25$ ppm dans les deux cas, ce qui est commun pour de tels systèmes.[239, 240] Au contraire, les signaux des espaceurs -(CH₂)₉- de **I** et **II** sont déplacés à champ faible lors du chauffage de l'échantillon. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les longues chaînes alkyle sont susceptibles de former des domaines lipophiles par des interactions van der Waals aux températures plus basses. Enfin, il est à noter que les protons des noyaux aromatiques de **I** ne subissent pas de variations significatives avec la température. Ce dernier point est significatif, puisque des travaux précédents ont montré que l'agrégation par empilement π - π , favorisée lors du refroidissement, est généralement associée à un déplacement vers les champs forts des signaux correspondants (voir chapitre 1).[75] Ceci suggère une faible contribution des unités aromatiques dans le processus d'agrégation de **I**, qui résulte probablement de la proximité des noyaux phényle et des fonctions urée, séparés uniquement par un fragment méthylène court et rigide, et qui ne peuvent donc pas agir de façon coopérative.[241] Dans tous les cas, les variations de déplacement chimique $\Delta\delta$ n'ayant pas atteint des valeurs seuil dans la gamme de température, il n'a malheureusement pas été possible de quantifier cette évolution à l'aide d'un modèle théorique.

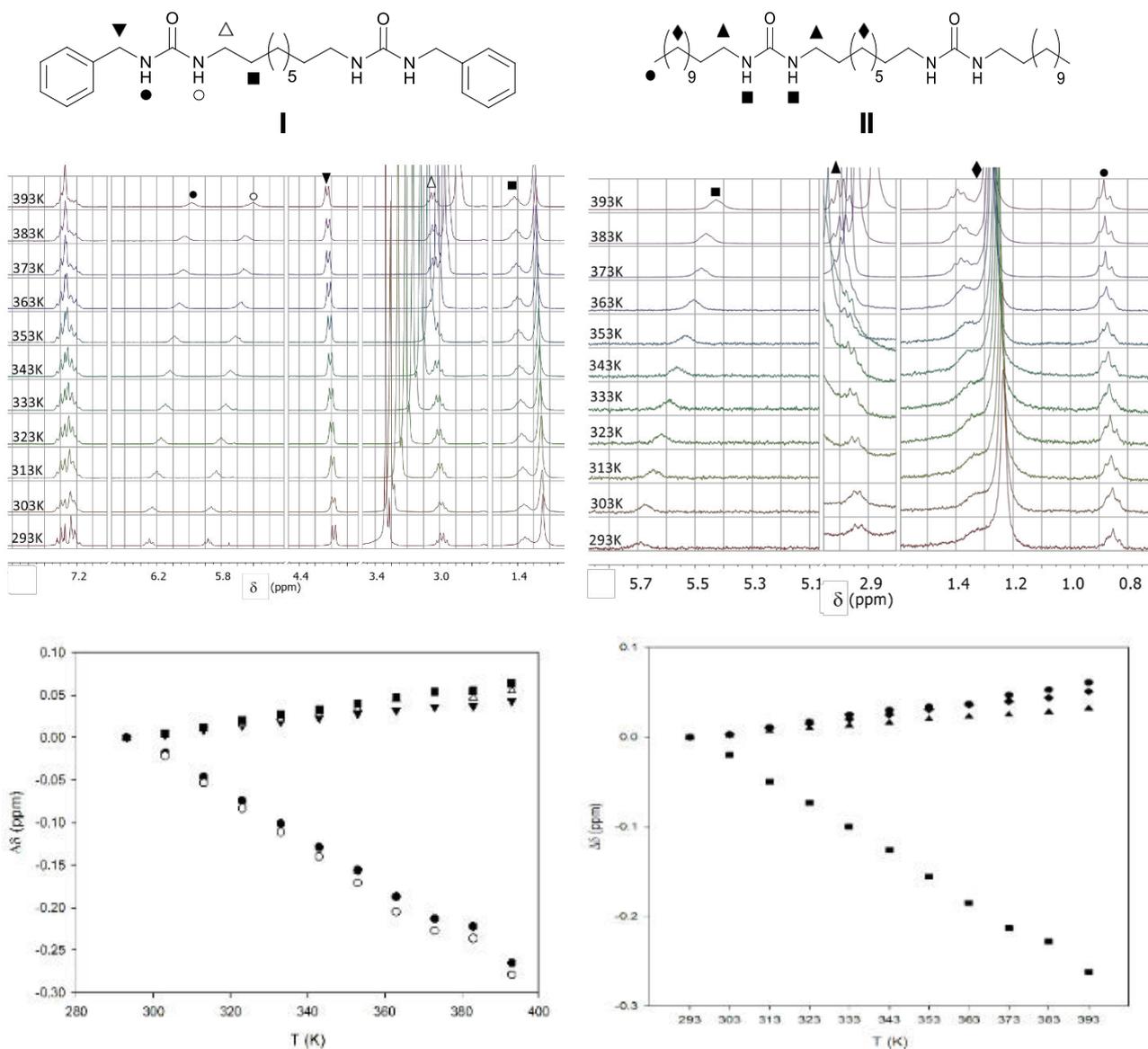


Figure 36. En haut : spectres RMN-¹H TV des composés **I** (gauche) et **II** (droite) dans le DMSO-D₆ (C = 6,7 mg.mL⁻¹ - signal de l'eau supprimé pour plus de clarté) - En bas : Variations des déplacements chimiques de **I** (gauche) et de **II** (droite) en fonction de la température.

Dans l'oDCB, l'étude s'est avérée plus délicate à exploiter en raison de problèmes de solubilité, se traduisant par des résolutions plus faibles des signaux (Figure 37). Afin de pouvoir comparer ces expériences avec celles conduites dans le DMSO, les concentrations en **I** et **II** ont été fixées au même niveau (6,7 mg.mL⁻¹). Il est important de noter que cette concentration a été choisie supérieure à la valeur CCG de **I** et **II** dans l'oDCB (rappel, pas de gel observé dans le DMSO-D₆), afin d'étudier l'évolution de l'état de gel lors du chauffage des échantillons.

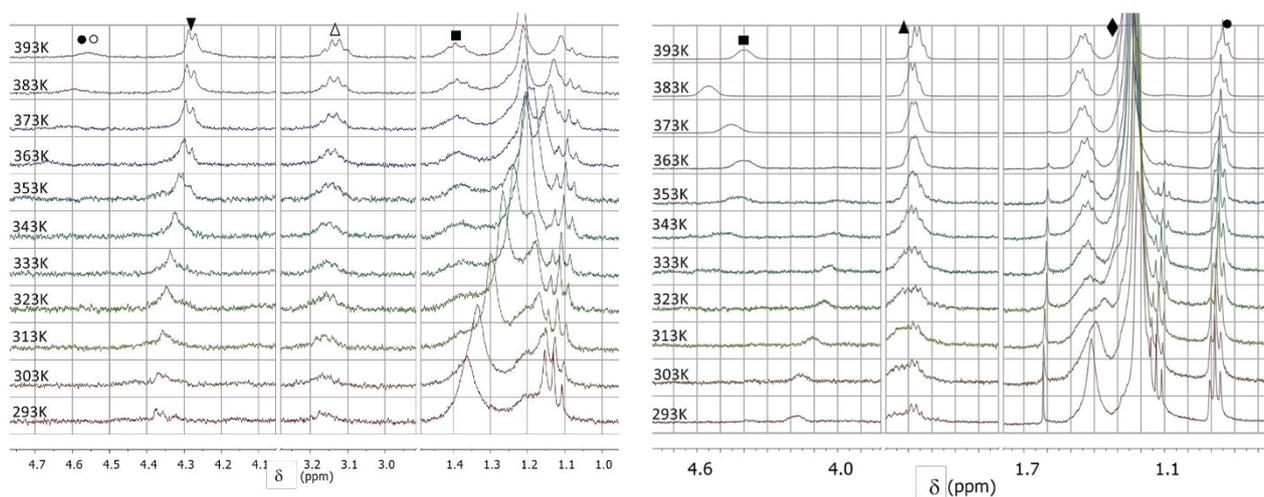


Figure 37. Spectres RMN-¹H TV des composés **I** (à gauche) et **II** (à droite), C = 6,7 mg.mL⁻¹ dans l'oDCB-D₄. (les signaux de la partie aromatique de **I** sont masqués par les pics résiduels de l'oDCB).

Une première différence par rapport à l'observation faite dans le DMSO-d₆ vient du fait qu'alors qu'un déblindage était observé pour ce dernier, le signal attribué au pont méthylène du groupe benzyle de **I** subit un blindage pour passer de 4,36 à 4,29 ppm lors du chauffage de 293 K à 393 K. En conséquence, deux processus d'agrégation significativement différents sont à envisager à partir de ces solvants. Par ailleurs, le signal NH de **II**, large, apparaît progressivement à partir de 363 K lors du chauffage. Il devient clairement observable à 393 K (4,58 ppm) en ayant subi un déplacement vers les champs forts ce qui est cohérent avec l'affaiblissement des liaisons hydrogène. Le groupe NH dans le composé **II** (oDCB) semble jouer un rôle différent, puisque deux régimes distincts sont observés en fonction de la température. De 293 K à 353 K, le signal est blindé de 4,18 ppm à 4,01 ppm et la valeur de son intégration diminue au profit d'un autre signal large, qui apparaît dans la région de 4,4-4,6 ppm. Cette observation suggère la présence d'un équilibre entre deux types de liaisons hydrogène. Compte tenu de la présence de deux fonctions urée dans la molécule, une explication plausible vient d'interactions se produisant soit selon un mode intermoléculaire ou soit intramoléculaire. Certaines molécules sont en effet bien connues pour se replier lors du chauffage, comme par exemple le poly (N-isopropylacrylamide)[242], ce qui constitue un argument en faveur de liaisons hydrogène intramoléculaires à des températures élevées dans le cas du composé **II**.

2.1.4. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de DSC effectuées sur les composés **I** et **II** montrent que les deux dérivés bis-urée sont dégradés lors de leur fusion (190 et 160 °C respectivement ; Figure 38). Cette dégradation a été confirmée par RMN-¹H et spectrométrie de masse dans le cas du composé **I**, après que l'échantillon a été soumis à un cycle de température de 30 °C → 220 °C → 30 °C. L'analyse par RMN-¹H (3 mg.mL⁻¹ - DMSO-D₆) montre ainsi des modifications significatives, avec des signaux supplémentaires dans la zone des NH (5,5 - 6,25 ppm) et une résolution diminuée du spectre (Figure 39). Diverses possibilités de dégradation peuvent être considérées puisque les groupements urées, par exemple, sont bien connus pour réagir à haute température.[243]

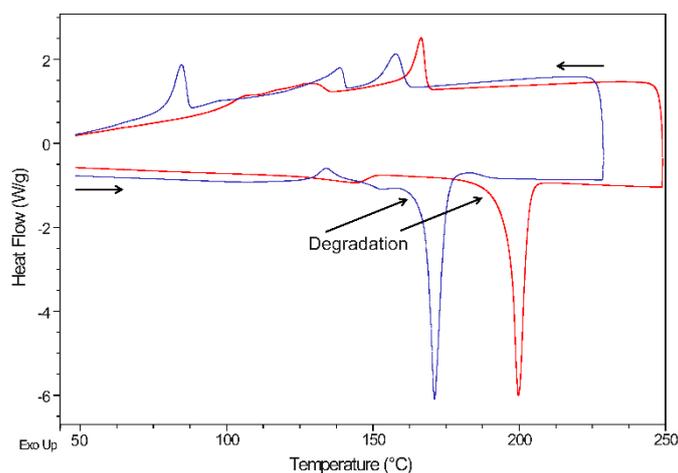


Figure 38. Thermogrammes DSC des composés **I** (rouge) et **II** (bleu).

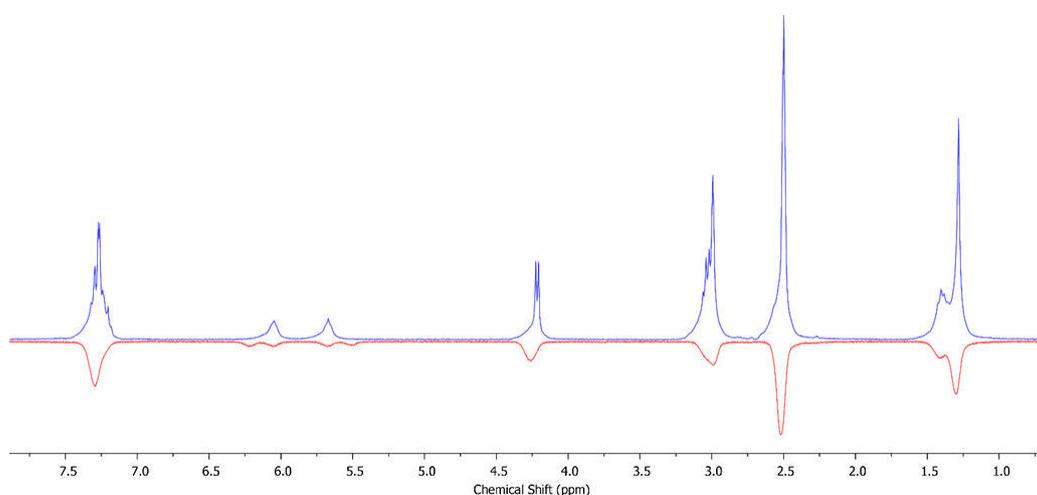


Figure 39. Spectres RMN-¹H d'un échantillon du composé **I** avant (bleu) et après (rouge) un cycle de suivi DSC : 30 °C → 220 °C → 30 °C.

Des analyses DSC ont également été menées sur des gels préparés à partir de **I** et **II** et de différents solvants. Les plages de température ont été choisies de manière à maintenir les échantillons à des températures inférieures à celles de la dégradation de **I** et **II**, tel que déterminées ci-dessus. Les concentrations critiques de gélification de ces deux composés étant très faibles, les valeurs d'enthalpie des transitions sol-gel sont aussi très faibles. Cela rend difficile l'observation d'un signal en DSC malgré l'utilisation de vitesses faibles de chauffage/refroidissement (2°C/min). Aussi, dans la plupart des cas, les résultats ne se sont pas avérés reproductibles, mais les expériences se sont cependant révélées fiables pour les échantillons préparés à partir de l'oDCB et du TCB (1,2,4-trichlorobenzène) (Tableau 6).

Tableau 6. Températures de transition obtenues des mesures de DSC ; [gélifiant]= $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

	composé I	composé II
oDCB	137°C	104°C
TCB	135°C	111°C

Selon ces analyses DSC, le composé **I** forme des gels d'oDCB ou de TCB présentant des températures de transition sol-gel proches (respectivement 137 et 135°C). Il en va de même pour l'organogélifiant **II** (104°C et 111°C). Il est par ailleurs évident que la nature du gélifiant joue un rôle déterminant comme illustré par la grande différence de température (respectivement 24 °C et 33 °C dans le TCB et l'oDCB) observée pour les deux gélifiants étudiés dans le même solvant à la même concentration ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

2.2. Structuration des nanofibres auto-assemblées de xérogel par l'utilisation de membranes d'alumine (AAO) comme « template »

Comme évoqué précédemment, un nombre considérable de nanofils photo- et électroactifs ont été décrits.[47] Néanmoins, leur mise en forme pour les intégrer dans des dispositifs constitue un défi.[4, 155] La stratégie s'appuyant sur l'utilisation de l'effet template à l'aide de membranes poreuses d'alumine a déjà démontré son efficacité dans le cas de polymères covalents (voir § II.1.2). A notre connaissance, cette approche n'a cependant jamais été utilisée pour des polymères supramoléculaires.

2.2.1. Structuration de nano-objets à base de polymères covalents par des membranes poreuses d'alumine

Préalablement à la mise en place d'une étude sur des gels, une expérience témoin a été réalisée à partir d'un polymère covalent d'azobenzène, afin de vérifier la viabilité de la méthode. Dans ce but, nous avons utilisé un copolymère à base de méthacrylate substitué par des motifs azoïques fortement absorbants. Ce polymère à colorant greffé, avait déjà fait l'objet d'une étude optique au laboratoire par le Pr Régis Barillé.[244] Les spécifications pour la membrane commerciale utilisée (Whatman) indiquent des pores de 200 nm. Celle-ci a été traitée selon une adaptation de la procédure expérimentale déjà décrite : 1)- dépôt d'une solution saturée du polymère dans le THF ; 2) séchage de la membrane pendant une nuit ; 3) dissolution de la membrane dans une solution aqueuse de soude (5M) pendant une nuit ; 4) rinçage à l'eau distillée du matériau résultant. Celui-ci a ensuite été dispersé dans de l'eau et la suspension résultante déposée sur une lame de verre. Comme l'illustrent les images MEB correspondantes (Figure 40), la méthode s'avère appropriée pour la préparation de nanotubes, qui s'avèrent en outre remarquablement monodisperses, avec un diamètre d'environ 200 nm, correspondant aux spécifications de la membrane commerciale.

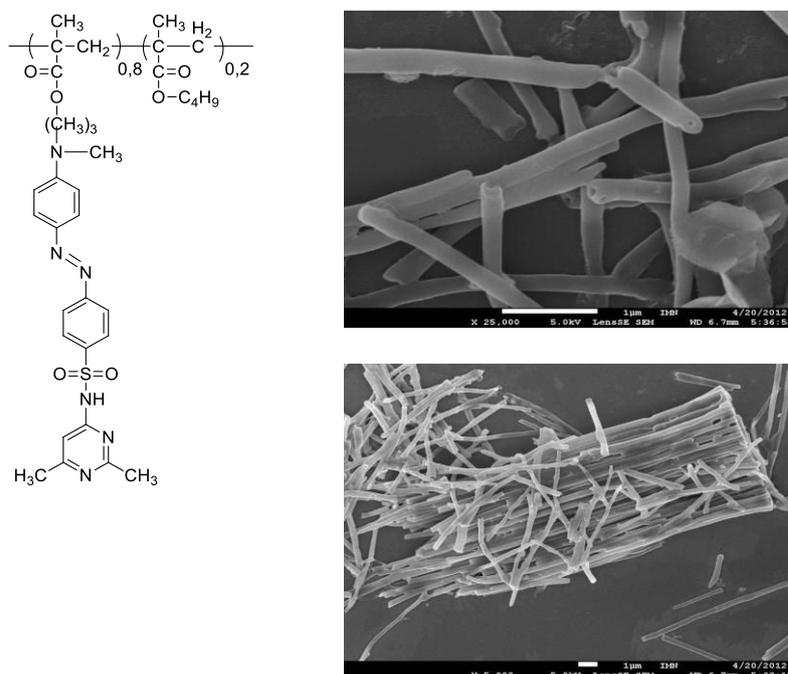


Figure 40. Micrographes MEB des nanotubes du polymère azo-méthacrylate, obtenus selon la méthode template à base d'une membrane poreuse d'alumine (pores = 200 nm).

2.2.2. Structuration de nano-objets à base de polymères supramoléculaires, par des membranes d'alumine poreuse.

a) Remplissage des membranes poreuses d'alumine avec un polymère supramoléculaire

Compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques propres, un comportement significativement différent est attendu pour une solution d'un gel supramoléculaire par rapport à une solution de polymère covalent. En particulier, l'étape de remplissage de la membrane avec un gel physique pose des problèmes spécifiques en raison de son état pseudo-solide. En particulier, sa perméation à travers la membrane d'alumine n'est pas aussi triviale que pour une solution de polymère telle que décrit précédemment. Même si à des températures suffisamment élevées, les gels physiques fondent pour donner une solution, cette dernière redonne naissance à un gel lorsque la température descend en dessous de la température de transition sol-gel. Considérant cette contrainte, différentes stratégies de remplissage des membranes ont été testées. Ces essais ont été réalisés avec une membrane d'alumine poreuse (diamètre 25 mm, épaisseur 60 μm, diamètre des pores 200 nm), avec différents solvants et avec le gélifiant **II**, qui présente la plus faible température de transition sol-gel. Les différents protocoles de remplissage testés sont les suivants:

- une solution chaude du gélifiant a été déposée sur une membrane froide (à température ambiante) ;
- une solution chaude du gélifiant a été déposée sur une membrane froide sous vide afin de faciliter la pénétration de la solution à travers les pores ;
- une solution chaude du gélifiant a été déposée sur une membrane chaude afin de ralentir le processus de refroidissement et maintenir plus longtemps l'état de solution ;
- une solution chaude du gélifiant a été injectée à travers une membrane chaude sous la pression d'une seringue ;

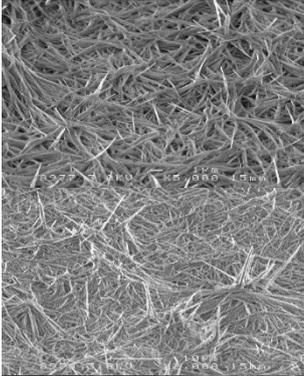
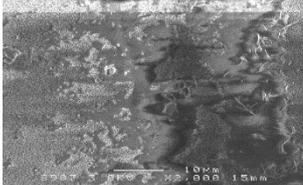
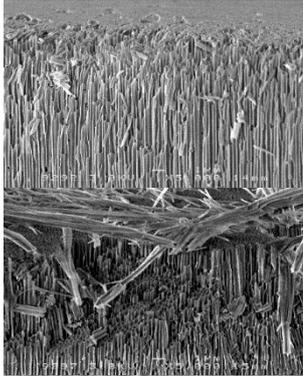
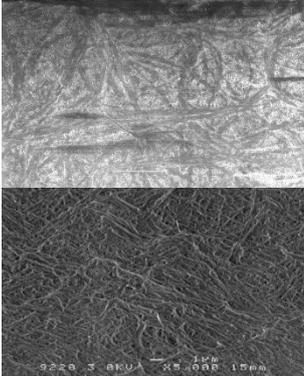
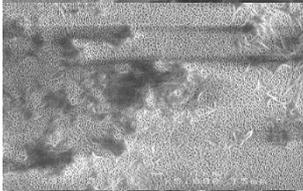
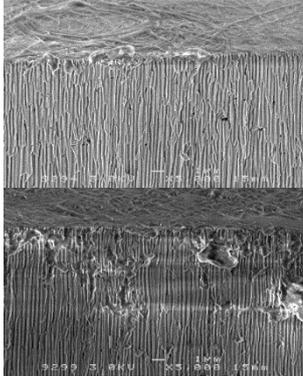
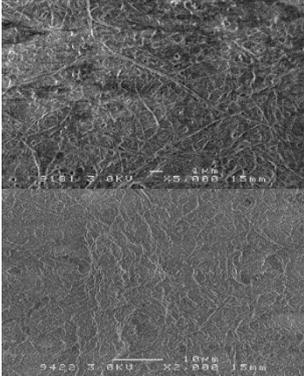
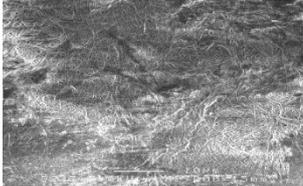
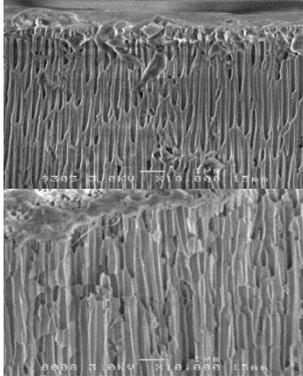
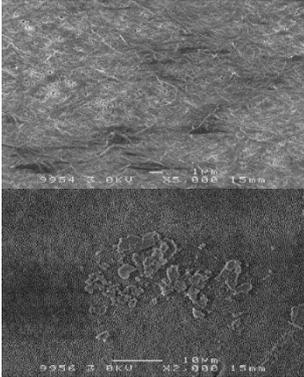
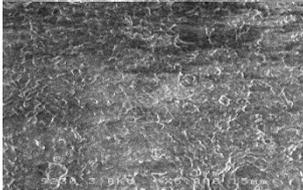
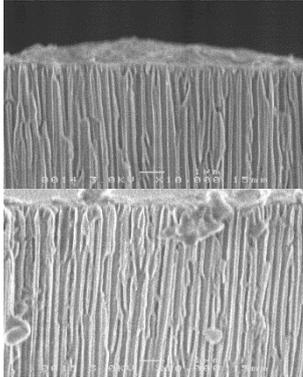
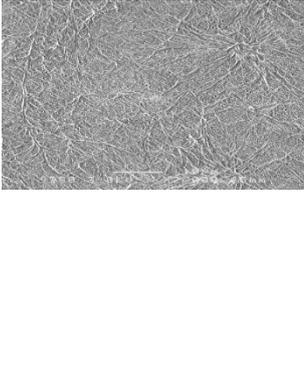
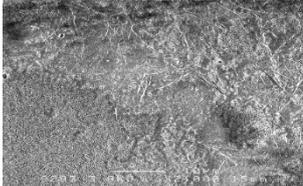
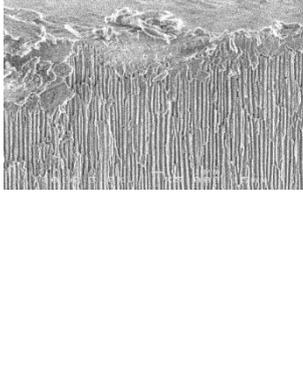
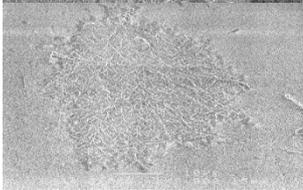
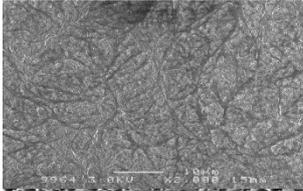
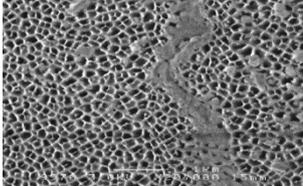
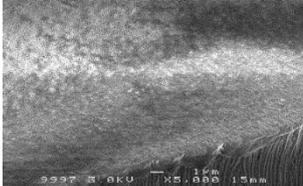
- e) une solution chaude du gélifiant a été injectée à travers une membrane froide connectée à une seringue ;
- f) le gel lui-même a été directement injecté sur une membrane froide connectée à une seringue ;
- g) la membrane a été trempée dans une solution chaude du gélifiant pendant une nuit ;
- h) la membrane a été placée au-dessus d'une goutte de la solution chaude de gélifiant, déposée sur une lame de verre maintenue chaude. De cette manière, la solution est susceptible de remplir les pores par capillarité ;
- i) trois gouttes de la solution chaude ont été successivement déposées sur une membrane froide afin d'augmenter la quantité du matériau déposé.

Nous avons également envisagé la possibilité de faire fondre le composé pur sur une membrane chauffée, mais les mesures de DSC ont démontré que la fusion du gélifiant s'accompagne de sa dégradation.

Dans tous les cas (*a* à *i* (sauf *g*)), toutes les précautions ont été prises pour s'assurer que la solution ne contourne pas la membrane. Après séchage, pour chacun de ces essais, les deux faces des membranes ainsi que leur tranche ont été systématiquement observées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer qualitativement la stratégie la plus efficace de remplissage.

Les images obtenues à partir du composé **II** soumis à ces différents protocoles sont réunies dans le Tableau 7. Pour tous les modes, sauf *h*, une grande quantité de xérogel a été observée sur la face supérieure de la membrane et, point essentiel, du matériau a été également visualisé sur la face opposée. Etant donné que les protocoles mis en œuvre permettent d'éviter que la solution ou le gel ne contourne la membrane, le matériau a nécessairement traversé les membranes à travers les pores. Une analyse MEB des pores a donc été menée en brisant les membranes et en analysant la tranche résultante. Les études MEB ne permettent néanmoins pas de mettre en évidence la présence de xérogel dans les pores et ce, quelle que soit la technique de remplissage utilisée. Ces expériences ont été répétées avec différents types de solvants, comme le 1,2-dichlorobenzène, le toluène et l'octan-1-ol, et avec des solutions de concentrations variables en organogélifiant (10, 50 et 125% de la concentration critique de gélification). Cependant, aucune preuve évidente de la présence de xérogel dans les pores n'a pu être obtenue par microscopie MEB. Une explication à cette difficulté tient sans doute au faible contraste entre la membrane d'alumine et le xérogel organique.

Tableau 7. Images MEB des faces supérieures, inférieures et des tranches des membranes, selon la méthode de remplissage.

Méthode	Face supérieure	Face inférieure	Tranche
<i>a</i>			
<i>b</i>			
<i>c</i>			
<i>d</i>			
<i>e</i>			
<i>f</i>			
<i>g</i>			
<i>h</i>			
<i>i</i>			

La microscopie électronique à balayage n'ayant pas permis la détection du gélifiant dans les pores, nous avons donc opté pour une autre méthode, la microspectroscopie Raman. Ces mesures ont été réalisées par R. Barillé et Jean-Yves Mévellec à l'IMN de Nantes. Pour ce faire, des mesures ont été effectuées : a) sur une membrane vierge, b) sur un xérogel formé à base de **II**, et c) sur une tranche de membrane préparée selon la méthode la plus simple, à savoir la méthode a. Afin de confirmer la présence du gélifiant à l'intérieur des pores, la membrane d'alumine a été brisée et étudiée avec un spectromètre Invia Renishaw. Le faisceau laser ($\lambda = 632 \mu\text{m}$) a été focalisé sur la tranche résultante de la membrane brisée (épaisseur = $60 \mu\text{m}$), avec un spot de diamètre de $2 \mu\text{m}$. La Figure 41 montre qu'il n'y a pas de diffusion Raman provenant de la membrane vierge. Au contraire, le xérogel à base de **II** affiche des bandes Raman claires à différents nombres d'onde ($1447, 1293, 1130$ et 1060 cm^{-1}). Enfin, pour le composite xérogel - membrane, des signaux sont observés à différents nombres d'onde. Certains de ces pics peuvent être clairement attribués au xérogel ($\sim 1447, 1130 \text{ cm}^{-1}$). Cette observation est importante car elle confirme définitivement la présence de xérogel à l'intérieur des pores de la membrane et montre aussi que de nouveaux modes de vibration (par exemple, $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$) existent lorsque le xérogel est confiné dans les pores de 200 nm de diamètre.

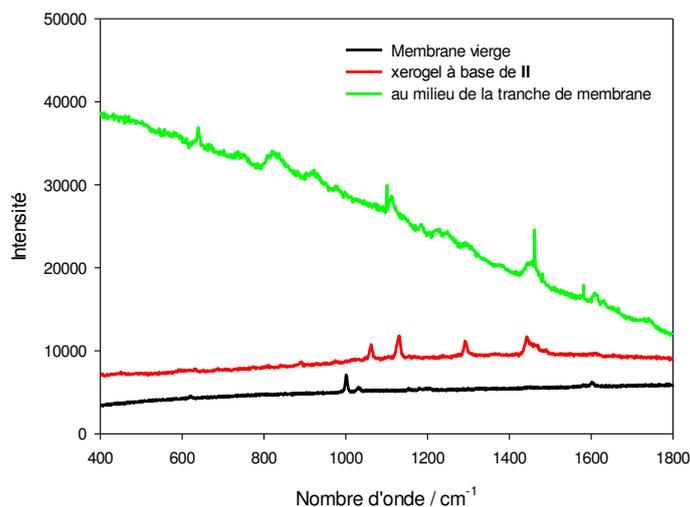


Figure 41. Spectres Raman enregistrés à 632 nm de la membrane vierge, du xérogel à base de **II** et de la membrane modifiée par le gel à base de **II**. $T = 300\text{K}$; résolution de 2 cm^{-1} .

b) Dissolution de la membrane d'alumine contenant le xérogel de **II**

L'utilisation de la membrane comme « template » ouvre la possibilité d'isoler des nano-objets monodimensionnels (nanotubes, nanofils) monodisperses et de dimensions finies. Pour ce faire, l'isolement des nano-objets est généralement effectué par dissolution de la membrane suite à l'étape de remplissage. Cette étape nécessite donc d'enlever au préalable la matière en excès présente sur les faces supérieure et inférieure de la membrane. Ceci est réalisé très simplement en essuyant les membranes avec un coton imbibé du même solvant que celui utilisé pour préparer le gel.

La dissolution de la membrane d'alumine, dont les pores contiennent un matériau (typiquement un polymère covalent), est habituellement effectuée par chauffage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs jours, même si des conditions moins drastiques peuvent être utilisées comme nous l'avons montré ci-dessus avec un polymère azo.

Compte tenu de la structure du composé **II** et en particulier la présence des fonctions urée, une dégradation chimique du gélifiant n'est pas à exclure dans ces conditions expérimentales.

Une expérience de contrôle suivie par microscopie MEB et RMN-¹H a en fait montré que le xérogel à base de **II** reste intact après immersion et chauffage pendant une semaine dans une solution aqueuse de NaOH 5 M à 80 °C. Un élément important supplémentaire révélé par cette expérience de contrôle, concerne la stabilité dans l'eau des nanostructures auto-assemblées à base de **II**. Ainsi, bien que ces dernières s'appuient sur l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène, elles s'avèrent néanmoins suffisamment robustes pour subsister en milieu aqueux, pourtant très compétitif et ne se désassemblent pas dans ce milieu (Figure 42). Cette observation illustre bien la cohésion de ces édifices, pourtant uniquement construits sur la base d'interactions non-covalentes.

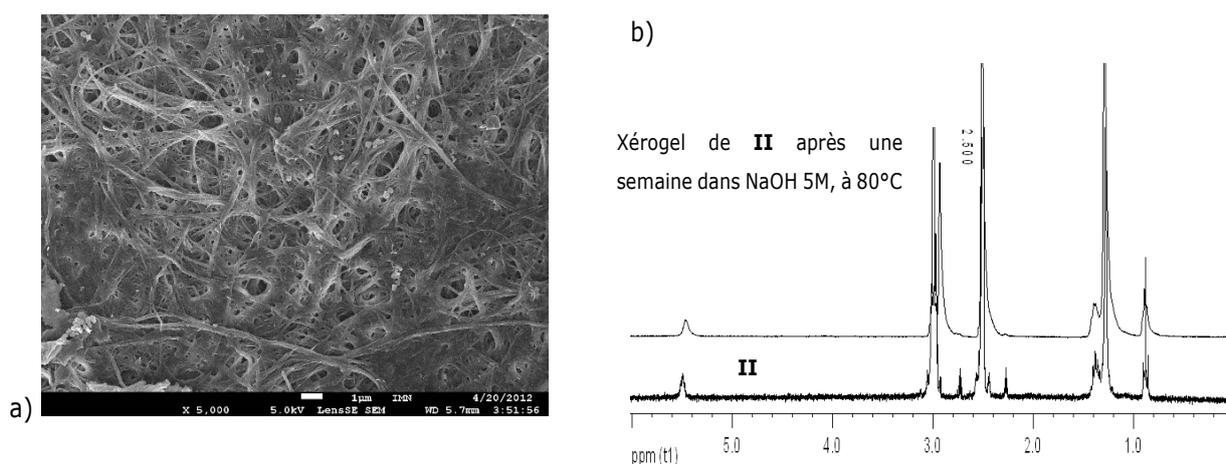


Figure 42. a) Micrographie de MEB du xérogel à base de **II** préparé dans oDCB et immergé une semaine dans une solution aqueuse de NaOH 5 M à 80 °C ; b) Comparaison des spectres RMN-¹H du composé pur **II** et du xérogel avant et après immersion une semaine dans une solution aqueuse de NaOH 5 M à 80 °C.

Sur cette base, divers composites **II**@membrane ont été immergés dans une solution d'hydroxyde de sodium 5M jusqu'à la disparition complète de l'alumine. La suspension obtenue a été centrifugée et rincée deux fois avec de l'eau distillée. Le matériau obtenu a finalement été dispersé dans de l'eau distillée par ultrasons et une goutte de la suspension résultante a été déposée sur une lame de verre. Parmi d'autres morphologies, il est remarquable de noter que des nanofils, homogènes en taille -environ 10 µm de longueur et 150 nm de diamètre (Figure 43), ont pu être observés. Ces dimensions sont tout à fait conformes, en particulier en termes de diamètre, à la spécification des membranes d'alumine utilisées. Un tel résultat constitue donc une avancée significative par rapport aux objectifs que nous nous étions fixés, de contrôle des tailles des objets nanostructurés. La longueur des fibres, qui apparaissent plus petites que n'est l'épaisseur de la membrane, peut raisonnablement être imputée à l'utilisation des ultrasons, nécessaires pour disperser ces nano-objets. Ces résultats préliminaires constituent la première indication pertinente d'un effet gabarit généré par une membrane poreuse sur un matériau auto-assemblé.

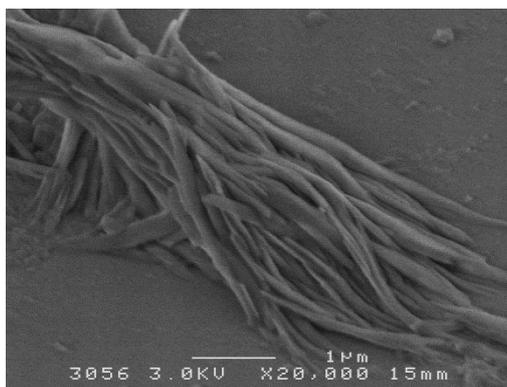


Figure 43. Image de MEB du matériau à base de **II** obtenu après la dissolution de la membrane.

2.2.3. Structuration de nano-objets composites à base de polymères covalents et de gels organiques, par des membranes d'alumine poreuse.

L'utilisation de membranes en alumine comme « template » permet d'obtenir des structures micrométriques, définies en forme et dimension, comme des nanotubes ou des nanocylindres (Figure 32). Cette aptitude est connue et nous l'avons vérifiée dans le cas de polymères covalents (PMMA greffée). Les résultats préliminaires décrits dans le § 2.2.2 indiquent que cette méthode peut être étendue au cas des polymères supramoléculaires (xérogels).

Comme autre piste de remplissage des membranes par un gel, nous avons également amorcé une étude basée sur une approche en deux temps. Des pores sont préremplis avec du PMMA puis soumis à un remplissage par l'organogel. Le but est ici de modifier les forces interfaciales guidant le remplissage des pores par le gel. Alors que l'approche précédente était basée sur une interaction entre les parois en alumine et le gel, l'intégration préalable d'une espèce organique (PMMA) est susceptible de modifier la mouillabilité de la membrane et le remplissage des pores avec une espèce organique secondaire, le gel. L'étude du remplissage d'une membrane AAO par deux composés organiques (polymères covalents) a récemment été décrite.[245]

La stratégie que nous avons employée s'appuie sur la séquence suivante (Schéma 14) : 1) remplissage de la membrane à l'aide d'une solution saturée du PMMA ($M_w = 550$ Kg/mol) dans le dichlorométhane, puis évaporation du solvant ; 2) remplissage des pores ainsi modifiés par une solution de gélifiant **II** ($C = CCG$) dans le 1,2-dichlorobenzène selon la méthode *a*, décrite précédemment (§ II.2.2.2.a) ; 3) après évaporation du solvant, la membrane est dissoute.



Schéma 14. Représentation schématique de la fabrication d'un matériau composite de xérogel à base de **II** et de PMMA.

L'analyse des nano-objets obtenus a été réalisée par microscopie-Raman. Différentes expériences ont été réalisées en balayant la tranche des membranes, d'une extrémité des pores à l'autre. Elles se caractérisent par la présence de signaux correspondant d'une part au PMMA (2953 cm^{-1}) et d'autre part au xérogel de **II** (2884 cm^{-1}) qui sont donc bien tous deux contenus dans les pores. De façon remarquable, au-delà de cette observation, une distribution continue des deux espèces a pu être observée tout au long du pore (Figure 44), avec un taux de remplissage plus élevé en s'approchant des extrémités (donc des deux surfaces de la membrane).

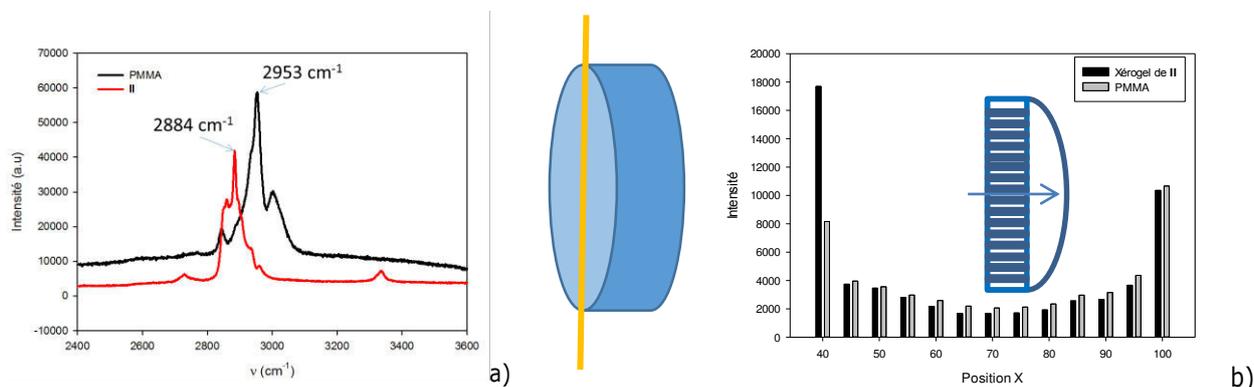


Figure 44. a) Spectres RAMAN du PMMA et du xérogel à base de **II**, b) histogramme révélant les intensités d'émission Raman d'un xérogel à base de **II** et du PMMA en balayant selon la tranche d'une membrane rompue ($x = 40 \mu\text{m}$ et $x = 100 \mu\text{m}$ correspondent aux deux extrémités des pores) (Encart : schéma représentant une tranche de la membrane rompue, et la direction de balayage suivant les pores).

Après dissolution de la membrane par immersion une nuit à température ambiante dans une solution aqueuse de NaOH (5M), puis rinçage de celle-ci avec de l'éthanol, des nanocylindres de diamètre inférieur à celui des pores de la membrane sont observés par microscopie électronique à balayage (Figure 45). Des mesures Raman complémentaires sur les nano-objets résultants sont envisagées pour en confirmer la composition.

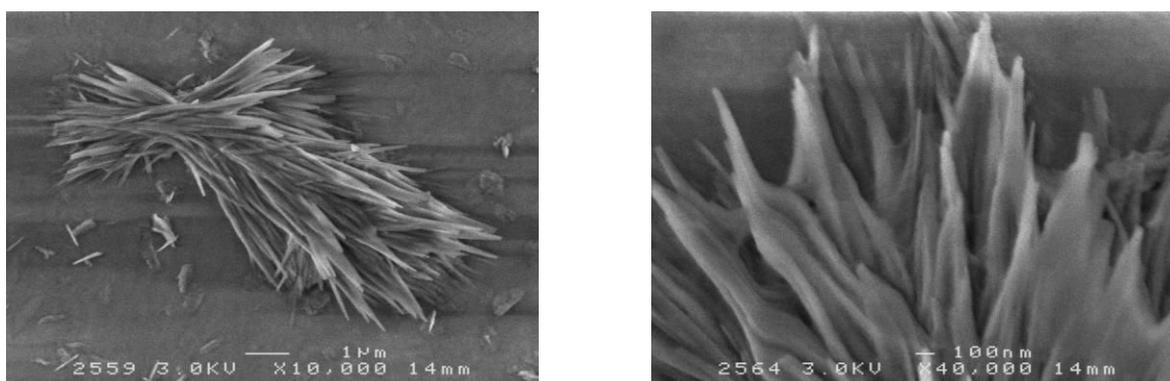


Figure 45. Images MEB d'un échantillon obtenu après avoir dissous une membrane contenant le matériau composite (PMMA+xérogel de **II**-oDCB) et l'avoir rincé avec de l'éthanol.

Ces résultats préliminaires sont encourageants puisqu'ils confirment la faisabilité d'un remplissage des pores par un matériau hybride PMMA/gel. Des études complémentaires restent à mener afin d'identifier avec plus de précisions la nature (formulation, morphologie, homogénéité) des matériaux obtenus.

3. Conclusion

Deux organogélifiants comportant deux fonctions urée ont été synthétisés et leurs propriétés de gélification étudiées en détail pour différents solvants. Le composé **II**, porteurs de deux chaînes dodécyles latérales s'avère un excellent gélifiant, capables de former des gels pour quatorze des dix-huit solvants testés. Une rationalisation partielle de ces observations a pu être établie sur la base du diagramme de Teas.

La morphologie des xérogels correspondant a été analysée en détail par microscopie optique, mettant en évidence des différences importantes de microstructuration selon les solvants, mais aussi, ce qui est plus inattendu, selon la méthode de dépôt de l'échantillon (dépôt d'un gel préformé ou *drop-casting*).

Des expériences RMN-¹H à Température Variable ont été menées pour une même concentration, dans le DMSO-d₆ (pas de gélification) et dans l'*o*-dichlorobenzène (gel). Elles soulignent le rôle prépondérant des liaisons hydrogène dans le processus d'auto-assemblage du gel, mais aussi l'existence de processus d'agrégation significativement différents à partir de ces solvants. Elles mettent également en évidence un équilibre entre deux types de liaisons hydrogène, vraisemblablement dû à la compétition entre liaisons-H inter- et intramoléculaires, par repliement de la molécule bis(urée), aux températures les plus élevées.

Il existe un enjeu fort à contrôler la nanostructuration de systèmes monodimensionnels, pour viser des applications en électronique/photonique organiques. Cette question se pose donc en particulier dans le cas des organogels/xérogels. Très peu de méthodes ont à ce jour été développées dans ce sens. Nous avons étudié dans ce chapitre une approche visant à favoriser l'alignement des fibres par confinement dans les pores d'une membrane d'alumine (oxyde d'aluminium anodique) puis dissolution de cette dernière. Cette stratégie a déjà été utilisée avec succès pour la préparation de nanotubes/cylindres monodisperses à partir de polymères covalents, comme nous avons pu le vérifier dans le cas d'un copolymère covalent PMMA-azoïque, mais n'avait jamais été appliquée au cas des organogels. Neuf méthodes de remplissage des membranes poreuses d'alumine par un gel de **II** (et avec trois solvant différents) ont été testées et systématiquement évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB). La preuve de la présence de **II** dans les pores de la membrane a finalement pu être amenée par microscopie Raman. La membrane d'alumine a ensuite été dissoute dans une solution de soude, pour finalement libérer les premiers exemples de microstructures à base de LMWG préparées à partir de ce processus « template ». Une limitation de cette approche réside dans la faible quantité de matière déposée sur les parois internes des pores, une fois le solvant évaporé. Aussi, l'extension de cette approche à d'autres LMWG présentant une concentration critique de gélification plus élevée, devrait permettre d'augmenter la quantité du matériau déposé dans les pores.

Par ailleurs, toujours dans le but de remplir les pores par un gel du LMWG **II**, nous avons étudié de façon préliminaire une approche basée sur un remplissage préalable des pores d'alumine par un polymère covalent (PMMA). Cette stratégie vise à optimiser les forces interfaciales lors de l'ajout du gel. Cette stratégie s'est avérée prometteuse, puisque la présence des deux composés organiques (PMMA et LMWG **II**) a pu être détectée par spectroscopie micro-Raman et ce, sur toute la longueur des pores.

Ces résultats encourageants doivent maintenant être étendus à l'utilisation d'organogels fonctionnels, photoactifs.

184. L. Tong, F. Zi, X. Guo, and J. Lou, Optical microfibers and nanofibers: A tutorial. *Opt Commun* **2012**, *285*, 23, 4641-4647.
185. R. C. Savage, J. M. Mativetsky, E. Orgiu, M. Palma, G. Gbabode, Y. H. Geerts, and P. Samori, Integration of self-assembled discotic-based fibres into field-effect transistors: a comparison of preparation approaches. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1, 206-213.
186. N. Liu, Y. Zhou, L. Wang, J. Peng, J. Wang, J. Pei, and Y. Cao, In Situ Growing and Patterning of Aligned Organic Nanowire Arrays via Dip Coating. *Langmuir* **2009**, *25*, 2, 665-671.
187. P. Terech, J. J. Allegraud, and C. M. Garner, Thermoreversible Gelation of Organic Liquids by Arylcyclohexanol Derivatives: a Structural Study. *Langmuir* **1998**, *14*, 15, 3991-3998.
188. R. van Hameren, P. Schön, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, and R. J. M. Nolte, Macroscopic Hierarchical Surface Patterning of Porphyrin Trimers via Self-Assembly and Dewetting. *Science* **2006**, *314*, 5804, 1433-1436.
189. T. Kitahara, M. Shirakawa, S. I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita, and S. Shinkai, Creation of a mixed-valence state from one-dimensionally aligned TTF utilizing the self-assembling nature of a low molecular-weight gel. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 43, 14980-14981.
190. S. Prasanthkumar, A. Saeki, S. Seki, and A. Ajayaghosh, Solution Phase Epitaxial Self-Assembly and High Charge-Carrier Mobility Nanofibers of Semiconducting Molecular Gelators. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 26, 8866-8867.
191. M. Lescanne, A. Colin, O. Mondain-Monval, K. Heuzé, F. Fages, and J.-L. Pozzo, Flow-Induced Alignment of Fiberlike Supramolecular Self-Assemblies during Organogel Formation with Various Low Molecular Mass Organogelator–Solvent Systems†. *Langmuir* **2002**, *18*, 19, 7151-7153.
192. R. van Hameren, A. M. van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micali, P. Schön, S. Speller, L. Monsù Scolaro, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, and R. J. M. Nolte, Supramolecular Porphyrin Polymers in Solution and at the Solid–Liquid Interface. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1, 253-259.
193. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films. *App. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 19, 1800-1802.
194. L. Sardone, V. Palermo, E. Devaux, D. Credgington, M. de Loos, G. Marletta, F. Cacialli, J. van Esch, and P. Samorì, Electric-Field-Assisted Alignment of Supramolecular Fibers. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 10, 1276-1280.
195. M. Yoshio, Y. Shoji, Y. Tochigi, Y. Nishikawa, and T. Kato, Electric Field-Assisted Alignment of Self-Assembled Fibers Composed of Hydrogen-Bonded Molecules Having Laterally Fluorinated Mesogens. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 19, 6763-6767.
196. Y. Shoji, M. Yoshio, T. Yasuda, M. Funahashi, and T. Kato, Alignment of photoconductive self-assembled fibers composed of pi-conjugated molecules under electric fields. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1, 173-179.
197. I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, A. Del Guerso, J.-P. Desvergne, E. W. Meijer, and J. C. Maan, Magnetic Alignment of Self-Assembled Anthracene Organogel Fibers. *Langmuir* **2005**, *21*, 6, 2108-2112.
198. M. I. Boamfa, P. C. M. Christianen, H. Engelkamp, R. J. M. Nolte, and J. C. Maan, Magnetic Fields as an Investigation Technique and Manipulation Tool for Phthalocyanine Molecular Aggregates. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 3, 261-265.
199. M. I. Boamfa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, H. Engelkamp, and R. J. M. Nolte, Alignment of Phthalocyanine molecular aggregates by magnetic fields. *Physica B: Condensed Matter* **2001**, *294-295*, 0, 343-346.
200. P. Terech and C. Berthet, Magnetic orientational effects during the aggregation kinetics of a steroid/cyclohexane gelling system. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 15, 4269-4272.
201. M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto, and T. Kato, Photoresponsive Anisotropic Soft Solids: Liquid-Crystalline Physical Gels Based on a Chiral Photochromic Gelator. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 16, 1335-1338.
202. T. Kato, Y. Hirai, S. Nakaso, and M. Moriyama, Liquid-crystalline physical gels. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 12, 1857-1867.
203. T. Kato, N. Mizoshita, and K. Kanie, Hydrogen-Bonded Liquid Crystalline Materials: Supramolecular Polymeric Assembly and the Induction of Dynamic Function. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 11, 797-814.
204. N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Hanabusa, and T. Kato, Bistable Nematic Liquid Crystals with Self-Assembled Fibers. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 6, 692-696.
205. K. Yabuuchi, Y. Tochigi, N. Mizoshita, K. Hanabusa, and T. Kato, Self-assembly of carbazole-containing gelators: alignment of the chromophore in fibrous aggregates. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 31, 7358-7365.

206. T. Kato, N. Mizoshita, M. Moriyama, and T. Kitamura, Gelation of Liquid Crystals with Self-Assembled Fibers, Low Molecular Mass Gelator, **2005**, *Chap.*, 219-236.
207. C. R. Martin, Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2, 61-68.
208. Y.-Z. Long, M.-M. Li, C. Gu, M. Wan, J.-L. Duvail, Z. Liu, and Z. Fan, Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 10, 1415-1442.
209. J. C. Hulthen and C. R. Martin, A general template-based method for the preparation of nanomaterials. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 7, 1075-1087.
210. C. R. Martin, Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* **1994**, *266*, 5193, 1961-1966.
211. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele, Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science* **2002**, *296*, 5575, 1997.
212. H. Masuda and K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, *268*, 5216, 1466-1468.
213. F. Massuyeau, J. L. Duvail, H. Athalin, J. M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wéry, and E. Faulques, Elaboration of conjugated polymer nanowires and nanotubes for tunable photoluminescence properties. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 15, 155701.
214. J. L. Duvail, P. Rétho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinié, and O. Chauvet, Effects of the Confined Synthesis on Conjugated Polymer Transport Properties. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 48, 18552-18556.
215. Y. Guo, Q. Tang, H. Liu, Y. Zhang, Y. Li, W. Hu, S. Wang, and D. Zhu, Light-Controlled Organic/Inorganic P-N Junction Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 29, 9198-9199.
216. V. Callegari, L. Gence, S. Melinte, and S. Demoustier-Champagne, Electrochemically Template-Grown Multi-Segmented Gold-Conducting Polymer Nanowires with Tunable Electronic Behavior. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 18, 4241-4247.
217. R. Liu and S. B. Lee, MnO₂/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coaxial Nanowires by One-Step Coelectrodeposition for Electrochemical Energy Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10, 2942-2943.
218. J. M. Lorcy, F. Massuyeau, P. Moreau, O. Chauvet, E. Faulques, J. Wéry, and J. L. Duvail, Coaxial nickel/poly(p-phenylene vinylene) nanowires as luminescent building blocks manipulated magnetically. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 40, 405601.
219. T. R. Kline, M. Tian, J. Wang, A. Sen, M. W. H. Chan, and T. E. Mallouk, Template-Grown Metal Nanowires. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 19, 7555-7565.
220. C. J. Brumlik and C. R. Martin, Template synthesis of metal microtubules. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8, 3174-3175.
221. Y. Wu, T. Livneh, Y. X. Zhang, G. Cheng, J. Wang, J. Tang, M. Moskovits, and G. D. Stucky, Templated Synthesis of Highly Ordered Mesostructured Nanowires and Nanowire Arrays. *Nano Letters* **2004**, *4*, 12, 2337-2342.
222. Y. Yamauchi, A. Takai, T. Nagaura, S. Inoue, and K. Kuroda, Pt Fibers with Stacked Donut-Like Mesospace by Assembling Pt Nanoparticles: Guided Deposition in Physically Confined Self-Assembly of Surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16, 5426-5427.
223. W.-S. Chae, S.-W. Lee, S.-J. Im, S.-W. Moon, W.-C. Zin, J.-K. Lee, and Y.-R. Kim, Hierarchically ordered CdS doped nanoporous membrane. *Chem. Commun.* **2004**, *22*, 2554-2555.
224. K. Jin, B. Yao, and N. Wang, Structural characterization of mesoporous silica nanowire arrays grown in porous alumina templates. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 4-6, 172-176.
225. B. Yao, D. Fleming, M. A. Morris, and S. E. Lawrence, Structural Control of Mesoporous Silica Nanowire Arrays in Porous Alumina Membranes. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 24, 4851-4855.
226. R. Gras, J. L. Duvail, T. Minéa, M. Dubosc, P. Y. Tessier, L. Cagnon, P. Coronel, and J. Torres, Template synthesis of carbon nanotubes from porous alumina matrix on silicon. *Microelectron. Eng.* **2006**, *83*, 11-12, 2432-2436.
227. T. Kyotani, L.-f. Tsai, and A. Tomita, Formation of Ultrafine Carbon Tubes by Using an Anodic Aluminum Oxide Film as a Template. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 8, 1427-1428.
228. O.-J. Lee, S.-K. Hwang, S.-H. Jeong, P. S. Lee, and K.-H. Lee, Synthesis of carbon nanotubes with identical dimensions using an anodic aluminum oxide template on a silicon wafer. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 3, 263-266.
229. L. Zhi, J. Wu, J. Li, U. Kolb, and K. Müllen, Carbonization of Dislike Molecules in Porous Alumina Membranes: Toward Carbon Nanotubes with Controlled Graphene-Layer Orientation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 14, 2120-2123.
230. M. Llusar, L. Pícol, C. Roux, J. L. Pozzo, and C. Sanchez, Templated Growth of Alumina-Based Fibers through the Use of Anthracenic Organogelators. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 12, 5124-5133.

231. A. Huczko, Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl Phys A* **2000**, *70*, 4, 365-376.
232. T.-L. Lai, D. Canevet, Y. Almohamed, J.-Y. Mevellec, r. barille, N. Avarvari, and M. Salle, Revisiting urea-based gelators: strong solvent- and casting-microstructure dependencies and organogel processing with an alumina template. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4448-4457.
233. J. P. Teas, Graphic Analysis of Resin Solubilities. *J. Paint Technol.* **1968**, *40*, 516, 19-25.
234. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*. 15 ed.
235. J. Brinksma, B. L. Feringa, R. M. Kellogg, R. Vreeker, and J. van Esch, Rheology and Thermotropic Properties of Bis-Urea-Based Organogels in Various Primary Alcohols. *Langmuir* **2000**, *16*, 24, 9249-9255.
236. P. A. Korevaar, C. Schaefer, T. F. A. de Greef, and E. W. Meijer, Controlling Chemical Self-Assembly by Solvent-Dependent Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 32, 13482-13491.
237. S. Prasanthkumar, A. Gopal, and A. Ajayaghosh, Self-Assembly of Thienylenevinylene Molecular Wires to Semiconducting Gels with Doped Metallic Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38, 13206-13207.
238. P. Terech and R. G. Weiss, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 8, 3133-3160.
239. J. L. López, E. M. Pérez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, and N. Martín, Controlled Self-Assembly of Electron Donor Nanotubes. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 20, 4524-4527.
240. K. Yabuuchi, E. Marfo-Owusu, and T. Kato, A new urea gelator: incorporation of intra- and intermolecular hydrogen bonding for stable 1D self-assembly. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 19, 3464-3469.
241. T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, and T. Kato, Electroactive supramolecular self-assembled fibers comprised of doped tetrathiafulvalene-based gelators. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 42, 14769-14775.
242. R. Liu, M. Fraylich, and B. Saunders, Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 6, 627-643.
243. E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, and F. Ganachaud, On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 1, 80-118.
244. R. Barillé, P. Tajalli, S. Zielinska, E. Ortyl, S. Kucharski, and J. M. Nunzi, Surface relief grating formation on nano-objects. *App. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 5, 053102.
245. X. Feng, S. Mei, and Z. Jin, Wettability Transition Induced Transformation and Entrapment of Polymer Nanostructures in Cylindrical Nanopores. *Langmuir* **2011**, *27*, 23, 14240-14247.

Chapitre III. Organogélifiants luminescents fonctionnalisés par des unités pyrène

1. Le pyrène

1.1. Découverte et première synthèse

La découverte du pyrène **40** (Schéma 15) revient au Professeur Auguste Laurent, qui mit en évidence sa présence dans les résidus obtenus après distillation destructive du goudron de houille.[246] Bien que cette découverte ait eu lieu en 1837, le pyrène n'a finalement été isolé qu'en 1871 par Gräbe par co-précipitation avec l'acide picrique.[247]

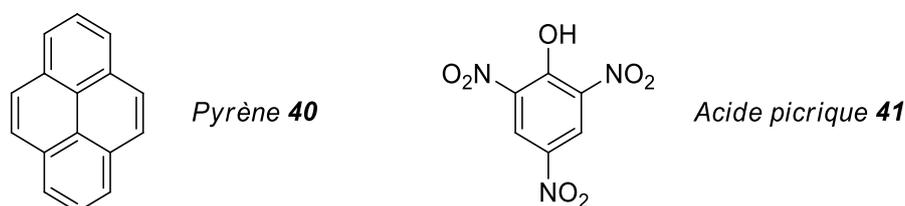


Schéma 15. Structures du pyrène **40** et de l'acide picrique **41**.

Le pyrène est le plus petit hydrocarbure aromatique péri-condensé existant. Sa première synthèse remonte à 1913 et fait intervenir un dérivé du biphenyle comme matière première (Schéma 16).[248] La synthèse du précurseur **40A** avait préalablement été décrite à partir du 2,2'-diméthylbiphényle grâce à une séquence réactionnelle impliquant une bromation radicalaire et une substitution nucléophile en présence de cyanure de potassium.[249] L'hydrolyse du composé **40A** en milieu acide avait ensuite permis la préparation du diacide carboxylique **40B**, alors engagé dans une réaction de Friedel-Craft pour fournir la dicétone **C**. Cette dernière, en équilibre avec ses formes énoliques, était ensuite réduite afin d'obtenir le pyrène **40**.

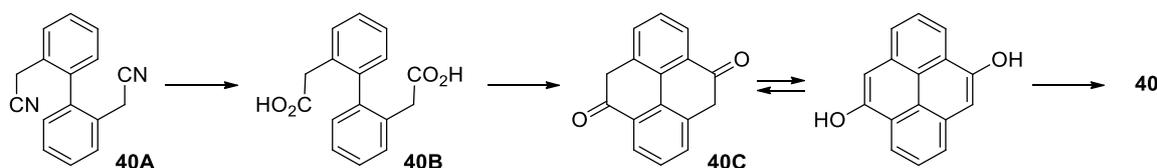


Schéma 16. Séquence réactionnelle suivie pour la première synthèse du pyrène.

Depuis cette première synthèse, les chimistes organiciens ont fourni avec succès des efforts importants pour développer la chimie du noyau pyrénique, ce qui a permis l'introduction de cette unité dans des domaines aussi variés que le marquage fluorescent pour la médecine ou les transistors à effet de champ pour l'électronique. Dans ce contexte, les paragraphes suivants, qui portent sur les propriétés physico-chimiques du pyrène à l'état fondamental et à l'état excité, ont pour objectif de montrer en quoi l'unité pyrène est singulière dans la famille des hydrocarbures polycycliques aromatiques.

1.2. Propriétés physico-chimiques du pyrène à l'état fondamental

1.2.1. Propriétés redox

Le pyrène présente une plateforme aromatique relativement étendue, ce qui explique sa capacité à se réduire en radical anion $\text{Pyr}^{\bullet-}$ ou à s'oxyder en radical cation $\text{Pyr}^{\bullet+}$ dans une fenêtre de potentiels accessibles chimiquement ou électrochimiquement (Schéma 17).

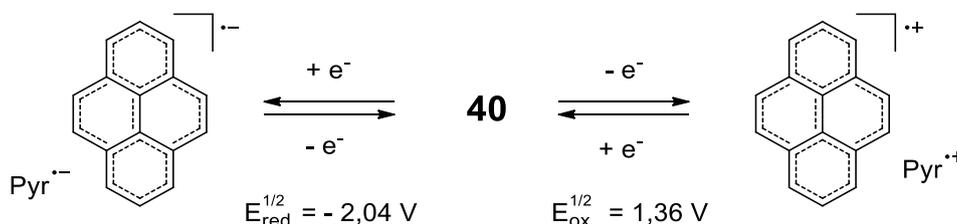


Schéma 17. Structures du radical anion $\text{Pyr}^{\bullet-}$ et du radical cation $\text{Pyr}^{\bullet+}$ (les potentiels[250] sont indiqués par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)).

La comparaison des potentiels de réduction et d'oxydation du pyrène montre que ce dernier tend plus aisément à s'oxyder qu'à se réduire ($|E_{\text{ox}}| < |E_{\text{red}}|$). Ceci explique pourquoi les dérivés du pyrène sont généralement utilisés comme transporteur de trou dans l'électronique organique. Un autre argument justifiant l'introduction de tels composés dans les dispositifs tels que les diodes électroluminescentes, transistors à effet de champ ou cellules solaires, repose sur la possibilité de moduler le caractère donneur d'électron de l'unité pyrène, moyennant une fonctionnalisation appropriée : lié à un ou des groupements donneurs, le potentiel d'oxydation associé à la formation du radical cation $\text{Pyr}^{\bullet+}$ tendra à diminuer et au contraire, la connexion à un ou des groupements électro-accepteurs provoquera une augmentation de ce potentiel d'oxydation. Le Tableau 8 ci-dessous illustre ce propos en présentant l'évolution du potentiel d'oxydation du motif pyrène suivant les motifs le fonctionnalisant.

Tableau 8. Potentiels d'oxydation de différents dérivés du pyrène

Référence	Hasegawa et al.[251]	Hasegawa et al. [251]	Knorr et al.	Ferreira et al.[252]
Composé	 42	 43	 40	 44
E_{ox} (V vs ECS)	0,43	0,85	1,36	1,61

1.2.2. Propriétés spectroscopiques

a) Résonance magnétique nucléaire

Etant donné le caractère aromatique du pyrène, les signaux associés aux protons qu'il comporte subissent un effet de courant de cycle (Figure 46). Ce dernier est relativement fort, comme en attestent les déplacements chimiques élevés des signaux du pyrène en comparaison de ceux du benzène ($\delta(H_{\text{pyrène}}) \in [7,8 - 8,2]$ ppm et $\delta(H_{\text{benzène}}) = 7,36$ ppm – CDCl_3 , 298 K). En RMN ^{13}C , les déplacements chimiques mesurés sont quant à eux typiques d'un composé aromatique.

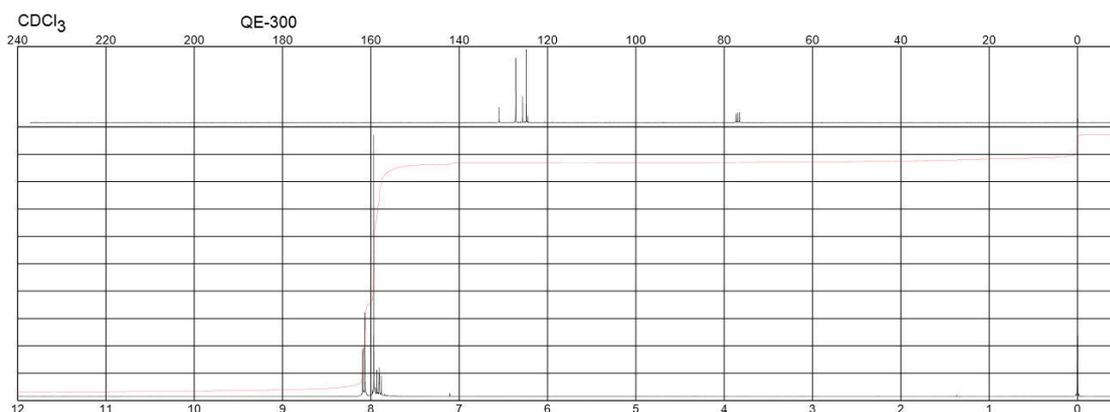


Figure 46. Spectre RMN- ^1H et ^{13}C du pyrène (CDCl_3).

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/185515?lang=fr®ion=FR>)

Comme pour toute espèce chimique, la position des signaux sur le spectre RMN ^1H d'un dérivé pyrénique dépend de l'environnement de chaque proton. Le pyrène étant une large plateforme aromatique, il présente une tendance naturelle à l'agrégation par interactions π - π . Un tel phénomène modifie donc significativement l'environnement de chaque noyau et s'accompagne donc généralement de variations de déplacement chimique. Dans la majorité des cas, l'agrégation de dérivés du pyrène provoque un déplacement des signaux associés au pyrène vers les champs forts,[75, 180] mais dans certains cas, plus rares, aucune modification n'est détectée[253] ou ces signaux sont déblindés.[180]

b) Absorption dans l'infrarouge

La spectroscopie d'absorption Infra-Rouge du pyrène présente trois signaux caractéristiques, situés aux voisinages de 2900, 1450 et 1370 cm^{-1} (Figure 47). Le signal à 2900 cm^{-1} est associé à des élongations C-H tandis que les deux autres correspondent à des élongations de cycle. Ces dernières sont d'ailleurs responsables de la structure fine observée dans le spectre d'absorption UV-visible des dérivés du pyrène.

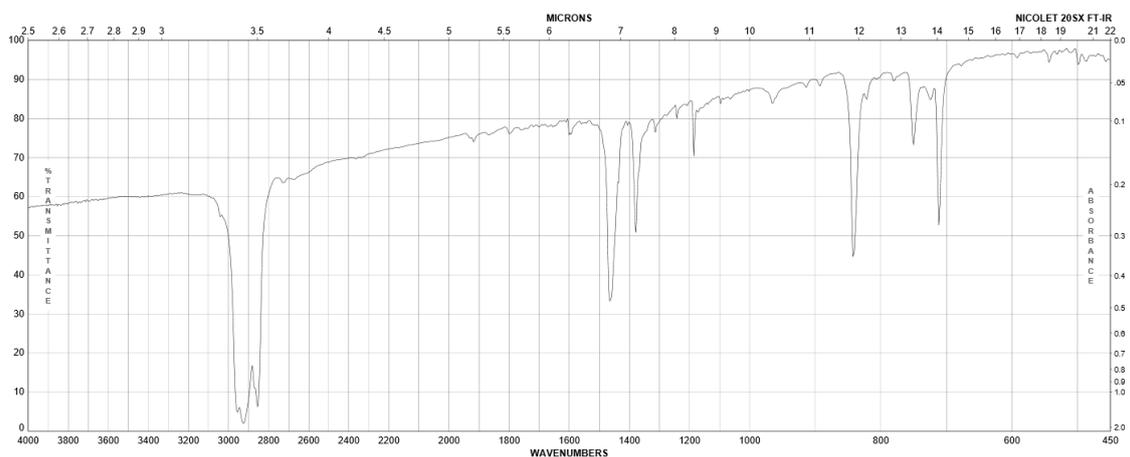


Figure 47. Spectre IR-ATR du pyrène. (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/185515?lang=fr®ion=FR>)

c) Absorption dans le domaine UV-visible

Le spectre d'absorption des dérivés du pyrène est remarquable car une structure hyperfine est généralement observée pour les transitions $S_0 \rightarrow S_2$ (300-340 nm) et $S_0 \rightarrow S_3$ (250-280 nm).[254] Ceci résulte du couplage existant entre transitions vibrationnelles et électroniques et de la très grande rigidité de cette unité.

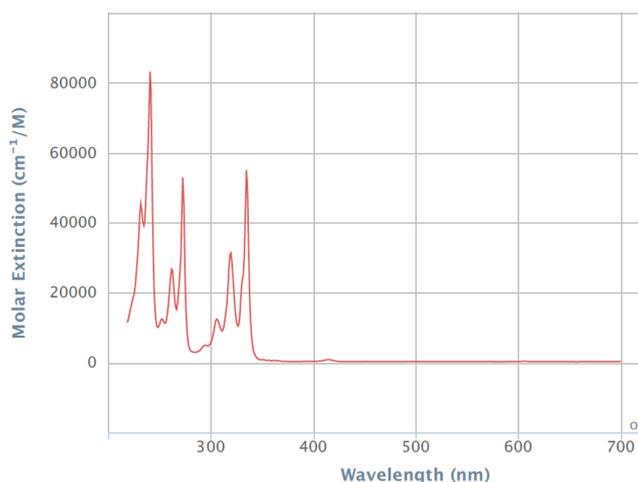


Figure 48. Spectre d'absorption UV-visible du pyrène dans le cyclohexane.

S'agissant de spectroscopie d'absorption UV-visible, les propriétés du pyrène peuvent encore une fois être modulées en fonction de l'environnement de la molécule. Les phénomènes d'agrégation en particulier mènent bien souvent à une modification du spectre d'absorption. La Figure 49 illustre ce propos dans le cas du composé **45**, espèce qui tend à s'agréger lorsque la proportion d'eau augmente dans des mélanges DMSO/H₂O.[255]

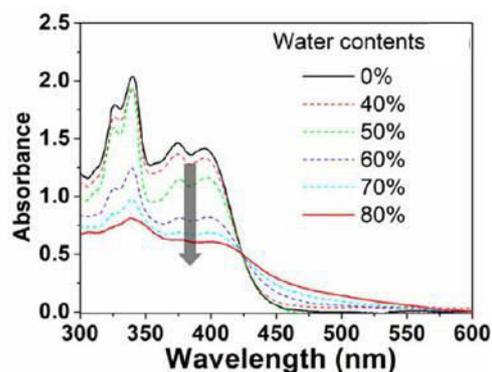
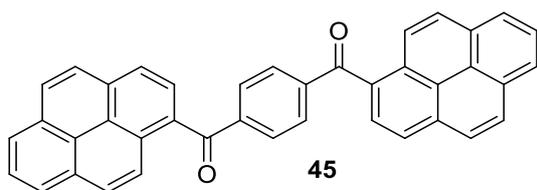


Figure 49. Structure du composé **45** et évolution du spectre d'absorption UV-visible de ce composé ($C = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, solvant : DMSO/H₂O).

1.3. Propriétés du pyrène à l'état excité

1.3.1. Fluorescences de type « monomère » et « excimère »

Le pyrène est un motif fluorescent aux caractéristiques particulières puisqu'il peut se relaxer de manière radiative suivant deux principaux chemins de relaxation.[256] Isolé, en solution hautement diluée, il émet classiquement sous forme « monomère ». Après excitation (absorption d'un photon $h\nu_1$), un électron de son orbitale haute occupée (HO) est promu sur l'orbitale basse vacante (BV) : le pyrène est alors dans sa forme excitée Pyr*. S'en suit une relaxation radiative (émission d'un photon d'énergie $h\nu_M$) permettant le retour du pyrène à l'état fondamental Pyr. Ce chemin de relaxation est le plus fréquemment observé dans les systèmes fluorescents.



Schéma 18. Mécanisme de relaxation radiative du pyrène sous sa forme monomère.

Néanmoins, si la fluorescence est observée en solution plus concentrée ou si deux unités pyrène (ou plus) font partie d'une même espèce chimique, le chemin de relaxation pourra varier. Dans ces conditions, le pyrène excité Pyr* aura en effet tendance à s'associer à une molécule analogue non excitée, pour former un excimère (Pyr-Pyr)* dont le spectre d'émission diffère de celui du monomère (Figure 50).[257] Cette association permet la stabilisation de l'espèce excitée qui émet, par conséquent, vers de plus hautes longueurs d'onde : l'émission monomère présente une structure fine résolue à des longueurs d'onde comprises entre 350 et 420 nm tandis que l'émission excimère apparaît sous la forme d'une large bande centrée sur 460 nm. Les longueurs d'onde mentionnées ici ne sont qu'indicatives, dépendant naturellement de la substitution du motif pyrénique.

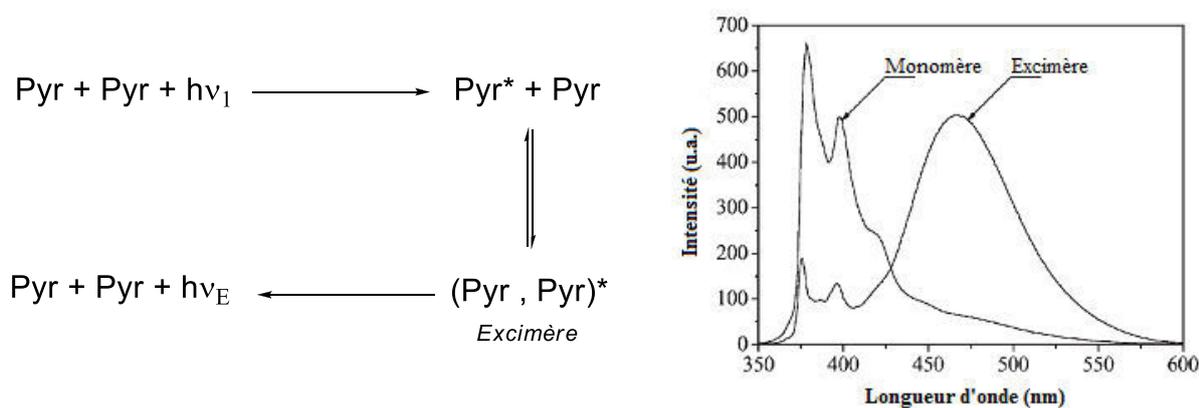


Figure 50. Emissions monomère et excimère observées dans un système conformationnellement flexible.

L'analyse par spectroscopie de fluorescence d'un matériau à base de pyrène peut donc renseigner sur l'arrangement supramoléculaire adopté par les molécules grâce à l'allure du spectre d'émission. Ce dernier permet en effet de savoir si les unités pyrène peuvent interagir ou non dans le matériau. [73, 258, 259]

Selon la distance séparant les deux unités fluorescentes et leur recouvrement au sein de l'excimère, la stabilisation de l'état excité sera plus ou moins importante. Dans ce contexte, on différencie généralement deux types d'excimères : les « dynamiques » et les « statiques ». Dans le premier cas, les deux unités pyrène n'interagissent pas ensemble à l'état fondamental mais se recouvrent fortement à l'état excité. La distance interplanaire étant alors faible, l'excimère est fortement stabilisé et émet à des longueurs d'onde relativement élevées. Dans le second cas, les deux unités lumineuses interagissent déjà à l'état fondamental et la distance interplanaire à l'état excité est plus importante (le recouvrement est moins important). L'émission est donc décalée vers les plus faibles longueurs d'onde, en général d'une dizaine de nanomètres.

1.3.2. Exciplexes

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, une unité pyrène à l'état excité peut s'associer à une molécule homologue pour former une espèce appelée « excimère ». Une autre possibilité doit également être considérée : celle d'une association entre une molécule contenant un groupement pyrényle à l'état excité et une espèce différente. On parle alors d'« exciplexe », qui vient de l'anglais « *Excited complex* ». A titre d'exemples, notons que le pyrène peut former des exciplexes avec la guanine, [260] la N,N-diméthylaniline [261] ou encore la bipyridine. [262]

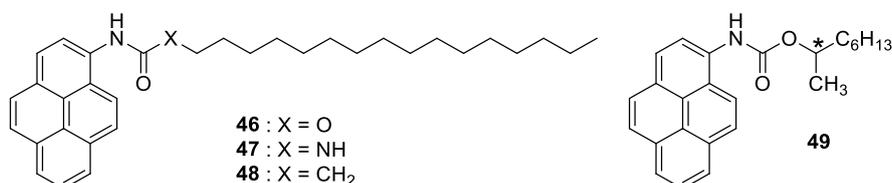
2. Organogels luminescents à base de pyrène

La description des propriétés physico-chimiques du pyrène développées dans le § III.1 a montré l'intérêt de cette unité comme sonde fluorescente ou comme précurseur fonctionnel en électronique organique. Les dérivés du pyrène présentent en effet *i)* une luminescence particulièrement sensible à leur environnement, *ii)* un caractère électrodonneur assez prononcé qui dépend de leur fonctionnalisation (cf § III.1.2.1) et *iii)* une tendance à l'empilement favorable au transport de charge au sein de matériaux.

Les exemples décrits dans le chapitre I de ce travail de thèse ont déjà montré l'intérêt des gélifiants de bas poids moléculaires (LMWG) pour l'obtention de structures auto-assemblées hautement organisées. Au cours des paragraphes suivants, une présentation des divers LMWG décrits à ce jour contenant l'unité pyrène est proposée. Notons à ce stade qu'une publication dans la revue Chemical Reviews a récemment inventorié la majorité des exemples décrits dans les paragraphes suivants.[2]

2.1. Organogels à base de pyrène ne comportant qu'une seule espèce (hors solvant) : le gélifiant

Les premiers LMWG contenant l'unité pyrène ont été décrits par Maitra *et al.* en 2001 avec les composés **46-48**. [263] Ces espèces présentent des jonctions de différentes natures entre groupement fluorescent et chaîne alkyle : des fonctions carbamate, urée ou amide. Les auteurs indiquent également que l'utilisation d'une jonction de type alkyle, éther, ester ou cétone ne permet pas la préparation de composés gélifiants. Ceci souligne donc l'importance des liaisons hydrogène dans le processus de gélification, bien qu'aucune différence n'ait été relevée quant aux propriétés gélifiantes de ces composés. Le rôle des liaisons hydrogène a pu être confirmé par spectroscopie FT-IR puisque les doubles liaisons C=O vibrent à l'état gel à des nombres d'onde plus faibles qu'en solution et voisins de ceux mesurés à l'état solide (Figure 51). Les auteurs indiquent également que les analogues de ces composés comportant une unité naphthalène ne présentent pas de propriétés gélifiantes. Les interactions $\pi-\pi$ apparaissent donc essentielles dans le processus d'agrégation de ces systèmes.



	Solide	Gel	Solution
46	1695	1692, 1749 (36)	1749 (18)
47	1629	1630 (6)	1668 (6)
48	1655	1652 (5)	1651 (17)
49	1689	1688, 1745 (46)	1746 (17)

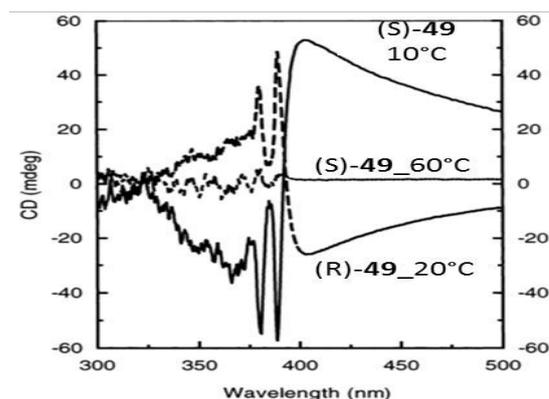


Figure 51. *A gauche* : comparaison des $\nu_{C=O}$ (FT-IR) du solide, du gel et de la solution des composés **46-49** (entre parenthèse : concentration en mM) ; *à droite* : spectres CD des gels de (R)-**49** et (S)-**49** dans le cyclohexane.[263]

Cet article décrit également le premier exemple de gélifiant chiral contenant l'unité pyrène, le composé **49**. A l'aide de celui-ci, des agrégats chiraux sont formés à l'état gel, comme le confirme l'étude de dichroïsme circulaire en fonction de la température (Figure 51). On constate en effet l'apparition d'un nouveau signal dichroïque au-delà de 390 nm lorsque la température diminue, *i.e.* lorsque les agrégats se forment. La possibilité

de contrôler cette propriété macroscopique via une approche *bottom-up* est aussi démontrée puisque les réponses des agrégats obtenus pour les énantiomères R et S de ce composé sont de signes opposés.

L'auto-assemblage de géliants chiraux plus encombrants (composés **50** et **51**) dans des solvants organiques a également été observé par le groupe de Kato.[259] Comme indiqué précédemment, lorsqu'une unité pyrène à l'état excité peut s'associer à une autre à l'état fondamental, une nouvelle espèce de plus basse énergie, un excimère, est obtenue. Dans le cas des LMWG contenant un groupement pyrényle, on s'attend donc généralement à une émission de fluorescence type excimère à l'état gel puisque les molécules y sont agrégées, notamment par interactions π - π . Le cas des composés **50** et **51** est original puisqu'il ne rentre pas dans cette logique. En effet, une émission type monomère (unité pyrène isolée) est observée à l'état gel alors qu'une émission type excimère est observée quand le composé est en solution (Figure 52).[259] D'après les auteurs, un tel comportement s'explique par le fort encombrement stérique autour des unités lumineuses, qui impose un arrangement supramoléculaire où ces dernières sont décalées les unes par rapport aux autres. A contrario, en solution, les unités pyrène sont libres d'interagir par interactions π - π , que ce soit à l'état fondamental ou excité, d'où l'émission excimère mesurée.

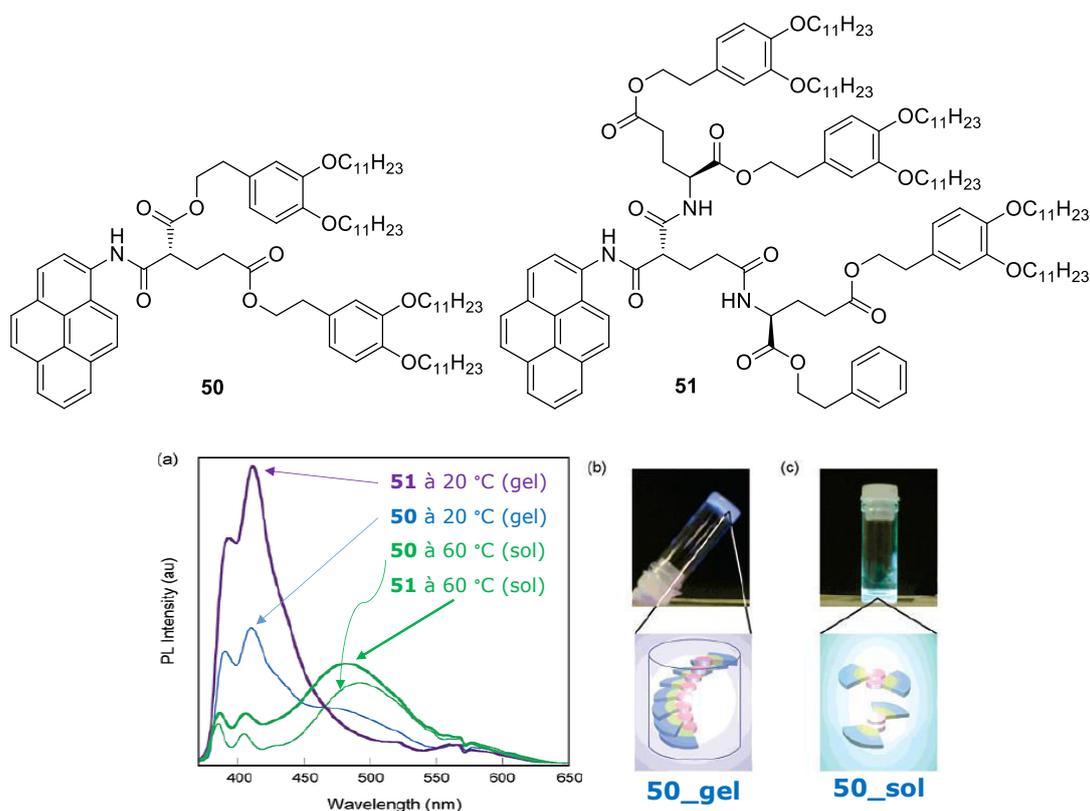


Figure 52. Structures des composés **50** et **51** et (a) spectres de fluorescence de **50** et **51** dans cyclohexane ($\lambda_{exc}= 345$ nm) ; (b, c) photographies d'un gel et d'une solution de composé **50** et représentation schématique des auto-assemblages correspondants. [259]

Comme le souligne l'exemple précédent, la position relative des unités fluorescentes au sein des agrégats est un paramètre-clé pour le contrôle des propriétés lumineuses des matériaux considérés. Nous venons de voir que l'encombrement stérique, *i.e.* la forme de la molécule, pouvait influencer ces propriétés. L'exemple suivant, récemment décrit par M. Liu et son équipe, illustre encore une fois à quel point la structure du géliant

est critique et montre l'importance du solvant d'étude.[180] A l'aide des composés **26** et **27**, les auteurs ont effectivement pu montrer que la présence d'un espaceur de type propylène avait un fort impact sur la luminescence des gels correspondants (Figure 53). S'agissant du solvant, les composés **26** et **27** présentent des comportements différents puisqu'une inversion du signal dichroïque est observée pour le premier selon la polarité du solvant, ce qui n'est pas le cas pour le second (Figure 53).

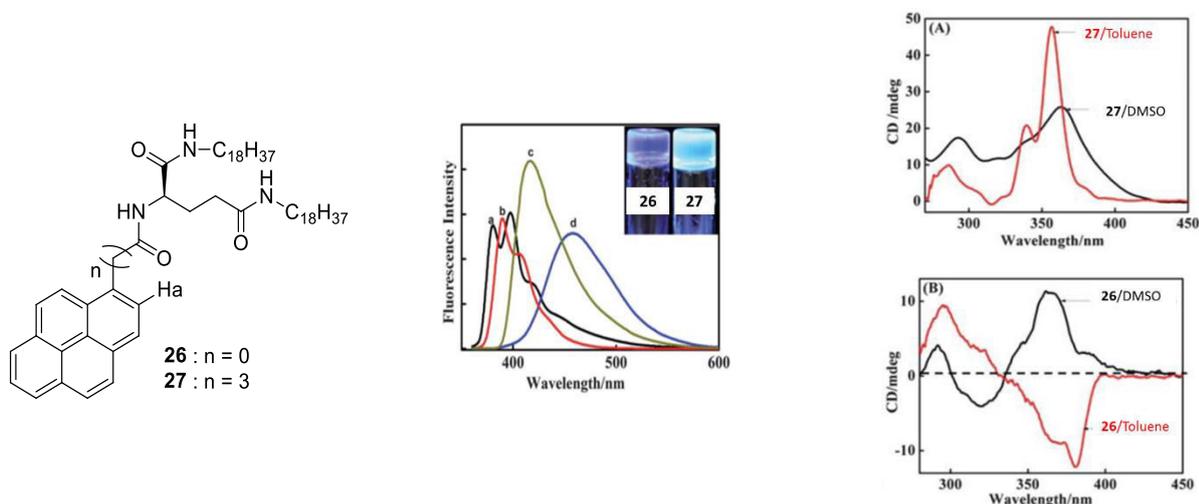


Figure 53. A gauche : structures des composés **26** et **27** ; au centre : spectres d'émission du composé **26** en solution (en rouge), à l'état gel (en vert) et du composé **27** en solution (en noir) et à l'état gel (en bleu) ($C = 8 \text{ mg.mL}^{-1}$, DMSO) ; à droite : spectres CD des gels obtenus à l'aide des dérivés **26** et **27** dans le DMSO et le toluène.[180]

Dans le cas du gélifiant **52** (Figure 54), l'émission type excimère n'a pu être détectée, que ce soit en solution, à l'état gel ou à l'état solide (poudre).[264] D'après les auteurs, ceci résulte d'interactions trop faibles entre unités pyrène qui ne favorisent pas la formation d'excimères. Ce constat s'appuie également sur les propriétés spectroscopiques du composé **53**, qui présente une large bande d'émission et un fort déplacement de Stokes à l'état solide, ce qui traduit bel et bien la formation d'excimères dans ce cas (Figure 54). Cependant, le composé **53** ne présente pas de propriétés gélifiantes bien qu'ayant une structure voisine de **52**. La présence des quatre bras substituant le pyrène semble favoriser un arrangement supramoléculaire plus ordonné puisque des cristaux liquides sont obtenus.

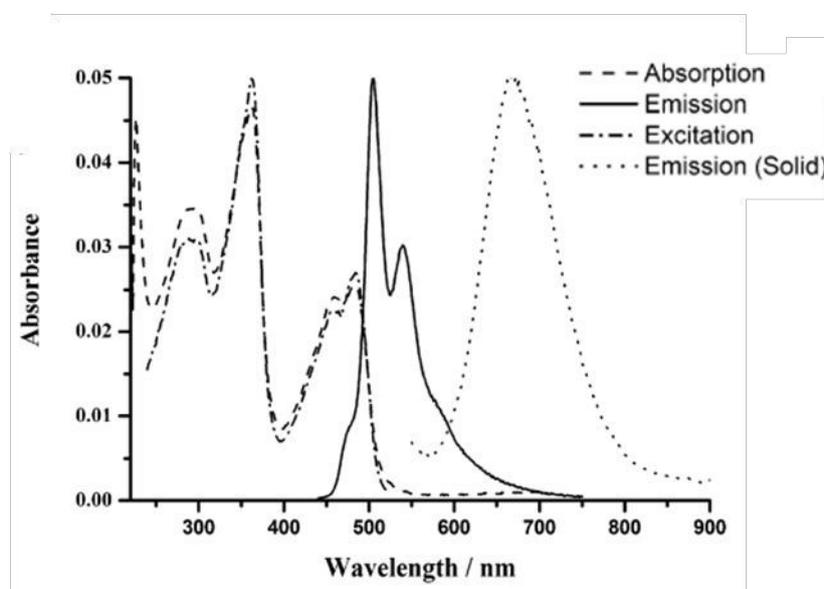
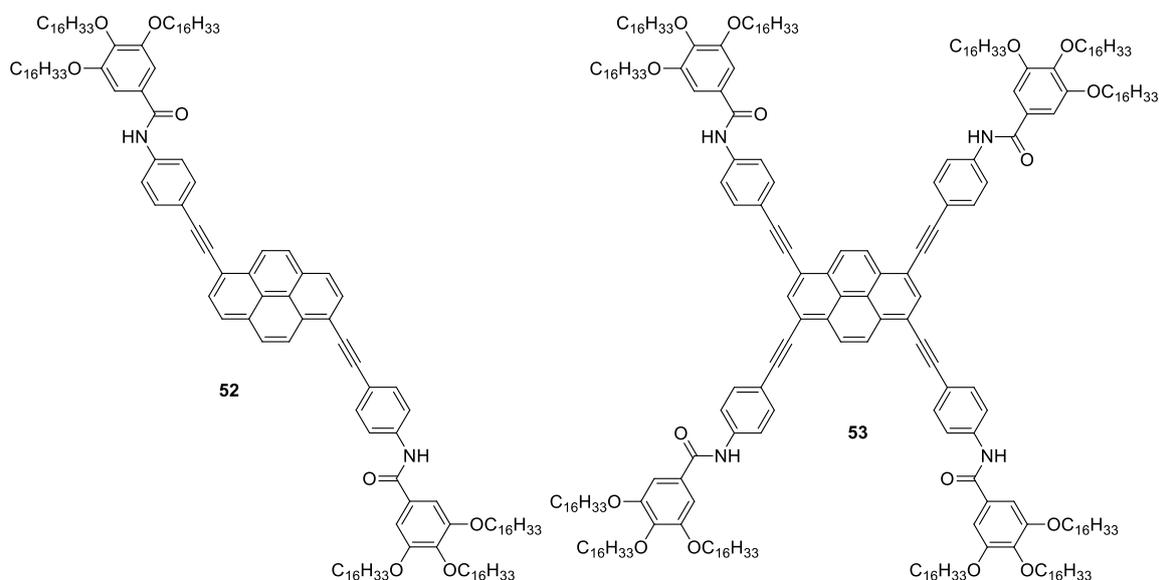


Figure 54. Structures des composés **52** et **53** et spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du composé **53**.

Un travail similaire a été décrit plus récemment avec des molécules analogues présentant un espaceur -Pt(PEt₃)₂-C≡C- entre plateforme pyrène et cycle benzénique.[253] L'originalité de ce travail réside principalement dans l'utilisation de cet espaceur organométallique, qui permet une modulation intéressante des propriétés d'absorption et d'émission des composés étudiés.

D'autres gélifiants comportant une unité pyrène conjuguée à d'autres motifs ont été décrits dans la littérature. C'est notamment le cas du composé **54**, décrit par l'équipe de Xu, qui présente deux unités quinoline (Figure 55).[265] En augmentant progressivement la concentration de 10⁻⁶ M à 10⁻³ M, un déplacement du spectre d'émission vers les plus hautes longueurs d'onde a été constaté. Ce résultat corrobore la formation d'agrégats à des concentrations relativement élevées (Figure 55). Cependant, nous tenons à exprimer nos doutes quant à la formation d'excimères dans ce cas (thèse défendue par les auteurs), étant donné la structure du signal observé aux concentrations les plus élevées. Le comportement décrit dans cet article est effectivement voisin de celui

reporté par Ziessel et coll. pour le composé **26** avec un déplacement progressif de la bande d'émission type monomère.

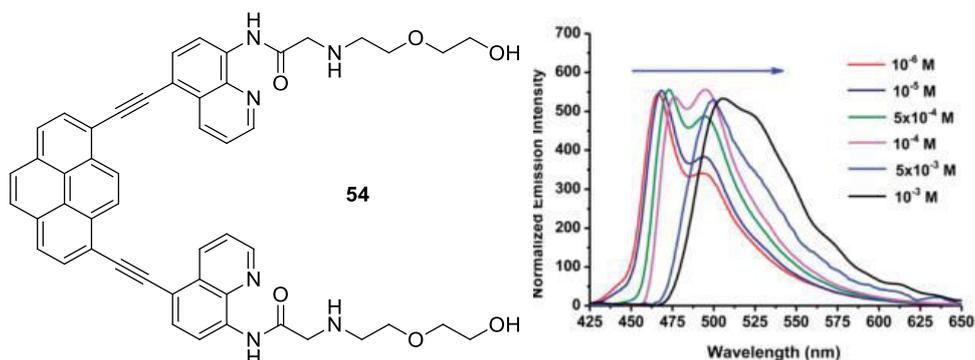


Figure 55. Structure du composé **54** (à gauche) et évolution de son spectre d'émission dans l'acétone en fonction de la concentration (à droite).

Par ailleurs, les mêmes auteurs ont montré avec le géliant **54** que la transition gel-sol pouvait être provoquée par un stimulus autre que l'augmentation de la température : l'addition d'ions Zn^{2+} . L'interaction entre les groupements NH des fonctions amide et le Zn^{2+} provoque la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure 56), ce qui montre encore une fois le rôle essentiel des liaisons hydrogène dans le processus d'agrégation et donc de gélication.

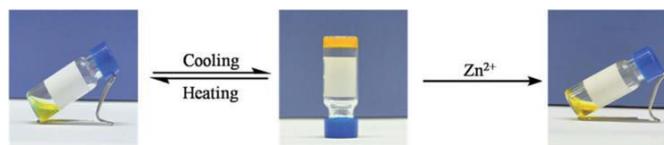


Figure 56. Contrôles thermique et chimique du processus de gélication du composé **54** dans l'acétone. [265]

L'évaluation du rôle des liaisons hydrogène a par ailleurs récemment été évaluée au sein d'une famille de composés présentant une ou deux unités pyrène ainsi qu'une unité tétrathiafulvalène (TTF) avec les dérivés **55-59** (Figure 57).[21] En faisant varier la structure de l'espèce étudiée de manière modulaire, les rôles de diverses fonctions ont pu être mis en évidence. Cette étude a permis de montrer d'une part, que la présence de longues chaînes alkyles n'est pas essentielle à l'obtention d'un composé géliant et d'autre part, que les deux fonctions amide secondaire agissent de manière synergique pour permettre le phénomène de gélication. Des gels ont en effet pu être obtenus avec les espèces **55**, **56** et **57** mais pas avec le diester **58** ou le composé **59**, qui ne présente qu'une seule fonction amide.

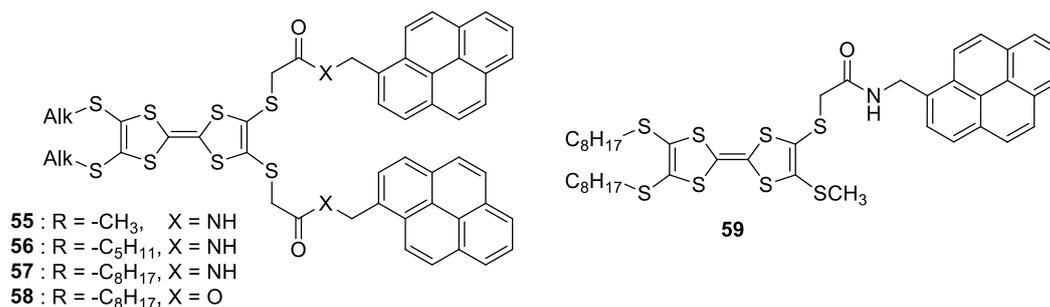


Figure 57. Structures des composés **55-59**.

S'agissant du solvant, une étude fondamentale a d'ailleurs récemment été menée par R.G. Weiss et coll. à l'aide de la famille de composés **60a-g** (Figure 58).[266] Les auteurs montrent notamment l'intérêt de connaître les paramètres de Hansen des solvants utilisés pour une meilleure compréhension des interactions solvant-gélifiant, voire même une anticipation des solvants susceptibles d'être gélifiés. La Figure 58 illustre ce propos. On constate en effet que le gélifiant **60b** forme des gels dans les solvants disposant de fortes composantes δ_H et δ_P . Ces solvants ont donc en commun d'interagir aisément avec le gélifiant par liaisons hydrogène mais aussi par interactions de type dipolaire.

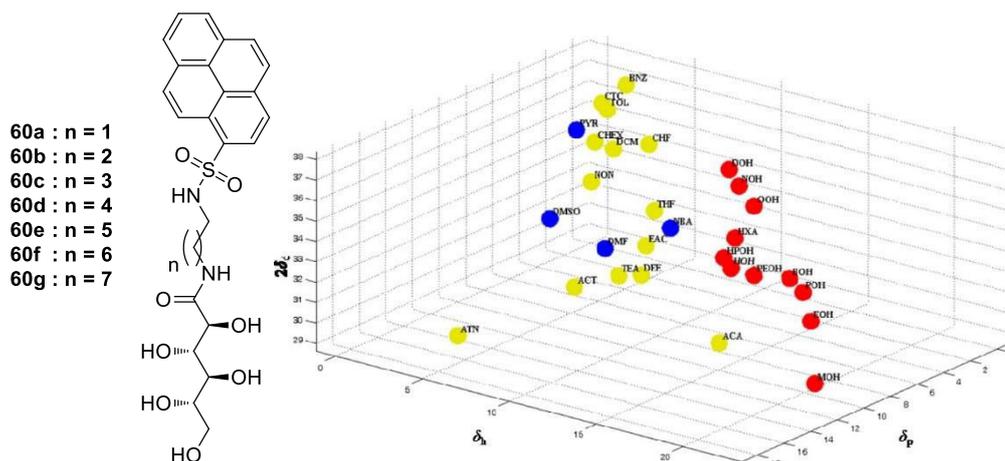


Figure 58. Structure des composés **60** et état des échantillons de **60b** (2,5%) dans différents solvants (en rouge, les gels ; en jaune, les insolubles ; en bleu : les solutions).

2.2. Organogels à base de pyrène comportant plusieurs espèces

Dans le paragraphe précédent, une revue succincte des gels obtenus à partir d'une espèce unique (hors solvant) et contenant une ou plusieurs unités pyrène a été proposée. Celle-ci a permis de souligner l'importance de la structure du gélifiant et du solvant, paramètres-clés affectant significativement les matériaux considérés, notamment en termes de propriétés (e.g. pouvoir rotatoire, absorption UV-visible, luminescence). Dans le paragraphe suivant, l'objectif fixé consiste à montrer comment une espèce tierce, qu'elle soit nécessaire au processus de gélification ou non, peut permettre l'accès à de nouvelles propriétés.

2.2.1. Espèce tierce chirale

L'utilisation d'espèces chirales est une condition pour l'obtention de matériaux optiquement actifs, *i.e.* disposant d'un pouvoir rotatoire non nul. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la présence d'un ou plusieurs centres asymétriques dans la structure du composé gélifiant pouvait permettre la préparation de matériaux chiraux. Cependant, cette stratégie requiert *i)* l'utilisation de réactifs énantiomériquement purs, ou *ii)* une chimie stéréosélective ou encore *iii)* le dédoublement du racémique obtenu. Dans ce contexte, une alternative intéressante consiste à introduire une molécule tierce chirale qui contraint les molécules achirales à adopter une organisation asymétrique. C'est la stratégie proposée notamment par Z.-T. Li et coll. avec le composé **61** et les dérivés du glucose *D*-**62** et *L*-**62**. Ces derniers s'associent en effet au foldamère **61** par liaisons hydrogène, ce qui permet, après un processus d'élongation, l'obtention d'agrégats hélicoïdaux. Comme le montrent les spectres

obtenus par dichroïsme circulaire (Figure 59), la chiralité de ces agrégats peut être choisie moyennant une sélection pertinente du dopant.

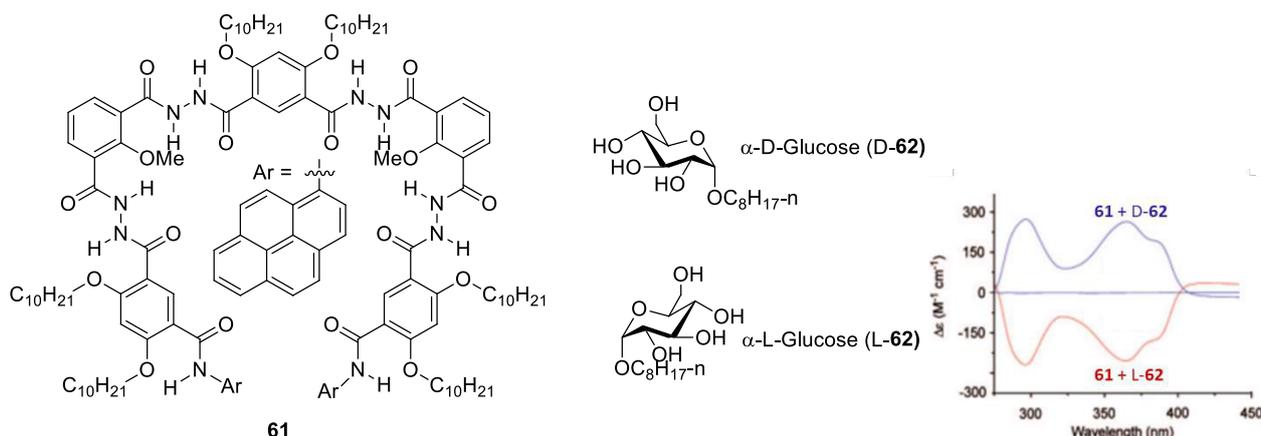


Figure 59. Structures des composés **61-62** et spectres CD du gel **61** / *p*-xylène en présence d'un équivalent de *D-62* ou *L-62*. [267]

Afin de faciliter le transfert de chiralité du dopant au gélifiant, le dopant peut avoir une structure voisine de l'espèce gélifiante. De cette manière, une dispersion efficace du dopant au sein du matériau est également favorisée. Le gel obtenu à l'aide du composé **65** et du dopant **63R** (Schéma 19) illustre bien ce propos puisque l'addition de **63R** à une solution de gélifiant **65** ($10 \times [\mathbf{63R}] = [\mathbf{65}] = 30 \text{ mM}$) dans l'isooctane provoque l'apparition d'un signal CD fort à des longueurs d'onde voisines de 380 nm (NB : à cette concentration, une solution de dopant ne présente pas d'activité dichroïque à cette longueur d'onde). [116] Ainsi, le comportement d'une majorité de molécules achirales est régi par une plus faible population de molécules chirales, ce que l'on associe souvent à l'expression « *sergent and soldiers* ». Notons toutefois le caractère quelque peu aléatoire de cette approche dont l'efficacité est intimement liée aux conditions opératoires et aux structures moléculaires considérées. L'utilisation du dodécane à la place de l'isooctane empêche par exemple le transfert de chiralité du dopant **63R** aux agrégats de composé **65**. Le composé **64R**, de structure pourtant très proche de **63R**, ne permet pas une induction de chiralité efficace dans les agrégats de composé **65** ($10 \times [\mathbf{64R}] = [\mathbf{65}] = 30 \text{ mM}$, isooctane).

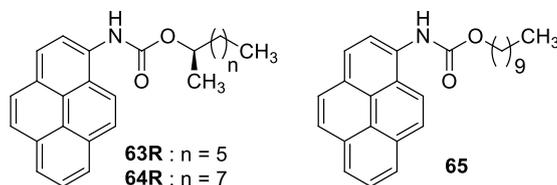


Schéma 19. Structures des composés **63-65**. [116]

2.2.2. Espèce tierce électrodéficente

En 1999, Maitra et ses collègues décrivent les premiers exemples de gels formés par interactions Donneur-Accepteur (D-A) avec les composés **16**, **66** et **17** (Figure 60). [74] Ces derniers ont déjà été présentés succinctement en chapitre I (§ I.1.2.3). Un premier constat important repose sur l'absence de propriétés gélifiantes des composés **16** et **66** seuls. L'ajout de la trinitrofluorénone **17** est non seulement essentiel à

l'obtention de gels mais il contribue en plus à un renforcement de l'état gel jusqu'à ce que la concentration d'accepteur soit égale à celle du donneur. Afin de le démontrer, les auteurs ont suivi l'évolution de la température de transition gel-sol en faisant varier le ratio [D]/[A]. La mise en place des interactions D-A au cours du processus de gélification a également pu être suivie par enregistrement de spectres d'absorption UV-visible à différentes températures. Ces mesures confirment le rôle des interactions D-A puisqu'une nouvelle bande d'absorption centrée sur 600 nm, typique d'un transfert de charge, apparaît lors de la formation du gel.

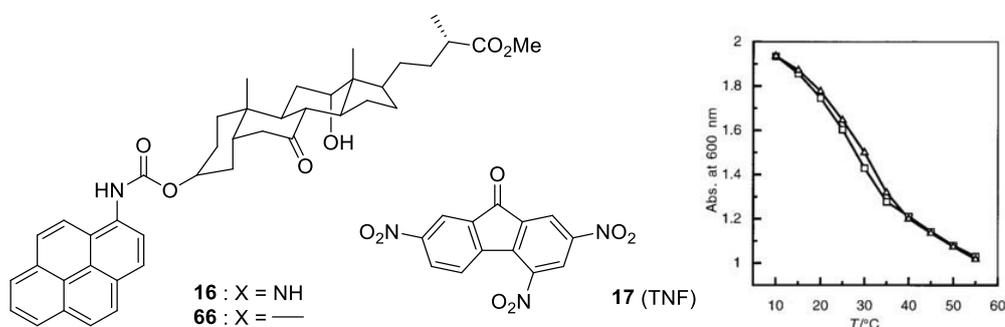


Figure 60. A gauche : structures des composés **16**, **66** et **17** ; à droite : absorbance à 600 nm d'un mélange de composés **16** et **17** en solution dans le chloroforme en fonction de la température ($[16] = [17] = 62 \text{ mM}$).[74]

Un travail similaire a récemment été décrit avec un gélifiant de structure voisine, le composé **67**, et le même accepteur **17** (Figure 61). Ce travail s'appuie notamment sur une étude complémentaire intéressante portant sur la luminescence du composé **67** en présence de **17** en fonction de la température. Ainsi, l'augmentation de la température est associée à une hausse de l'intensité émise à 498 nm, qui témoigne de l'affaiblissement des interactions D-A.[268]

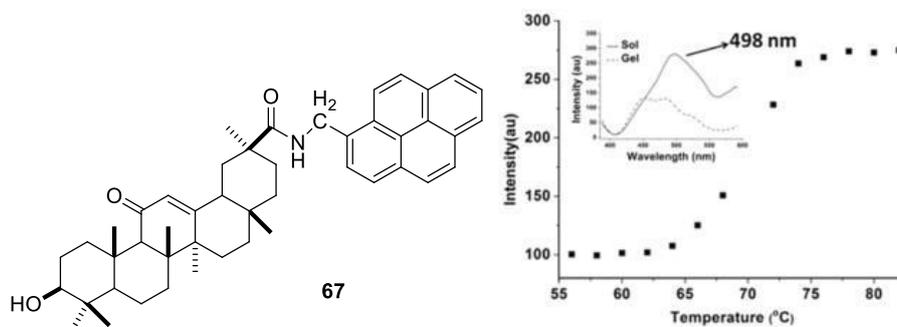


Figure 61. Structure du composé **67** et évolution de l'émission à 498 nm d'un mélange de composés **67** et **17** en solution dans un mélange DMSO/H₂O (3/1) ($[17] = [67] = 12 \text{ mM}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).[268]

Auparavant, une étude très détaillée des composés **68-77** avait déjà été proposée par Maitra, Rissanen *et al.* et l'évolution de la fluorescence de gélifiants de structures relativement simples avait été suivie en présence du même accepteur (Figure 62). Un comportement opposé avait été constaté : une augmentation de la température, associée donc à un affaiblissement des interactions donneur-accepteur, défavorisait les chemins de relaxation radiative (Figure 62), ce qui peut paraître paradoxal puisque la formation de complexes D-A est souvent associée à une extinction de la fluorescence pour divers systèmes.[269]

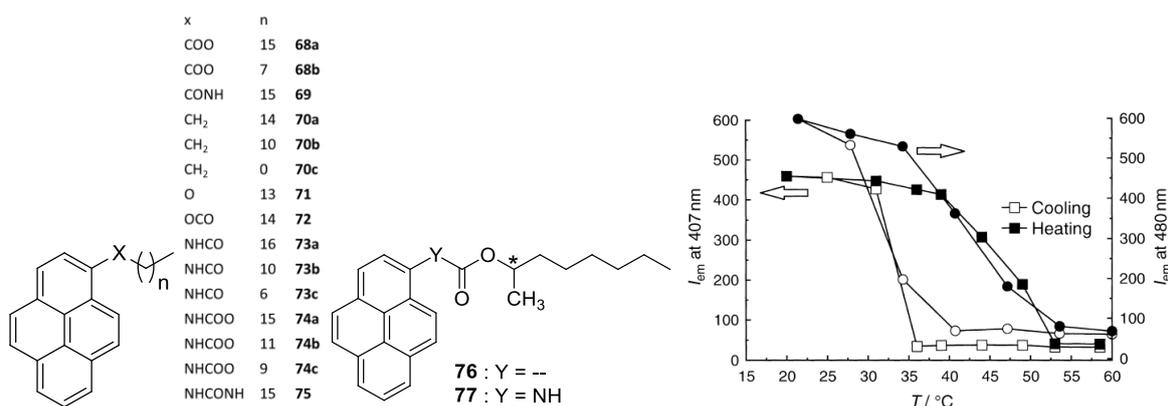


Figure 62. Structure des composés **68-77** et évolution de l'intensité de fluorescence à 407 et 480 nm du gel de **74b** dans cyclohexane ($\lambda_{exc} = 355$ nm) (image reproduite à partir de la référence[73]).

Ce travail montre également l'importance des interactions de type liaison hydrogène dans les phénomènes de gélification car les composés présentant des groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (**73-75**) gélifient des solvants sans TNF alors que les espèces **68, 70, 71** et **76** nécessitent la présence de l'accepteur.

Un tel comportement a aussi été observé plus récemment avec d'autres composés dépourvus de groupements permettant les liaisons hydrogène dans le cas des dérivés pyréniques **78-88** (Schéma 20).[270] Les gels obtenus en présence d'un équivalent de TNF sont particulièrement robustes et colorés du fait des fortes interactions D-A mises en place. Notons qu'en présence de seulement 0,05 équivalent de dopant accepteur, les auteurs observent la formation des gels dans l'éther de pétrole. Ceci suggère que l'interaction due au transfert de charge n'est pas principale. Elle est néanmoins essentielle au processus de gélification ; une catalyse du phénomène de polymérisation supramoléculaire par l'accepteur plan pourrait donc être envisagée.

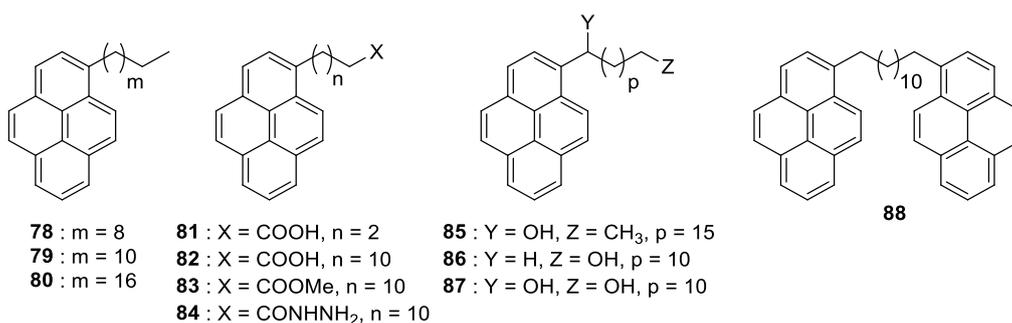


Schéma 20. Structures des gélifiants **78-88**.[270]

Toujours dans ce contexte, l'équipe de David K. Smith a montré assez récemment une synergie entre interactions D-A et liaisons hydrogène permettant l'obtention de gels fonctionnels. Pour ce faire, l'interaction du composé **89** avec la trinitrofluorénone a été étudiée, ce qui a permis la mise en évidence d'un transfert de charge entre ces espèces (Schéma 21).[72] En outre, les auteurs ont montré d'une part, que la présence du TNF était indispensable à l'obtention de gels impliquant **89**, et d'autre part, que les liaisons hydrogène étaient bien

impliquées dans le processus de gélification puisque les déplacements chimiques des protons NH augmentaient avec la concentration [**89**], pour un rapport [TNF]/[**89**] maintenu égal à deux.

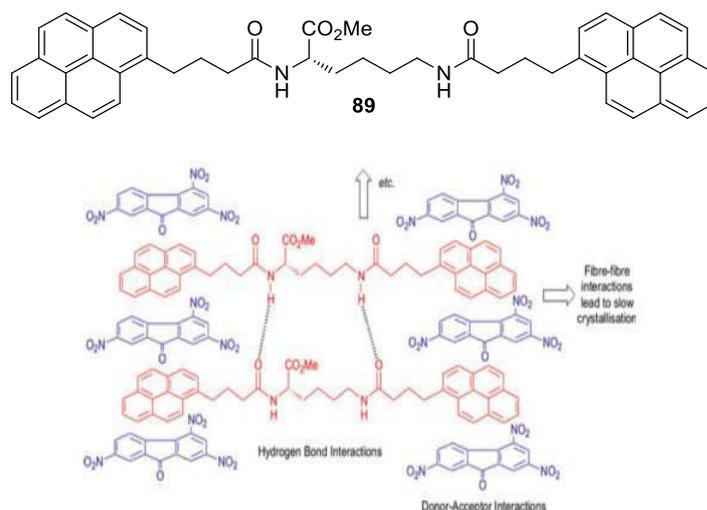
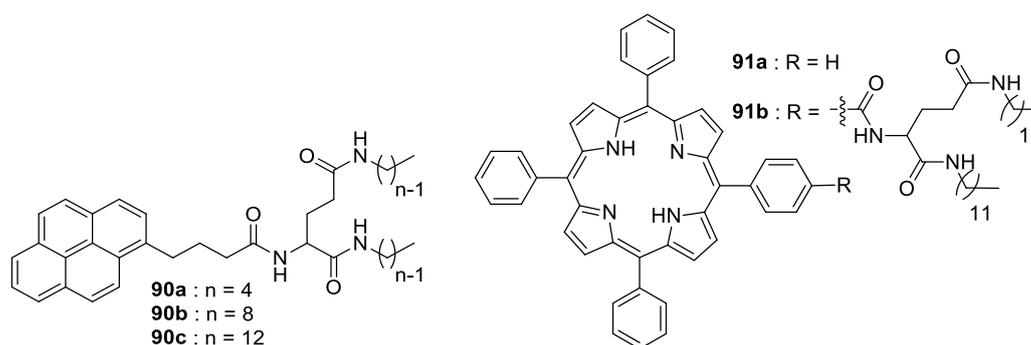


Schéma 21. Arrangement supramoléculaire proposé pour le composé **89** en présence de TNF.[72]

Dans les exemples précédents, on constate que l'accepteur trinitrofluorénone est bien souvent ajouté tel quel aux solutions ou aux gels de dérivé pyrénique. Cette stratégie s'est avérée pertinente dans les travaux discutés dans ce chapitre bien qu'elle ne permette pas de limiter une éventuelle non-dispersion de l'accepteur dans les fibres de composé gélifiant. Une alternative intéressante repose sur l'utilisation d'un accepteur fonctionnalisé de manière à favoriser son interaction avec les molécules gélifiantes. C'est ce que proposent par exemple Miyamoto *et al.* avec les gélifiants **90a-c** et l'accepteur **91b**, un dérivé de porphyrine base libre.[271] En travaillant avec des gélifiants pourvus de chaînes alkyles de longueurs variées, les auteurs démontrent que les gels favorisant un transfert d'énergie maximal du pyrène vers la porphyrine sont ceux où cette dernière présente une structure voisine du gélifiant.



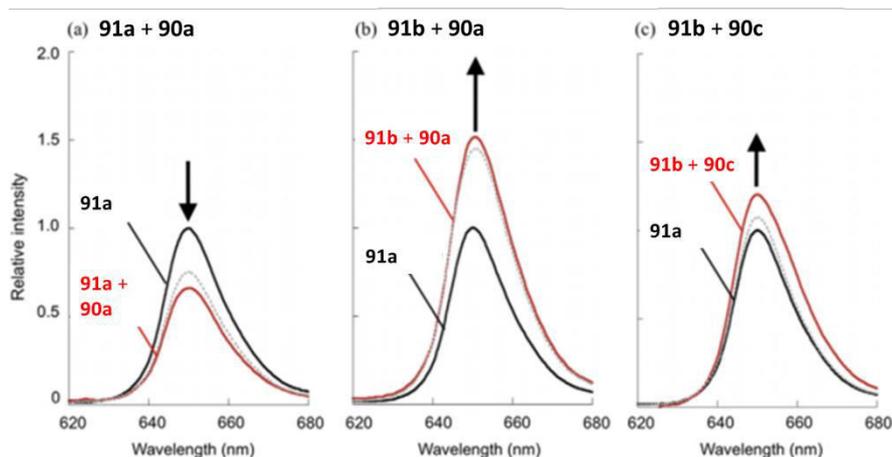


Figure 63. Structures des composés **90a-c** et **91** ; comparaison des spectres d'émission du composé **91** (**a** et **b**) en présence de géliifiant **90a** (à gauche et au centre) et **90c** (à droite).[271]

Au cours des dernières années, diverses formes allotropiques du carbone ont fait l'objet de recherches intenses, à savoir les fullerènes,[180] les nanotubes de carbone et désormais le graphène. C'est donc assez naturellement que la littérature associée concernant les géliifiants contenant une unité pyrène a suivi. De par sa structure plane (au moins à l'échelle nanométrique), le graphène est un excellent candidat pour le dopage de gels contenant l'unité pyrène, d'autant plus qu'il présente des propriétés exceptionnelles, notamment en termes de conductivité ou de résistance mécanique.

L'étude menée sur des gels de composé **92** par spectroscopie de fluorescence montre que l'intensité de l'émission excimère est divisée par 14 en présence de graphène (Figure 64b).[118] Ce résultat évoque une interaction entre graphène et unités pyrène du géliifiant. Cela est confirmé par comparaison des concentrations critiques de géliification (Figure 64a) et par étude des comportements rhéologiques. Les modules G' et G'' du gel hybride sont en effet sept fois plus élevés en présence de graphène (Figure 64c).

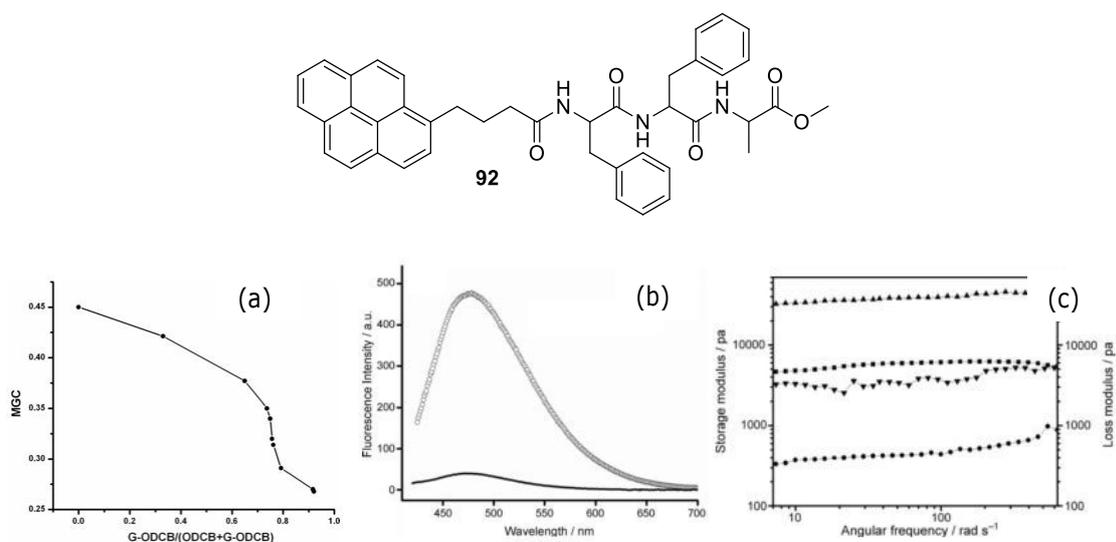


Figure 64. Evolution de la concentration critique de géliification en fonction de la quantité de graphène ajoutée (a); Comparaisons des spectres d'émission (b) et des mesures de rhéologie (c) entre le gel de **92** seul (courbe épaisse, ■ G' , ● G'') et le gel hybride **92/graphène** (courbe noir fine, ▲ G' , ▼ G'').[118]

Malgré sa planéité, l'unité pyrène est capable d'interagir avec des accepteurs carbonés de formes convexes comme les nanotubes de carbone (CNT). S'il est établi depuis 2001 que le pyrène interagit fortement avec ces espèces,[272] le premier gel composite « gélifiant dérivé du pyrène / CNT » n'est décrit qu'en 2009. Ce travail, mené par Kimura *et al.*, s'appuie sur la préparation du gélifiant **93**. [273]

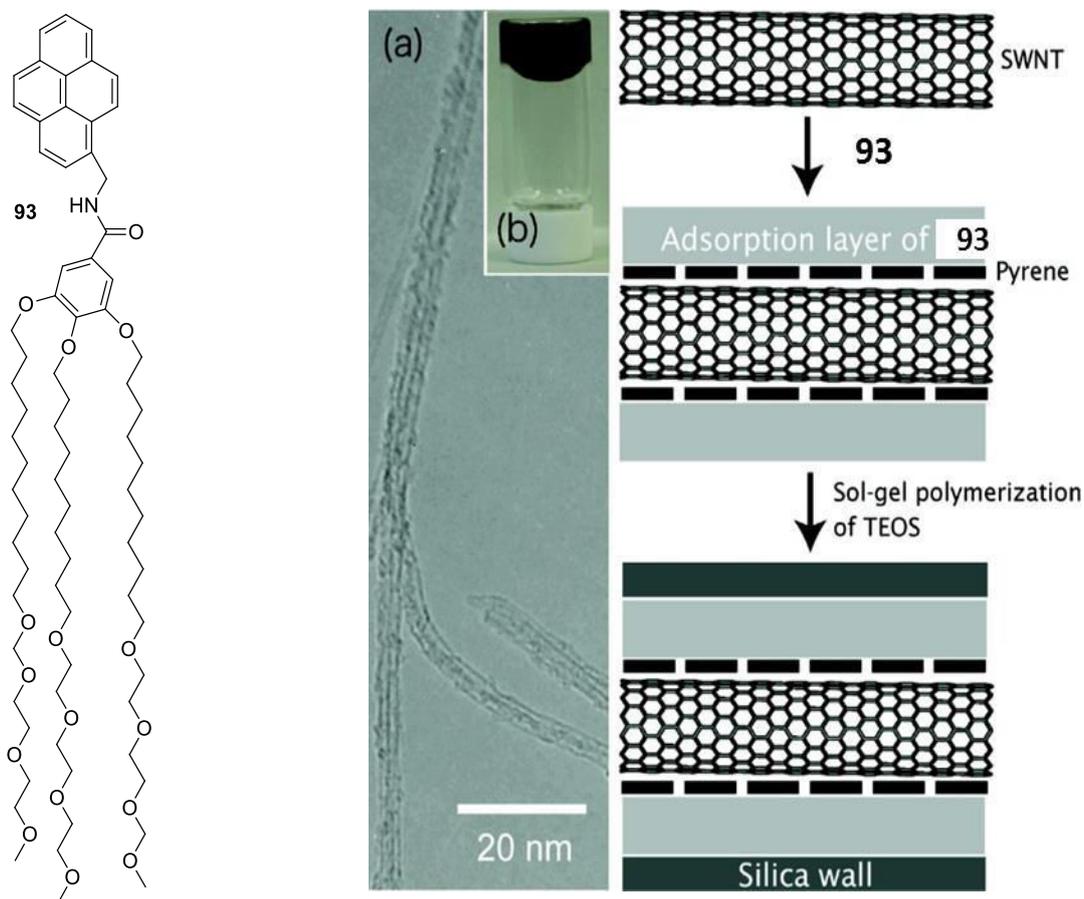


Figure 65. A gauche : structure du gélifiant **93** ; à droite : a) image MET de nanotubes de carbone fonctionnalisés par **93** et enrobés de silice, b) gel obtenu à partir de **93** et de nanotubes de carbone et représentation schématique du procédé de préparation de ces matériaux.[273]

Au-delà de cette première, les matériaux décrits dans cet article sont particulièrement originaux puisqu'ils combinent nanotubes de carbone (CNT), gélifiant comportant l'unité pyrène et gangue de silice. Leur préparation s'effectue en deux étapes (Figure 65) : 1) une dispersion stable de CNT est obtenue grâce au composé **93**, qui limite l'agrégation des nanotubes de carbone et 2) une gaine de silice est ensuite formée autour des nanotubes via un procédé sol-gel, garantissant définitivement leur dispersion.

Différents groupes se sont par la suite intéressés à l'inclusion de nanotubes de carbone dans des matériaux similaires. Comme le montrent les structures des composés **94-98**, [274-276] la stratégie utilisée par ces équipes repose sur l'utilisation d'un composé gélifiant présentant une unité pyrène dont le rôle est double : elle favorise les interactions intermoléculaires de type $\pi-\pi$ entre molécules gélifiantes et permet par ailleurs l'accroche de ces composés aux nanotubes de carbone.

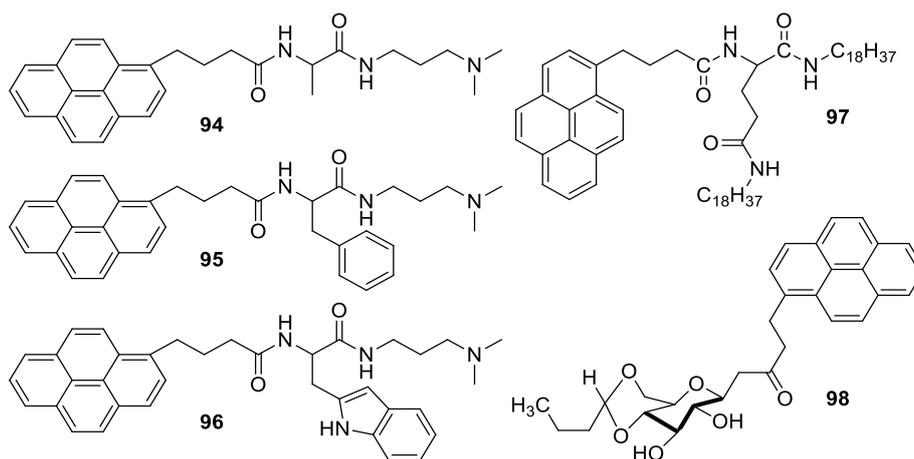


Schéma 22. Structures des composés **94-96**, [274] **97** [275] et **98**. [276]

Par conséquent, les nanotubes de carbone assurent bien souvent le rôle d'agent réticulant dans ces gels, à l'instar des matériaux obtenus avec les composés **94-97**. Les concentrations critiques de gélification (CCG) associées sont donc significativement différentes en présence de CNT. Par exemple, la CCG de **97** seul dans le toluène est égale à $1,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ et celle-ci diminue de 60% ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) en présence de CNT (4% en masse par rapport à **97**). La température de transition sol-gel peut elle-aussi être affectée ; c'est le cas pour le composé **95**. Les gels préparés à partir de **95** dans l'eau présentent en effet une température $T_{\text{gel-sol}}$ égale à 75°C en absence de nanotubes et de 83°C en présence de CNT (0,1% en masse par rapport à **95**). Dans la même lignée, les propriétés rhéologiques sont elles aussi souvent modifiées avec des modules G' et G'' sensiblement plus élevés.

Dans le contexte des gélifiants dérivés du pyrène et des nanostructures carbonées, un travail original a récemment été proposé par Banerjee et coll. avec le composé **99** (Schéma 23). [277] Les gels préparés à l'aide de cette espèce dispose d'un caractère auto-réparant : après une période d'agitation permettant la destruction du gel, les échantillons retrouvent l'état gel en l'espace de sept minutes. Mieux encore, en présence de nanostructures carbonées telles que les nanotubes de carbones ou l'oxyde de graphène réduit (« *reduced graphene oxide* »), le temps nécessaire au retour à l'état gel diminue d'environ quatre minutes. De plus, après évaporation du solvant, les auteurs démontrent que les xérogels composites obtenus sont nettement plus conducteurs que le gel non dopé.

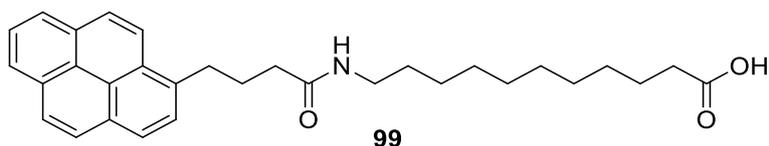


Schéma 23. Structure du composé **99**.

Comme évoqué dans le chapitre I (§ I.1.2.3), un constat analogue a également été fait à Angers avec le dérivé de tétrathiafulvalène **18** et des nanotubes de carbone simple paroi. Un des éléments-clés de ce travail repose sur l'utilisation d'une quantité minime de nanotubes de carbone (0,1% par rapport à **18**) qui induit une

augmentation importante de la conductivité des xérogels (Figure 66) et une modification profonde de la morphologie des matériaux obtenus (Figure 67).

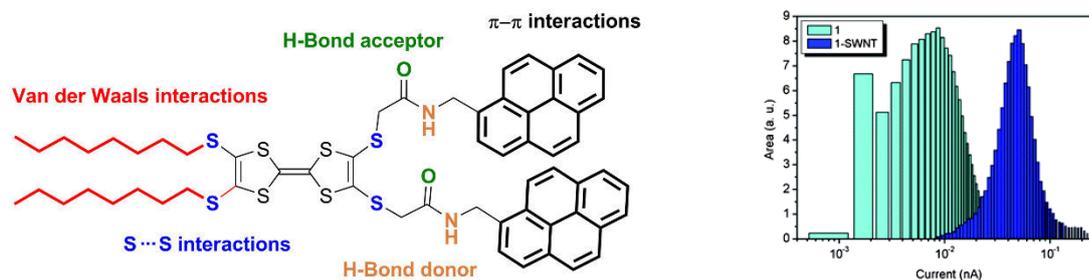


Figure 66. Structure du composé **18** et courants mesurés par AFM conducteur pour un xérogel de composé **18** et un xérogel composite **18**-CNT (les xérogels sont oxydés à l'aide de vapeurs d'iode au préalable).[76]

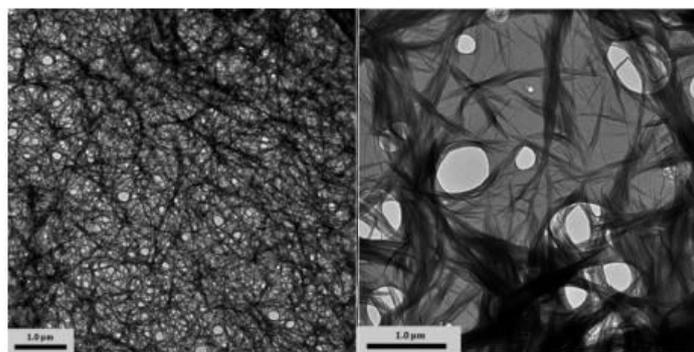


Figure 67. Image MEB du xérogel préparé à partir du composé **18** (dans 1,2-dichlorobenzène) en absence (à gauche) et en présence de CNT (0,1% w/w).

Jusqu'ici, les exemples discutés concernent les matériaux xérogels, donc obtenus après évaporation du solvant d'un organogel. En outre, les composés gélifiants peuvent trouver d'autres usages, notamment lorsqu'ils sont dispersés dans des matrices polymères. Les exemples décrits ci-après ont pour objectif de montrer l'intérêt de cette stratégie dans le contexte des matériaux organiques fonctionnels.

Dans ce contexte, des résultats probants ont notamment été obtenus par l'équipe de H. Ihara. A l'aide du composé **100**, un dérivé d'acide L-glutamique, des gels ont été préparés dans des solvants pouvant polymériser tels que le méthacrylate de méthyle, le styrène ou le divinylbenzène.[278] Les gels correspondants disposent d'un signal CD, qui disparaît lorsque la température de transition sol-gel (60°C) est dépassée. Cependant, après polymérisation du solvant, les auteurs ont démontré que le signal dichroïque était conservé à des températures dépassant 60°C pour le matériau composite **100-PMMA** (Figure 68). Cette stratégie semble donc particulièrement adaptée à la préparation de matériaux optiquement actifs à partir de molécules s'auto-assemblant par liaisons faibles. Notons par ailleurs que cette séquence « gélification/polymérisation du solvant » a aussi été mise en œuvre pour la préparation de matériaux fluorescents avec le composé **101** dispersé dans copolymère polystyrène-polydivinylbenzène.[279]

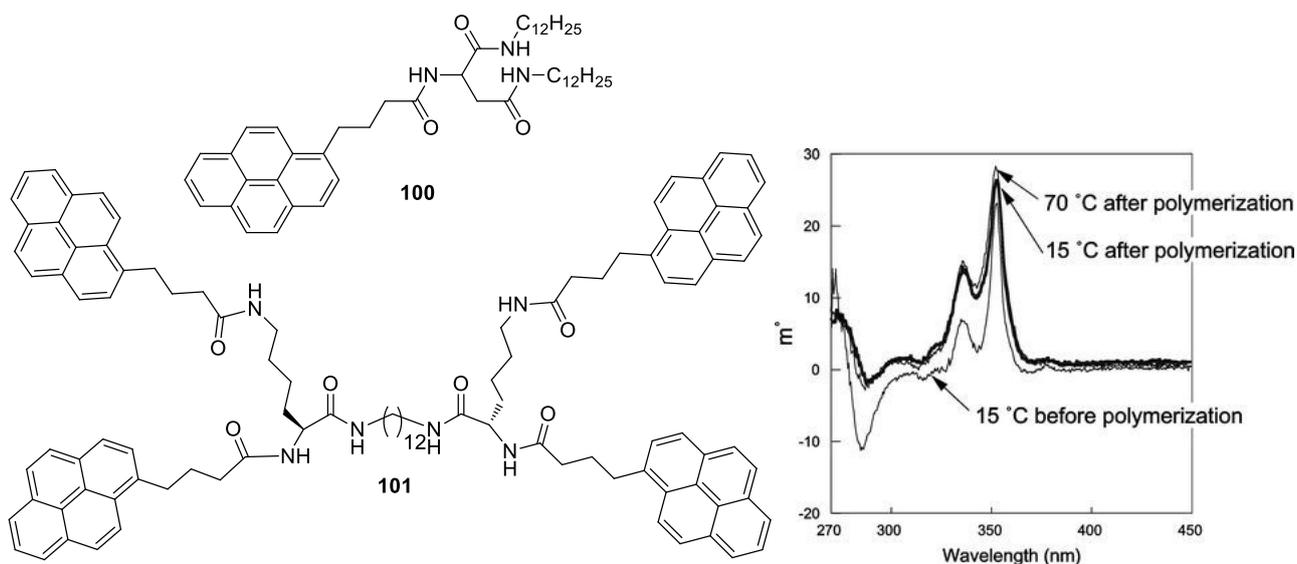


Figure 68. A gauche : structures des composés **100** et **101** ; à droite : spectres CD du gel **100**-MMA et du matériau **100**-pMMA (T = 15°C ou 70°C).[278]

Plus récemment, l'équipe de H. Ihara a également montré l'intérêt de ce composé pour la conversion de l'énergie solaire.[280] Pour ce faire, des cellules commerciales à base de silicium amorphe ont été recouvertes d'un film de polystyrène dopé contenant le composé **100**. De cette manière, les auteurs ont observé une augmentation de la conversion photovoltaïque de 5,3%, qu'ils attribuent à la collection de photons dans le domaine ultraviolet. Les unités pyrène sont en effet en mesure d'absorber des tels rayonnements et de réémettre des photons dans le domaine visible avec des rendements quantiques élevés. La propension du gélifiant **100** à s'agréger, et donc à former des excimères, semble être un paramètre important car les films obtenus par dispersion de pyrène dans le polystyrène ne permettent pas une augmentation si spectaculaire des rendements de conversion.

A travers le chapitre II de ce travail de thèse, nous avons montré les efforts effectués pour la mise en forme de matériaux xérogels à l'aide d'une méthode template basée sur l'utilisation de membranes d'alumine. Afin d'apporter une fonctionnalité aux fibres auto-assemblées obtenues par cette méthode, et sur la base des résultats décrits dans la littérature sur les dérivés pyréniques, la préparation de composés gélifiants comportant une ou des unités pyrène et analogues aux composés 100 et 101 nous est apparue pertinente. Ce sont en particulier les propriétés lumineuses du pyrène et sa capacité à jouer le rôle de groupement électrodonneur qui ont guidé ce choix.

3. Résultats

3.1. Etude de la capacité de gélification du composé bis-pyrène **III** et de la morphologie des xérogels correspondants

3.1.1. Synthèse du composé **III**

Comme nous l'indiquions dans le chapitre II, les gélifiants **I** et **II**, contenant deux fonctions urée, ont été synthétisés et leurs propriétés de gélification ont été étudiées dans divers solvants. Afin d'introduire deux unités fluorescentes pyrène, nous avons synthétisé le composé **III** (Schéma 24), intégrant comme pour **I** et **II** un espaceur nonyle (-C₉H₁₈-). Il a été préparé suivant une méthode de synthèse décrite pour un composé analogue, mais pourvu d'un espaceur heptyle.[281]

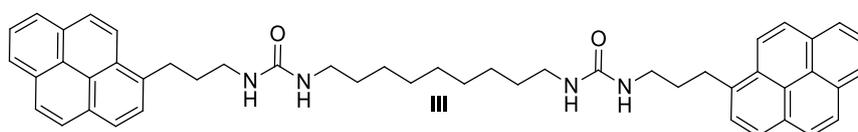


Schéma 24. Structure du composé **III**.

L'adaptation de la méthode de Sijbesma et ses collaborateurs[281] permet ainsi l'obtention du composé **III**, mais nous n'avons pas été en mesure de purifier efficacement ce dérivé en suivant le protocole décrit (Figure 69). De nombreuses tentatives de purification par recristallisation ou précipitation ont été réalisées. La recristallisation du composé **III** dans le diméthylsulfoxyde s'est avérée efficace sur de faibles quantités de produit. Malheureusement, nos tentatives à plus grande échelle n'ont pas fonctionné.

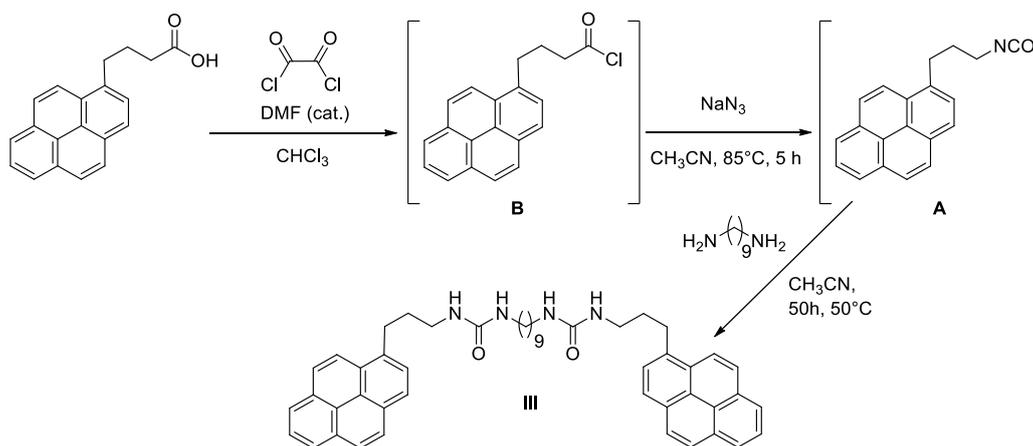


Figure 69. Synthèse du composé **III** par la méthode de Sijbesma et al. [281]

Nous avons donc redéfini la stratégie de synthèse afin d'isoler l'intermédiaire isocyanate **A**, pour différentes raisons :

- le milieu réactionnel après chauffage à 85°C pendant 5 heures selon le protocole décrit présentait une couleur foncée et contenait une quantité importante de précipité brun alors que l'isocyanate **A** est légèrement jaune ;

- en isolant l'isocyanate **A**, nous pouvons avoir l'assurance de travailler avec un défaut de 1,9-diaminononane ; on garantit ainsi la fonctionnalisation des deux fonctions amine et l'élimination aisée de l'excès d'isocyanate, puisque la solubilité de ce composé est élevée comparée à celle du composé **III** (dans le dichlorométhane par exemple).

La nouvelle méthode utilisée est basée sur l'utilisation d'azoture de diphenylphosphoryle (DPPA), [282] ce qui permet l'obtention de l'intermédiaire isocyanate dans des conditions plus douces (Figure 70). Les conditions ont pu être optimisées par suivi en spectroscopie infrarouge car les espèces R-COOH, R-CON₃ et R-NCO mises en jeu présentent des signatures particulières bien définies.

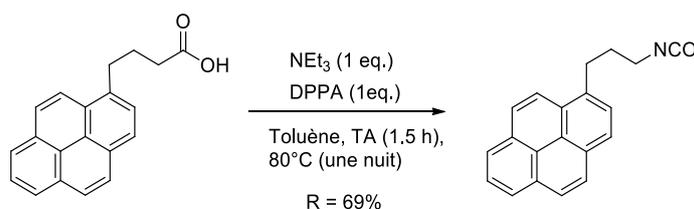


Figure 70. Synthèse de l'intermédiaire isocyanate (A).

Après avoir été isolé, le composé isocyanate **A** réagit avec le 1,9-diaminononane pour fournir l'espèce désirée **III** avec un bon rendement (75%).

3.1.2. Propriétés de gélification

Les propriétés d'organogélification du composé **III** ont été étudiées dans une large gamme de solvants (Tableau 9). Les résultats montrent que le composé **III**, malgré son point de fusion assez élevé ($T_F = 230-232$ °C), forme des gels dans les solvants chlorés quel que soit le point d'ébullition de ces derniers. Tous les gels obtenus sont jaunes et opaques.

Tableau 9. Tests de solubilité et formation de gel pour le composé **III** : - P représente précipité, I pour insoluble à des températures élevées, G pour le gel. Dans le cas des gels G (x), x correspond à la valeur CCG en mg.mL⁻¹, qui est la quantité de gélifiant minimum requise pour la formation de gel à 20 °C par mL de solvant.

Solvants	Résultats	bp (°C)	Constante diélectrique[283]	Moment dipolaire (D)[283]
Chloroforme	G (8)	61	4.807	1.04
Acétate d'éthyle	I	77	6.081	1.78
Tétrachlorométhane	I	77	2.238	0
<i>tert</i> -Butanol	I	82	12.4	1.7
Acétonitrile	I	82	36.64	3.92
1,4-Dioxane	I	101	2.219	0
Toluène	I	111	2.38	0.375
Chlorobenzène	G (6)	134	5.69	1.69
<i>p</i> -Xylène	P	138	2.273	0
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	G (4)	146	8.5	1.32
N,N-Diméthylformamide	P	153	38.25	3.82
1,2-Dichlorobenzène (oDCB)	G (10)	179	10.12	2.5
Octan-1-ol	I	195	11.3	1.72
Tétraline	I	208	2.77	0
1,2,4-Trichlorobenzène	G (16)	214	2.24	1.26
Hexadécane	I	287	2.046	0

3.1.3. Influence du solvant sur les morphologies des xérogels

Les morphologies des xérogels et des précipités obtenus après l'évaporation du solvant pour le composé **III** ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB), car les échantillons sont trop épais pour être observés par microscopie optique. Cependant, les résultats montrent qu'en dehors du cas du DMF, nous n'avons pas pu observer les fibres individuelles dans les échantillons car celles-ci sont agglomérées même à très basse concentration (1% CCG) (Figure 71, Tableau 10). Nous intéressent plutôt aux propriétés lumineuses du

matériau, nous n'avons pas approfondi l'étude des morphologies, qui semblent dans ce cas peu dépendantes du solvant utilisé.

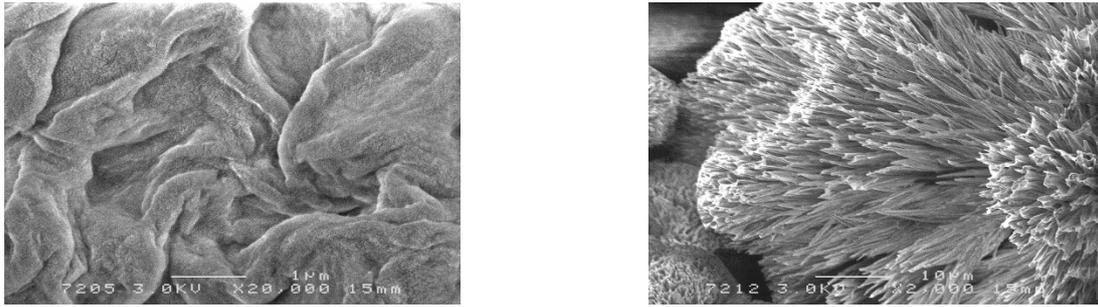


Figure 71. Images MEB des précipités de **III** obtenus dans le *p*-xylène (à gauche) et le DMF (à droite).

Tableau 10. Images MEB de xérogels à base de **III** en fonction du solvant, de la méthode de dépôt et la concentration.

	III /oDCB	III /TCB
<i>Morceau de gel déposé (CCG)</i>		
<i>Goutte de la solution chaude déposée par Drop-casting (C = CCG)</i>		
<i>Goutte de la solution chaude déposée par Drop-casting (C = CCG/10)</i>		
<i>Goutte de la solution chaude déposée par Drop-casting (C = CCG/100)</i>		

3.1.4. Etudes par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Compte tenu des interactions π - π entre les groupements pyréniques, le composé **III** est très peu soluble, même à une concentration très faible (2 mg/mL), à 120 °C (température maximum pour l'expérience RMN) et dans un solvant très polaire comme le DMSO-D₆ dans lequel **III** ne gélifie pas (Figure 72). Le même constat est fait dans l'oDCB. C'est pourquoi nous avons choisi un autre solvant pour compléter cette étude RMN ¹H en fonction de la température, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (C₂D₂Cl₄), autre solvant dans lequel **III** forme des gels.

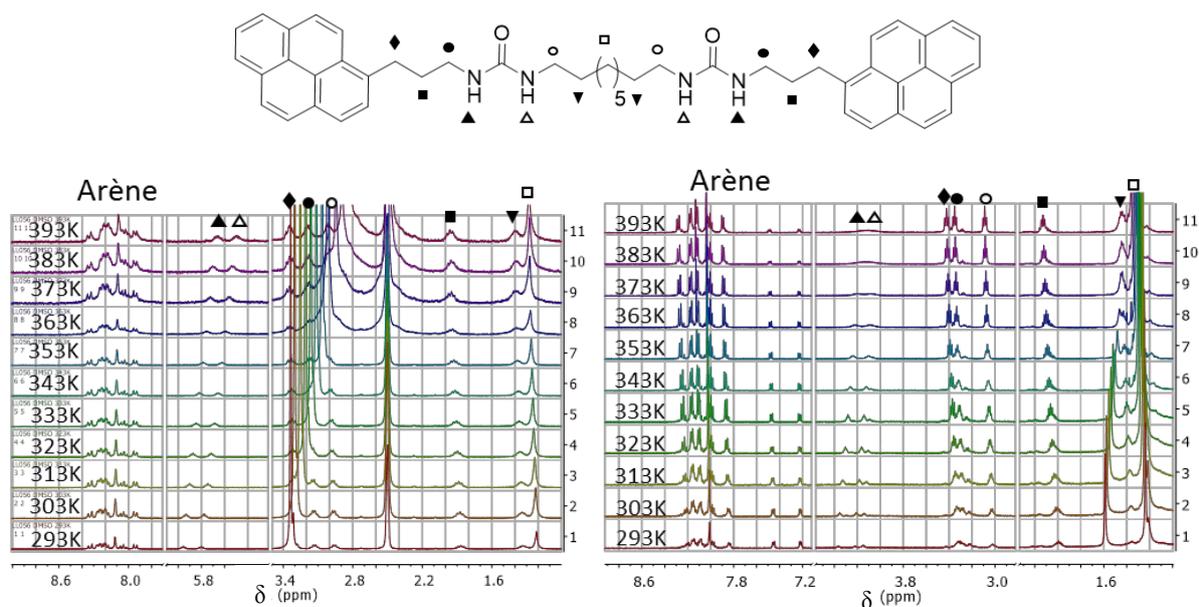


Figure 72. Spectre RMN-¹H à température variable (VT) du composé **III** dans le DMSO-D₆ (gauche) et dans C₂D₂Cl₄ (droite), [**III**] = 2 mg/mL.

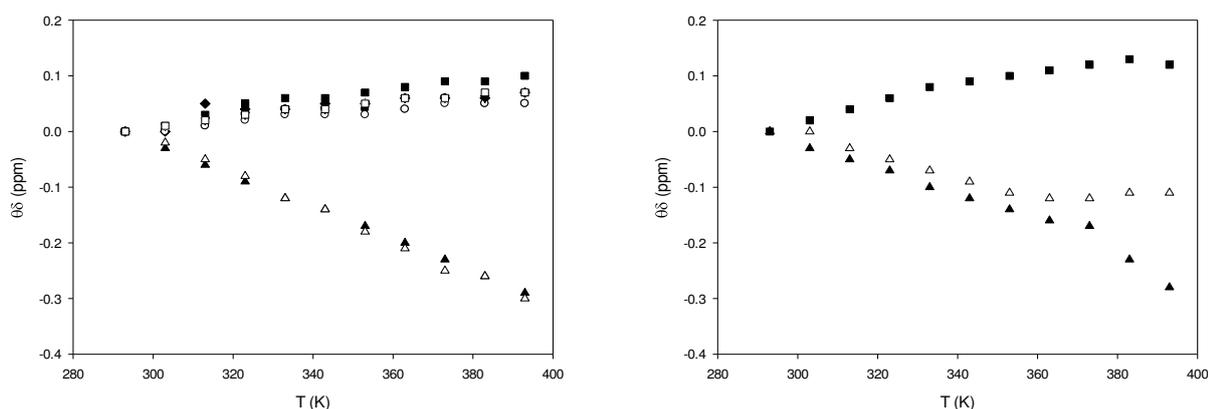


Figure 73. Variation des déplacements chimiques du composé **III** en fonction de la température dans DMSO-D₆ (à gauche), et C₂D₂Cl₄ (à droite).

On constate une certaine analogie dans l'évolution des signaux en fonction de la température, pour les études menées dans ces deux solvants (Figure 73). Cette observation tient au fait que la concentration utilisée est plus faible que la CCG de **III** dans le C₂H₂Cl₄ (CCG = 4 mg/mL). Nous pouvons noter en particulier dans cette étude que les signaux des protons NH (5,4 à 6 ppm dans le DMSO-D₆ et 4 à 4,5 ppm dans le C₂D₂Cl₄) sont blindés

à haute température ce qui est en accord avec une diminution des interactions intermoléculaires (Figure 72 et Figure 73).

Avant de déterminer les températures de transition sol-gel des gels, une mesure DSC a été effectuée pour le composé **III**. Comme pour les deux autres composés bis-urées mentionnées dans le chapitre II, le point de fusion de ce composé **III** correspond à sa température de dégradation (230-232°C) (Figure 74).

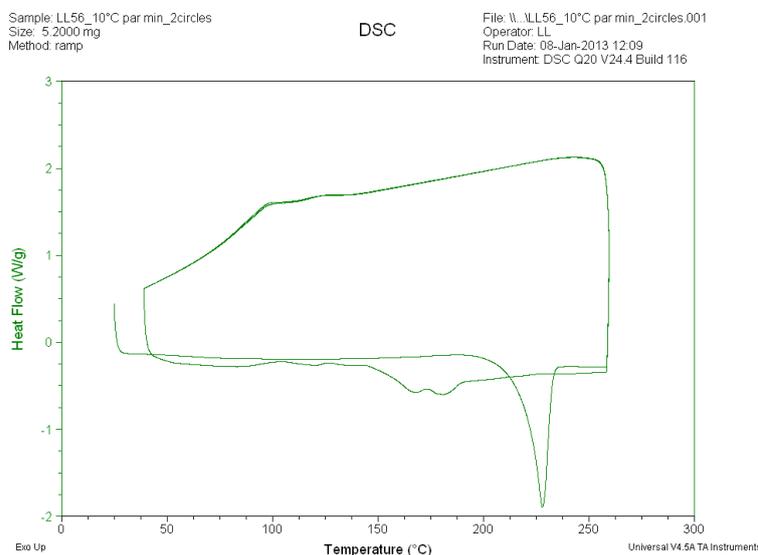


Figure 74. Analyse DSC du composé **III**.

La mesure de température de transition gel-sol des gels du composé **III** a également été mesurée par DSC, à partir d'un gel préparé dans l'oDCB (10 mg/mL) (Figure 75). Cette analyse montre que même si l'organogélifiant **III** est très peu soluble, une fois dissous à une température très élevée (proche du point d'ébullition du solvant) pour générer ensuite la phase gel au retour à température ambiante, la transition gel-sol est quant à elle atteinte à une température modérée (77 °C).

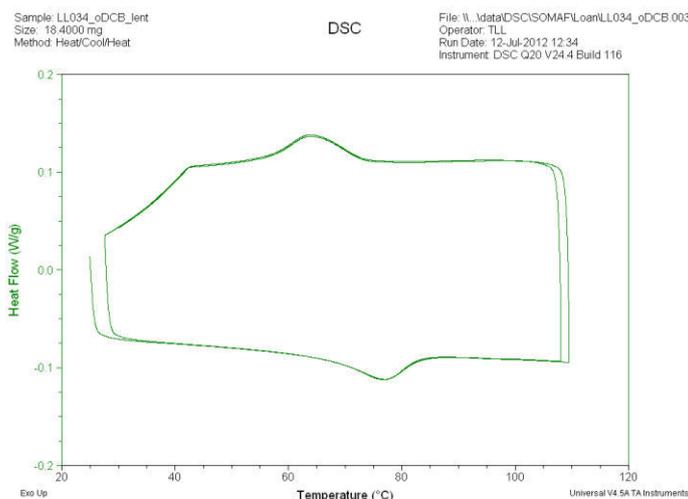


Figure 75. Thermogramme DSC de **III** dans oDCB (8 mg/mL).

3.2. Interactions inter- et intramoléculaires : étude spectroscopique

3.2.1. Etudes de l'influence de la température sur l'agrégation du composé **III**

Dans le cadre du projet PHOTOGEL, notre objectif est la mise en forme de matériaux luminescents. Cette mise en forme est conditionnée par les interactions entre molécules de composé géliant. Nous nous sommes donc intéressés à la luminescence du composé **III** en fonction de la température puisque les interactions intermoléculaires dépendent de ce paramètre : en général, plus la température est élevée, moins les molécules interagissent.

Comme déjà discuté, le choix du solvant pour ces études est lié à son influence sur l'agrégation de la molécule. Ainsi, les spectres d'absorption UV-Vis et d'émission du composé **III** ont été enregistrés dans le DMSO (solvant très polaire) et dans l'oDCB (solvant beaucoup moins polaire, dans lequel le gel a été obtenu).

D'abord, il faut noter que pour la même concentration ($C = 10^{-5}$ M, 7.10^{-2} mg/mL), le spectre d'absorption UV-visible du composé **III** montre une forte augmentation de la ligne de base (diffusion des agrégats) dans le oDCB par rapport au DMSO (Figure 76). Ce résultat indique que la molécule s'agrège plus dans l'oDCB que dans le DMSO, ce qui est logique puisque le DMSO est connu comme un bon accepteur de liaison hydrogène, défavorisant ainsi les interactions entre les molécules de composé **III**. Ce phénomène est par ailleurs confirmé par les spectres d'émission normalisés (Figure 76) pour lesquels le rapport d'intensité I_E/I_M (Excimère/Monomère) est beaucoup plus fort dans l'oDCB que dans le DMSO.

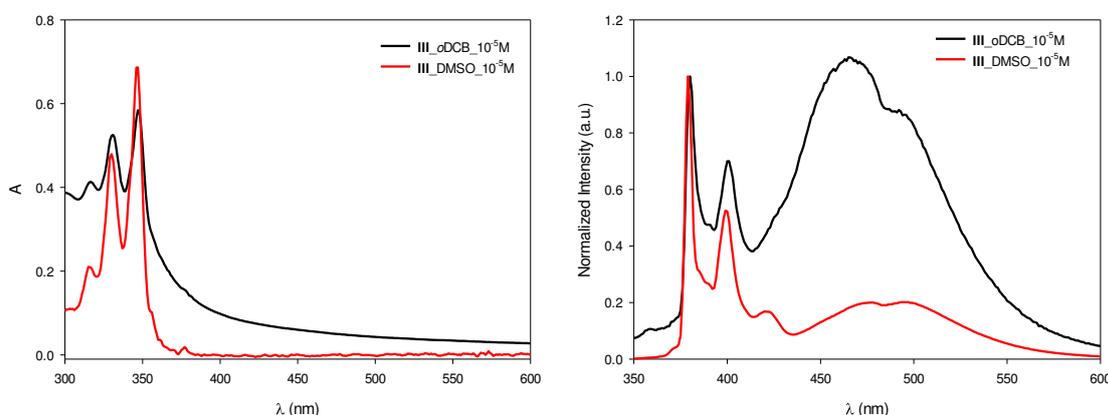


Figure 76. Spectres d'absorption UV-Vis (à gauche, $l = 1$ cm) et d'émission de fluorescence (normalisées, à droite) du composé **III** dans des solutions de oDCB et DMSO à température ambiante.

Nous avons étudié l'agrégation de la molécule **III** en observant l'évolution des spectres d'absorption et d'émission en fonction de la température. La concentration a d'abord été choisie la plus élevée possible pour avoir des agrégats à température ambiante, sans que le spectre ne soit saturé. Les études ont donc été menées à une concentration de 10^{-4} M (0,7 mg/mL) en composé **III** (Figure 77).

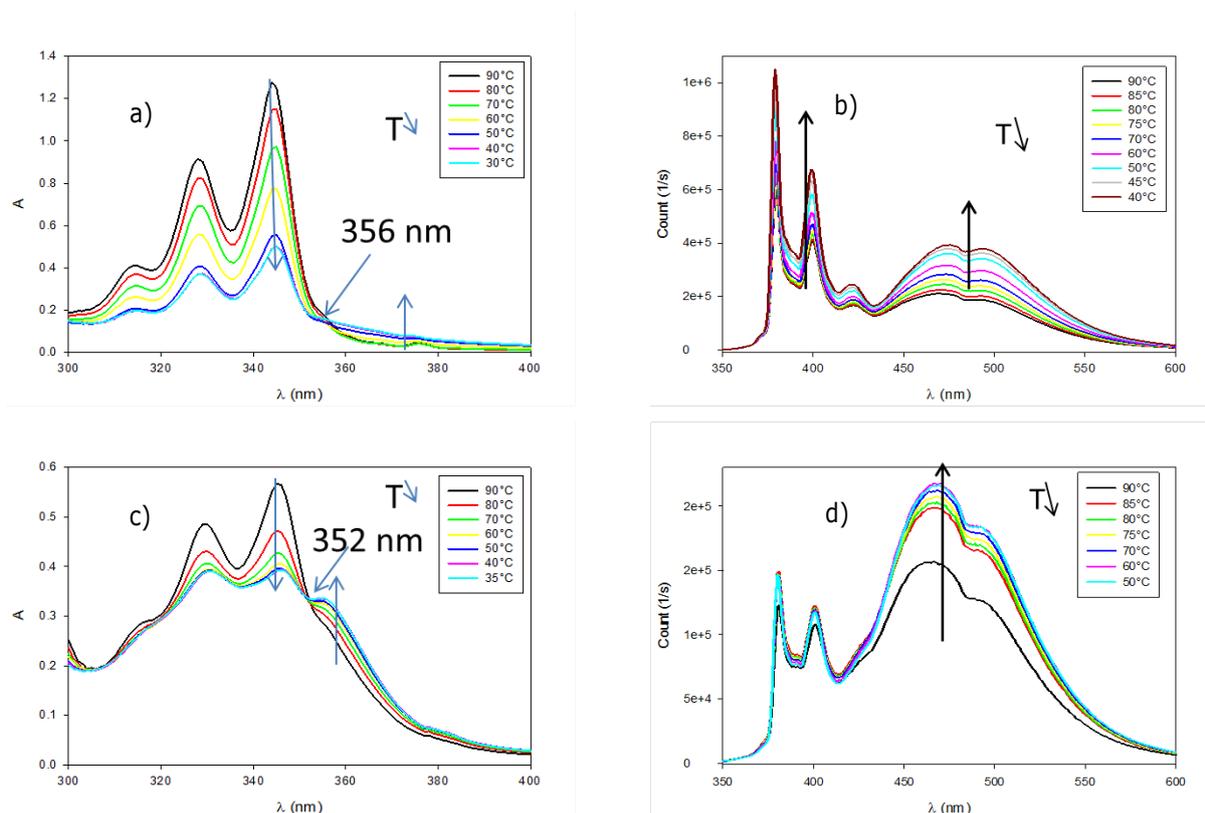


Figure 77. Evolution en fonction de la température des spectres d'absorption UV-Vis [a] dans DMSO, c) dans oDCB, $l = 0,2$ cm] et d'émission de fluorescence [b] dans DMSO et d) dans oDCB] du composé **III** ($C = 10^{-4}$ M, 0,7 mg/mL).

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer qu'aux mêmes concentrations et température, l'absorbance est plus élevée dans le DMSO que dans oDCB, traduisant comme déjà évoqué ci-dessus une plus grande concentration en agrégats dans ce dernier. Cela a pu être vérifié par une expérience témoin dans laquelle une solution de **III** dans oDCB ($C = 10^{-4}$ M) a été chauffée au décapeur thermique et ensuite mise rapidement dans le spectromètre UV-Vis. La valeur de l'absorption est alors identique à celle de **III** dans DMSO à 90 °C, traduisant l'absence d'agrégats à cette température. Lors du refroidissement, nous observons un point isobestique (vers 355 nm) pour les spectres d'absorption de **III** dans chacun des deux solvants (Figure 77 a et c), ce qui caractérise un équilibre entre des espèces agrégées et non agrégées en solution. A haute température, les liaisons faibles sont rompues, les agrégats sont donc cassés pour libérer des molécules isolées, qui se réagrègent quand la température baisse. La diminution de l'absorption et l'augmentation de la ligne de base sont alors caractéristiques de la formation d'agrégats. Concernant les spectres d'émission (Figure 77 b et d), il est important de constater que la diminution de température se traduit par une augmentation du rendement quantique pour chacun des deux solvants et à la fois pour les émissions type "monomère" (370-420 nm) et "excimère" (420-600 nm). Ce résultat est donc conforme puisqu'inversement, une augmentation de température conduit généralement, à une diminution du rendement quantique suite à des processus de désexcitation non-radiative liés à l'agitation thermique (collisions avec des molécules de solvant, vibrations et rotations intramoléculaires, etc...).[284] Nous pouvons noter que quelle que soit la température, le rapport d'intensité I_E/I_M est plus élevé dans le oDCB que dans le DMSO car les molécules sont plus agrégées dans le premier. Pourtant, pour les deux solvants, aucune conversion monomère-excimère n'a été observée. Une hypothèse que nous avons envisagée

tient à une concentration trop élevée, favorable à la formation d'agrégats même à chaud. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler à une concentration plus faible (10^{-5} M, 7.10^{-2} mg/mL).

Contre toute attente, inversement à l'observation faite pour une solution à 10^{-4} M, une solution dix fois plus diluée dans le cas de l'*o*DCB conduit à une émission de type excimère (420-550 nm) qui est exacerbée à haute température (Figure 78). Ce résultat n'est pas observé dans le cas de l'étude menée dans le DMSO.

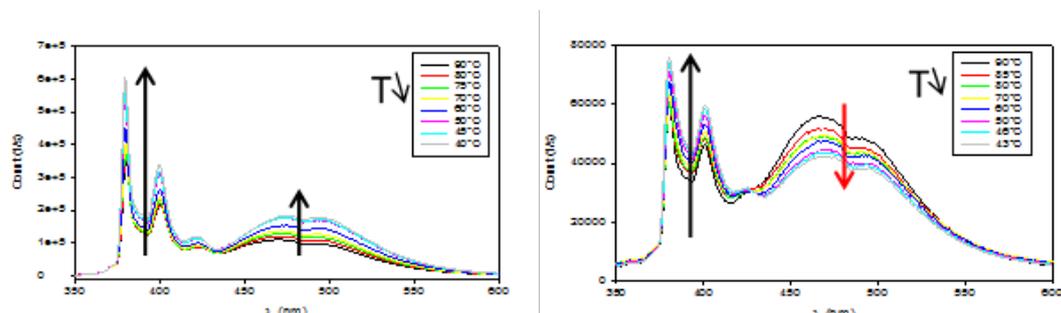


Figure 78. Spectres d'émission du composé **III** dans DMSO (à gauche), *o*DCB (à droite) à concentration de 10^{-5} M.

Cette observation peut résulter de deux phénomènes : une agrégation renforcée à haute température (un tel phénomène a été observé pour la première fois par Kato et ses collègues en 2007 à partir de motifs pyrène-oligopeptide dans cyclohexane)[259] ou un repli de la molécule sur elle-même favorisant la formation d'un excimère intramoléculaire. Afin d'obtenir plus d'informations sur ce phénomène, la synthèse du composé dissymétrique monopyrényle a été réalisée.

3.2.2. Synthèse et caractérisation du composé dissymétrique **IV**

La synthèse du composé dissymétrique monopyrényle a été effectuée par monofonctionnalisation préalable (54%) du 1,9-diaminononane (4 eq.) à l'aide de 1-(3-isocyanatopropyl)pyrene, préparé selon le protocole décrit dans le § III.3.1.1. Le composé mono-urée résultant est alors fonctionnalisé sur son amine libre par de l'isocyanate de propyle pour fournir le dérivé bis(urée) cible avec un rendement de 23% (Figure 79). La capacité de gélification du produit cible **IV** a été testée dans différents solvants.

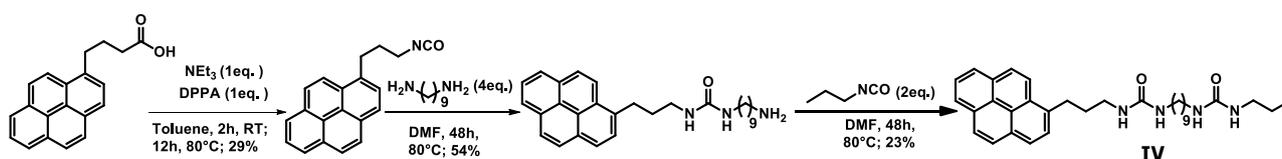
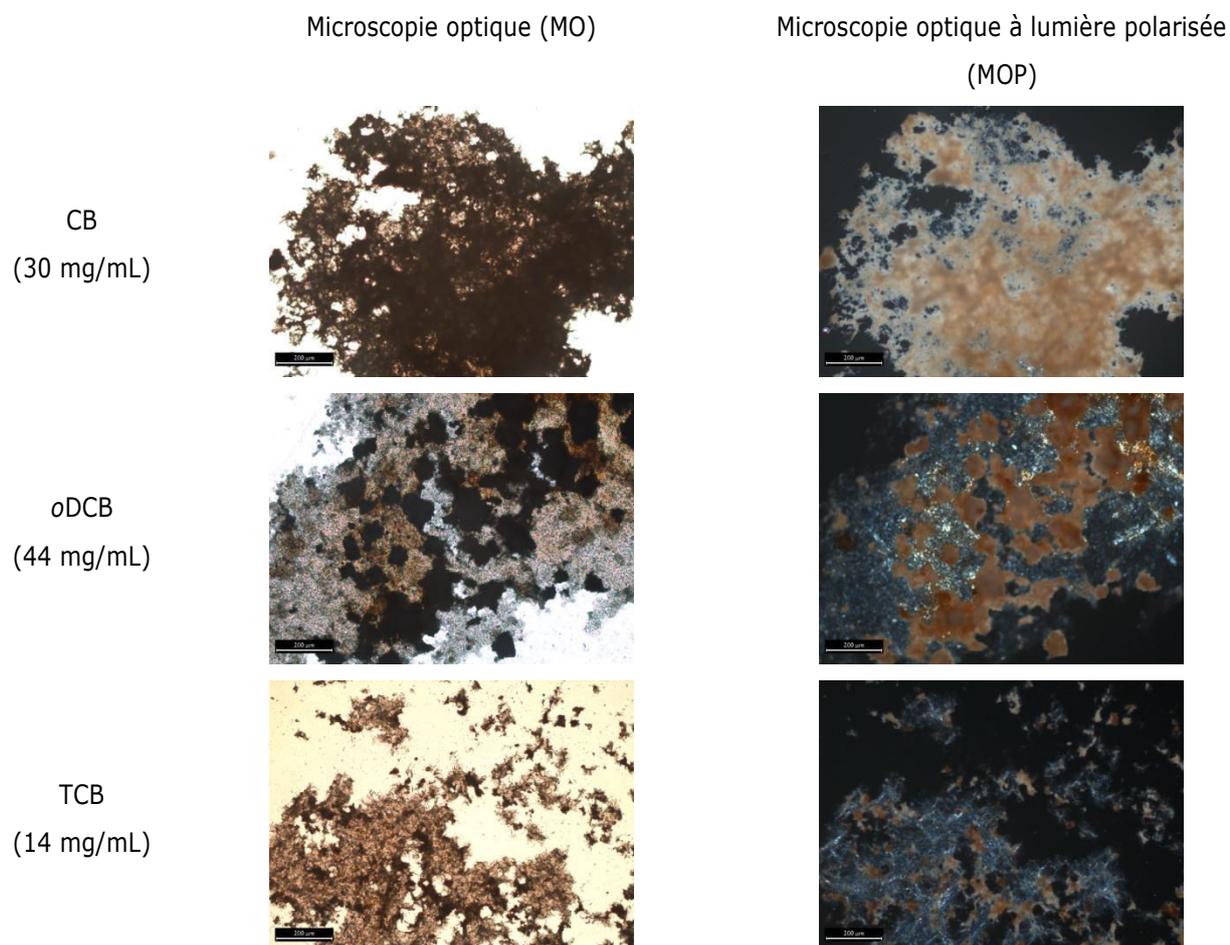


Figure 79. Synthèse du composé bis(urée)monopyrényle **IV**.

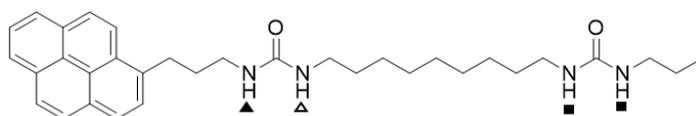
Ce composé **IV** s'avère beaucoup plus soluble que le composé symétrique **III**. En effet, avec les mêmes solvants testés, des gels n'ont été obtenus que pour les 3 solvants halogénés aromatiques, avec des concentrations critiques de gélification assez élevées : 30 mg/mL pour le chlorobenzène (CB), 44 mg/mL pour l'*o*-dichlorobenzène (*o*DCB), 14 mg/mL pour le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB).

Les morphologies des xérogels obtenus dans ces solvants sont présentées dans le Tableau 11. La microscopie optique à lumière polarisée montre que ces matériaux présentent une certaine anisotropie.

Tableau 11. Images de microscopie optique (à gauche) et optique à lumière polarisée (à droite) de xérogels à base de **IV** en fonction du solvant de la préparation (les gels correspondants ont été préparés à une concentration $C = CCG$, un morceau de gel déposé sur une lame de verre).



L'évolution des spectres RMN- ^1H du composé **IV** en fonction de la température a été suivie dans le DMSO- D_6 et l'oDCB- D_4 (Figure 80). Un blindage pour les signaux des protons NH a été observé avec l'augmentation de la température dans le DMSO- D_6 (dans la région de 5,4 - 6 ppm) et l'oDCB- D_4 (dans la région de 4,2 - 6 ppm), reflétant, comme dans le cas du composé symétrique **III**, la diminution des phénomènes d'agrégation à haute température.



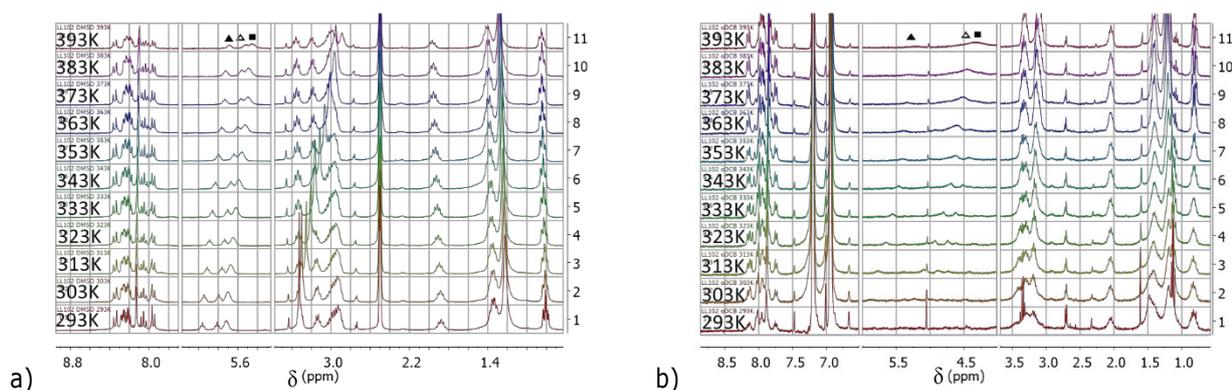


Figure 80. Variation des spectres RMN-¹H du composé **IV** en fonction de la température dans : a) le DMSO-D₆, b) l'oDCB-D₄ (C = 8 mg/mL).

3.2.3. Etude de l'influence de la température sur l'agrégation du composé IV

Afin de comparer les comportements de **III** et de **IV** dans les mêmes conditions, nous avons tout d'abord étudié les spectres d'absorption et d'émission du composé **IV** à la concentration (10^{-5} M) pour laquelle un phénomène inattendu d'augmentation de l'émission de type excimère a été observé pour le composé **III**. Cependant, nous n'avons pu observer pour **IV**, l'émission type excimère à cette concentration (Figure 81). Ce résultat est attribué à la plus grande solubilité du composé dissymétrique **IV**, qui présente donc une plus faible propension à s'agréger. La concentration requise pour observer une éventuelle évolution du spectre d'émission du composé **IV** est plus élevée que pour **III**.

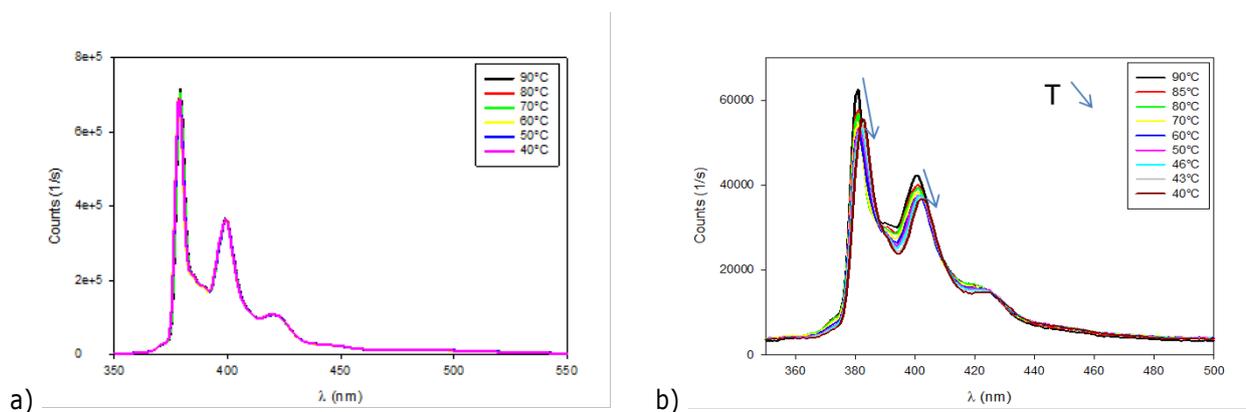


Figure 81. Spectres de fluorescence du composé **IV** dans a) le DMSO, b) l'oDCB (C = 10^{-5} M).

Pour favoriser l'agrégation, nous avons donc augmenté la concentration en composé **IV** jusqu'à l'observation d'une émission de type excimère (10^{-3} M), puis avons étudié l'évolution de sa luminescence en fonction de la température (Figure 82).

Contrairement au cas du composé **III**, l'émission de type excimère de **IV** augmente lorsque la température diminue, comme le plus souvent observé avec d'autres systèmes. Ce résultat est important, car il suggère que l'évolution observée dans le cas du composé **III** résulte de la formation d'un excimère intramoléculaire à plus haute température. Ce comportement original pourrait résulter d'une désolvatation de la molécule à plus haute température, qui aurait pour conséquence un repli sur elle-même. Ce repli est vraisemblablement favorisé par des interactions intramoléculaires de type π - π mais aussi par des liaisons hydrogène entre les deux motifs urée.[281]

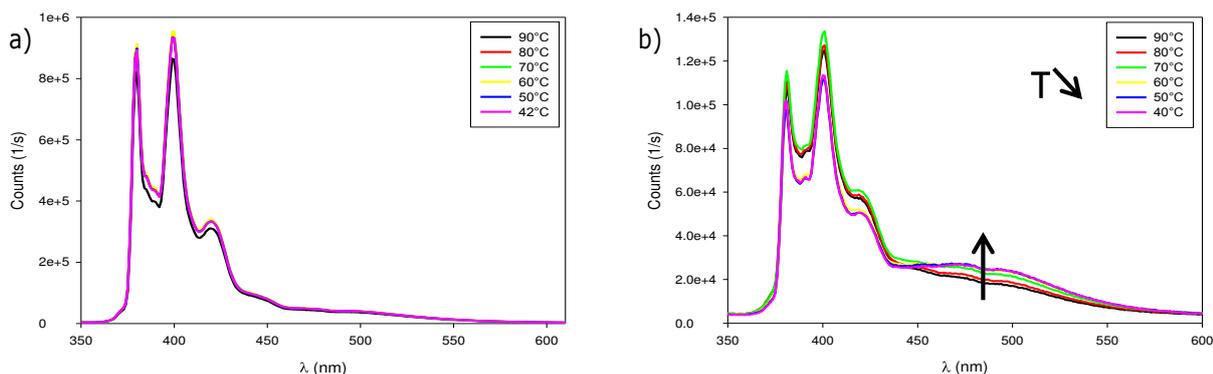


Figure 82. Spectres de fluorescence du composé **IV** dans a) le DMSO, b) l'oDCB ($c = 10^{-3}$ M).

3.3. Système de symétrie C_3

En 1997, Meijer et coll. ont décrit une famille de composés de symétrie C_3 comportant un cœur central benzénique substitué en positions 1, 3 et 5 par des unités 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine (Schéma 25).[285] Les trois unités bipyridine sont auto-rigidifiées par liaisons hydrogène intramoléculaires et légèrement inclinées par rapport à la partie centrale, en raison du fort encombrement stérique autour du noyau trimésique. Par interactions $\pi-\pi$, ces molécules en forme d'hélice (« *propeller* » en anglais) tendent à former des empilements dont la forme peut être qualifiée d'hélicoïdale. (Schéma 26) Cette famille de composés a notamment permis l'obtention de cristaux liquides discotiques, dont les propriétés peuvent être modulées en contrôlant la longueur des chaînes alkyles.[286] Des agrégats chiraux d'hélicité contrôlée ont également pu être obtenus en introduisant des centres asymétriques de configuration déterminée dans les groupements R.[236, 287-293]

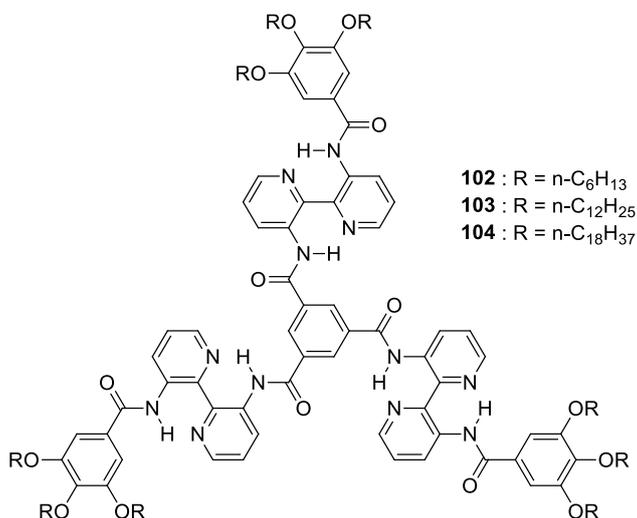


Schéma 25. Structure des composés **102-104** présentant plateforme centrale développée par Meijer et coll.[285]

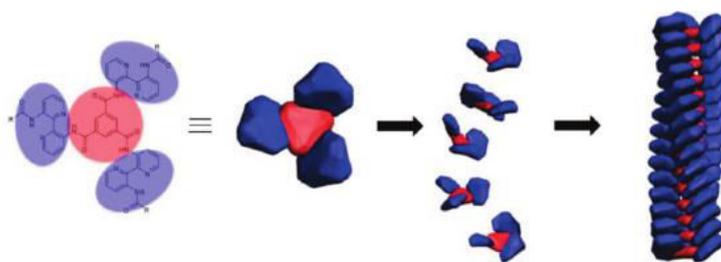


Schéma 26. Représentation de l'auto-assemblage des composés de symétrie C_3 . [46]

Jusqu'à très récemment, cette famille de composés de symétrie C_3 n'avait jamais été fonctionnalisée par des groupements électro- ou photoactifs. Cette plateforme permet pourtant de préorganiser jusqu'à trois unités fonctionnelles au sein d'agrégats potentiellement chiraux. Dans ce contexte, le groupe de N. Avarvari a proposé la fonctionnalisation de ce cœur par trois unités tétrathiafulvalène (TTF), brique moléculaire bien connue comme précurseur de matériaux conducteurs. [294] Parmi les différents produits synthétisés, le composé **105** a permis l'obtention de gels de divers solvants à des concentrations critiques relativement basses. [44] De plus, les auteurs ont pu démontrer le caractère conducteur des xérogels correspondants après oxydation par des vapeurs d'iode, comme l'atteste l'image obtenue par AFM conducteur présentée en Figure 83.

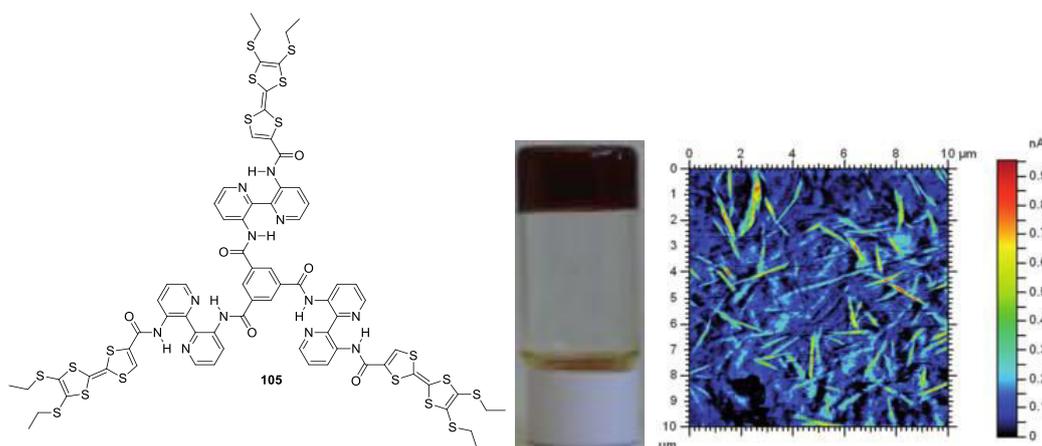


Figure 83. A gauche : structure du composé **105** ; au centre : gel de composé **105** (7 mg/mL) dans le 1,2-dichlorobenzène ; à droite : xérogel de composé **105** dopé par des vapeurs d'iode observé à l'aide d'un AFM-conducteur. [44]

Dans le cas des dérivés du TTF, la stratégie consistant à introduire des chaînes chirales à la périphérie du cœur fonctionnel s'est encore avérée pertinente pour la préparation d'agrégats chiraux d'hélicité contrôlée (Figure 24). [45, 46] En outre, et de manière singulière, les fibres formées à partir du mélange racémique de (S,S,S,S,S)-**106** / (R,R,R,R,R)-**106** présentent des tronçons d'hélicité P et d'autres, d'hélicité M comme le montre l'image MEB présentée ci-après (Figure 84).

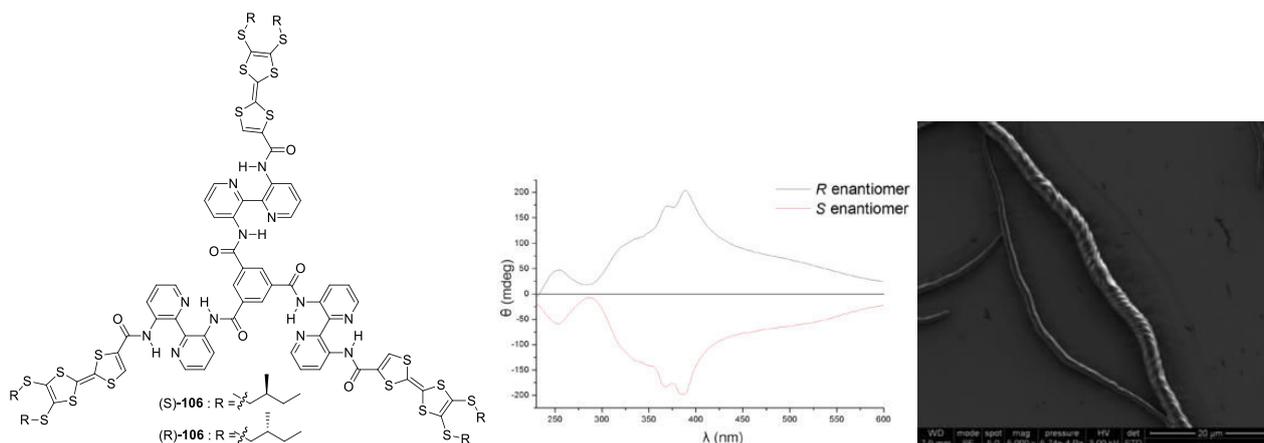


Figure 84. A gauche : structures des composés **106** ; au centre : spectres CD des deux énantiomères considérés dans le dioxane ; à droite : micrographe MEB des fibres hélicoïdales formées à partir du mélange racémique.[46]

Ainsi, compte tenu du potentiel peu exploité de cette plateforme et du fait, qu'à notre connaissance, elle n'ait encore jamais été fonctionnalisée par des unités fluorescentes, nous proposons dans le cadre de ce chapitre consacré aux gélifiants de bas poids moléculaire à base de pyrène la préparation et l'étude du composé **V** intégrant trois motifs pyrényles. Le pyrène disposant de propriétés luminescentes particulières (cf § III.1.3) et d'un caractère donneur assez prononcé, nous nous attacherons à exploiter ses propriétés au sein des gels correspondants et de matériaux type donneur-accepteur obtenus en présence d'accepteurs variés.

3.3.1. Synthèse et études du gélifiant de symétrie C_3

Pour de possibles applications dans le domaine de la nanophotonique, nous proposons dans le cadre du projet PHOTOGEL, une famille de composés de symétrie C_3 fonctionnalisés par le pyrène comme fluorophore. Le cœur de symétrie C_3 , constitué par un noyau benzénique substitué sur les positions 1,3,5 par des groupes 3,3'-diamido-2,2'-bipyridine, comme présenté dans le paragraphe précédent, a une structure et des fonctionnalités adaptées pour s'auto-assembler et conduire à des gels.[44, 293] La synthèse de ce composé luminescent tris(pyrène) (**V**) est représentée dans la Figure 85.

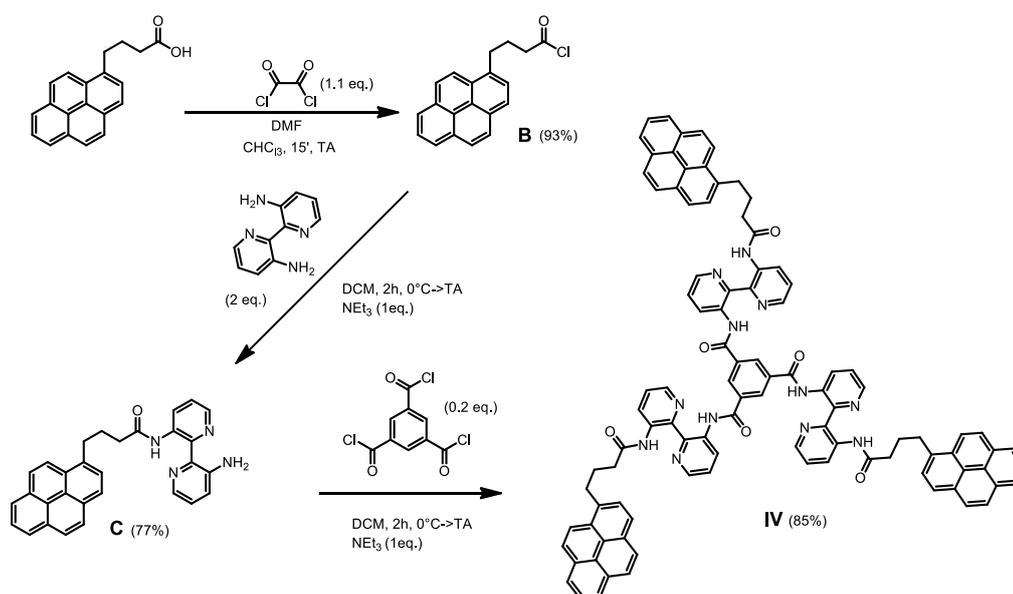


Figure 85. Synthèse du composé **V**.

La synthèse du composé **V** est réalisée en trois étapes. Tout d'abord, l'acide 1-pyrènebutyrique est converti en chlorure d'acide à l'aide du chlorure d'oxalyle et d'une quantité catalytique de DMF. Une réaction d'addition-élimination avec la 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine permet ensuite l'obtention du composé **C** avec un rendement de 77%. Cette amine, qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice, est alors mise en présence d'un défaut de chlorure d'acide. Le mélange réactionnel est agité à 0 °C pendant deux heures, puis à température ambiante pendant une nuit. Le précipité est filtré, rincé avec du dichlorométhane, du pentane puis est séché sous vide pour obtenir un solide blanc (composé **V**).

Une fois ce composé synthétisé, ses propriétés gélifiantes ont été évaluées dans divers solvants. Comme le montre dans le Tableau 12, des gels opaques et robustes de **V** ont été obtenus dans la tétraline et différents solvants chlorés de haut point d'ébullition (Figure 86). Notons que la concentration critique de gélification (CCG) obtenue dans 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($C_2H_2Cl_4$) est relativement élevée (65 mg/mL soit $4,26 \cdot 10^{-2}$ M) et que la qualité optique du gel obtenu dans ce solvant évolue avec le temps. Nous avons effectivement observé que la solution de **V** dans $C_2H_2Cl_4$ (8 mg/mL) reste à l'état de solution limpide après le retour à température ambiante (TA). Cependant, cette solution devient un gel après quelques semaines de repos, ce qui témoigne d'un mécanisme assez lent du processus de gélification.

Tableau 12. Tests de solubilité et de formation du gel pour le composé **V** : - P représente précipité, I pour insoluble à des températures élevées, G pour le gel. Dans le cas des gels G (x), x correspond à la valeur CCG en mg.mL⁻¹, qui est la quantité de gélifiant minimale requise pour la formation du gel à 20 °C par mL de solvant.

Solvants	Résultats	bp (°C)	Constante diélectrique[283]	Moment dipolaire (D)[283]
Chloroforme	I	61	4.807	1.04
Tétrahydrofurane	I	66	7.52	1.75
Acétonitrile	I	82	36.64	3.92
1,4-Dioxane	I	101	2.219	0
Toluène	I	111	2.38	0.375
Chlorobenzène (CB)	G (12)	134	5.69	1.69
<i>p</i> -Xylène	I	138	2.273	0
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	G (65)	146	8.5	1.32
N,N-Diméthylformamide	I	153	38.25	3.82
1,2-Dichlorobenzène (oDCB)	G (8)	179	10.12	2.5
Diméthylsulfoxyde	I	189	47.24	3.96
Octan-1-ol	P	195	11.3	1.72
Tétraline	G (36)	208	2.77	0
1,2,4-Trichlorobenzène (TCB)	G (29)	214	2.24	1.26
Hexadécane	I	287	2.046	0

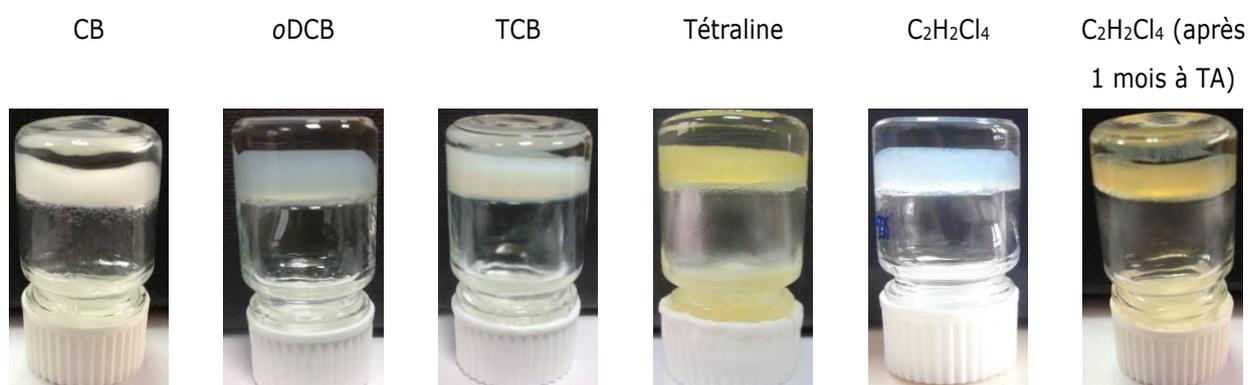
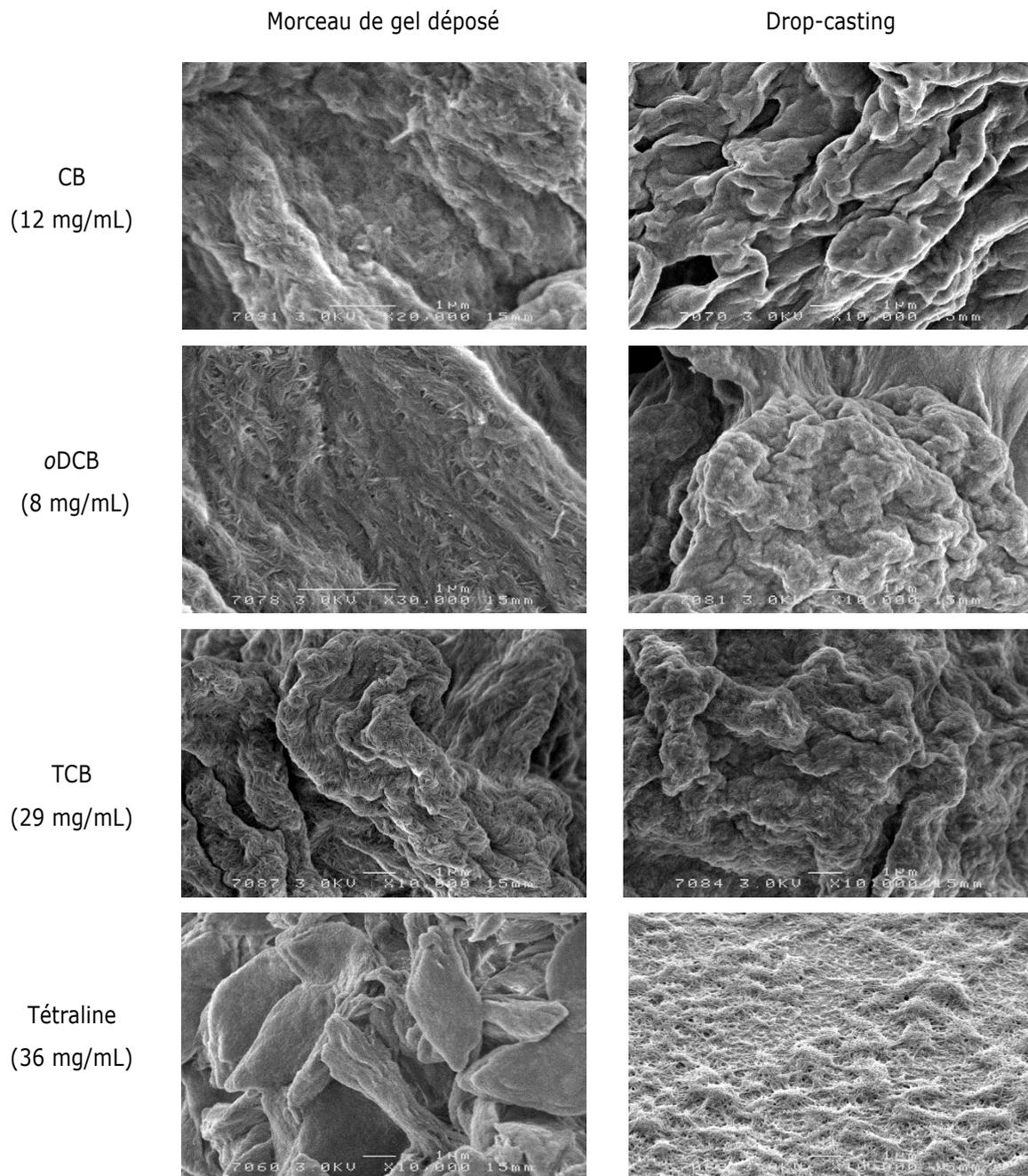


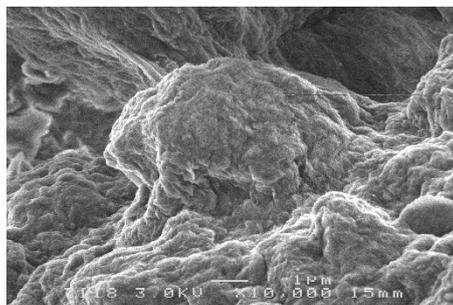
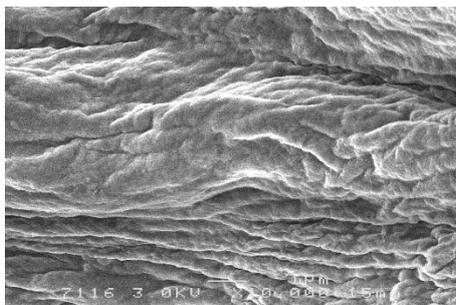
Figure 86. Organogels obtenus à partir de **V** dans différents solvants permettant la gélification.

Les morphologies des xérogels correspondants sont montrées dans le Tableau 13. Les concentrations critiques de gélification du composé **V** étant assez élevées, les micrographes MEB obtenus correspondent à des fagots de nanofibres. Afin d'observer des fibres individuelles, nous avons préparé les échantillons à une concentration $C = C_{GC}/100$. Malgré ces concentrations extrêmement faibles, les fibres observées demeurent agglomérées dans ces échantillons. Nous avons également tenté l'enregistrement des micrographes MET pour ces échantillons mais les solvants utilisés ont systématiquement dissous le film plastique de la grille-substrat. Les fibres ne sont donc pas toujours discernables mais lorsqu'elles le sont (*e.g.* gel préparé dans la tétraline et déposé par *drop-casting*), on constate que leur diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Tableau 13. Images MEB de xérogels de **V** en fonction du solvant de la préparation et de la méthode de dépôt (ces gels ont été préparés à une concentration $C = C_{GC}$, la barre d'échelle représente $1\mu\text{m}$)



C₂H₂Cl₄
(65 mg/mL)



3.3.2. Organogels obtenus par mélange des deux gélifiants (**III** et **V**).

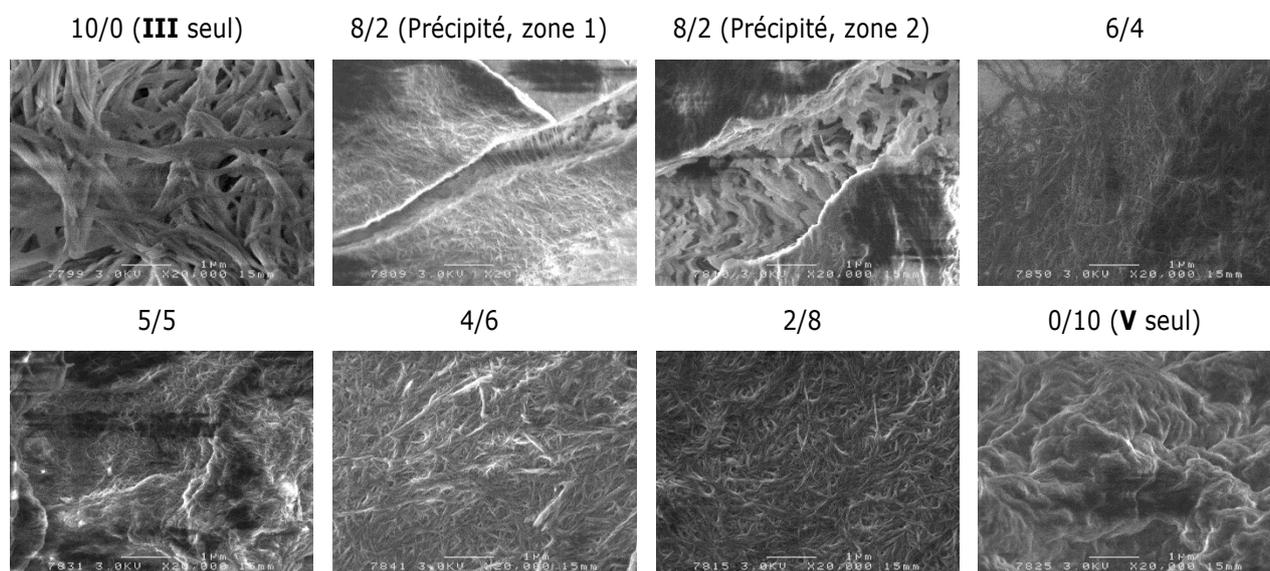
L'interaction entre deux unités pyrène étant vraisemblablement une des forces motrices du processus de gélification dans le cas des composés **III** (symétrie C₂) et **V** (symétrie C₃), nous avons considéré la possibilité de mélanger ces deux gélifiants afin d'obtenir de nouveaux matériaux luminescents. Nous avons ainsi préparé une série d'échantillons où la somme des concentrations [**III**] + [**V**] est maintenue égale à 6×10⁻⁶ M. A ce stade, notons que cette concentration est inférieure aux concentrations critiques de gélification des deux composés lorsqu'ils sont seuls. (CCG_{III} = 14.10⁻⁶ M, CCG_V = 7.10⁻⁶ M). A la lecture du Tableau 14, on remarque en effet qu'à cette concentration, aucun des deux gélifiants n'est capable de former la phase gel. Néanmoins, des gels sont obtenus pour des rapports [**III**] / [**V**] valant 6/4, 5/5, 4/6 et 2/8. Ce dernier est d'ailleurs beaucoup plus robuste que les autres. Des gels obtenus utilisant deux gélifiants ont déjà été observés par différentes équipes,[48, 51, 295, 296] mais jamais par mélange de deux gélifiants dérivés du pyrène.

Après évaporation du solvant, les échantillons xérogels ont été étudiés à l'aide d'un microscope MEB (Tableau 15). Les fibres formées à partir du composé **III** seul ont un diamètre voisin de 200 μm et sont beaucoup plus grosses que celles observées pour le composé **V** seul, qui ont une section de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus, cette étude montre une homogénéité de morphologie sur la surface des échantillons, excepté pour l'échantillon obtenu avec le rapport [**III**] / [**V**] égal à 8/2, pour lequel deux morphologies différentes ont été observées et présentées dans le Tableau 15 (zones 1 et 2). Pour ce ratio, l'état gel n'est pas atteint ; l'échantillon a donc été préparé par dépôt de la suspension correspondante. Ainsi, deux sortes d'auto-assemblages sont observées séparément sur le substrat : ils semblent correspondre aux structures repérées pour le gélifiant **III** seul (fibres de diamètres voisins de 200 nm) et par ailleurs, au gélifiant **V**, seul lui-aussi (diamètres de quelques dizaines de nanomètres). Pour les autres échantillons obtenus par dépôt de gel, un seul type de fibres est observé, avec des diamètres proches de 100 nm. Ceci suggère une co-gélification des deux composés **III** et **V** car 1) des structures différentes de celles observées pour les gélifiants seuls ont été visualisées et 2) des gels ont été obtenus à des concentrations inférieures aux CCG de chacun des gélifiants. Shinkai et coll. ont décrit un comportement similaire avec des gélifiants dérivés de carbohydate.[50]

Tableau 14. Tests de gélification de systèmes à deux composés de symétrie C₂ (**III**) et C₃ (**V**) à différents rapports molaires dans le 1,2-dichlorobenzène (oDCB, 1 mL) ; TA = 22°C

Ratio	10/0	8/2	6/4	5/5	4/6	2/8	0/10
III	6.10 ⁻⁶ M 4,4 mg/mL	4,8.10 ⁻⁶ M 3,5 mg/mL	3,6.10 ⁻⁶ M 2,6 mg/mL	3.10 ⁻⁶ M 2,2 mg/mL	2,4.10 ⁻⁶ M 1,7 mg/mL	1,2.10 ⁻⁶ M 0,9 mg/mL	0
V	0	1,2.10 ⁻⁶ M 1,8 mg/mL	2,4.10 ⁻⁶ M 3,7 mg/mL	3.10 ⁻⁶ M 4,6 mg/mL	3,6.10 ⁻⁶ M 5,5 mg/mL	4,8.10 ⁻⁶ M 7,3 mg/mL	6.10 ⁻⁶ M 9,2 mg/mL
Photographies des gels							

Tableau 15. Images de MEB obtenues après évaporation de l'oDCB pour différents rapports molaires [**III**] / [**V**] (barre d'échelle = 1 µm)



3.3.3. Organogels formés par interaction Donneur-Accepteur

a) Etudes de la robustesse des organogels obtenus par interactions D-A et de la morphologie des xérogels correspondants

Le composé **V** comportant des motifs pyrène électrodonneurs, l'introduction de molécules électroacceptrices a été envisagée afin de moduler les propriétés spectroscopiques et morphologiques des matériaux obtenus avec **V** (Schéma 27). Le gélifiant **V** présente une CCG relativement élevée dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (65 mg.mL⁻¹). Ce solvant a donc été sélectionné afin de pouvoir mener les études spectroscopiques (RMN, absorption UV-visible, luminescence) en évitant des problèmes de solubilité. Des mélanges de composé **V** (8 mg.mL⁻¹ dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane) et de divers dopants ont donc été préparés. Parmi les dopants testés, on trouve le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), le 2,3,5,6-

tétrafluorotétracyanoquinodiméthane (TCNQ-F₄), un dérivé de la trinitrofluorénone (TNB), un dérivé de naphthalène diimide (NDI), le 1,4-dicyanobenzène (*p*-DCNB), un dérivé de pérylène diimide (PDI), le diméthylviologène (DMV), le {[4-(cyanoimino)cyclohexa-2,5-dièn-1-ylidène]amino}carbonitrile (CCAC), l'acide picrique (AP), le fullerène C₆₀ et le tétrathiafulvalène (TTF) (Schéma 27).

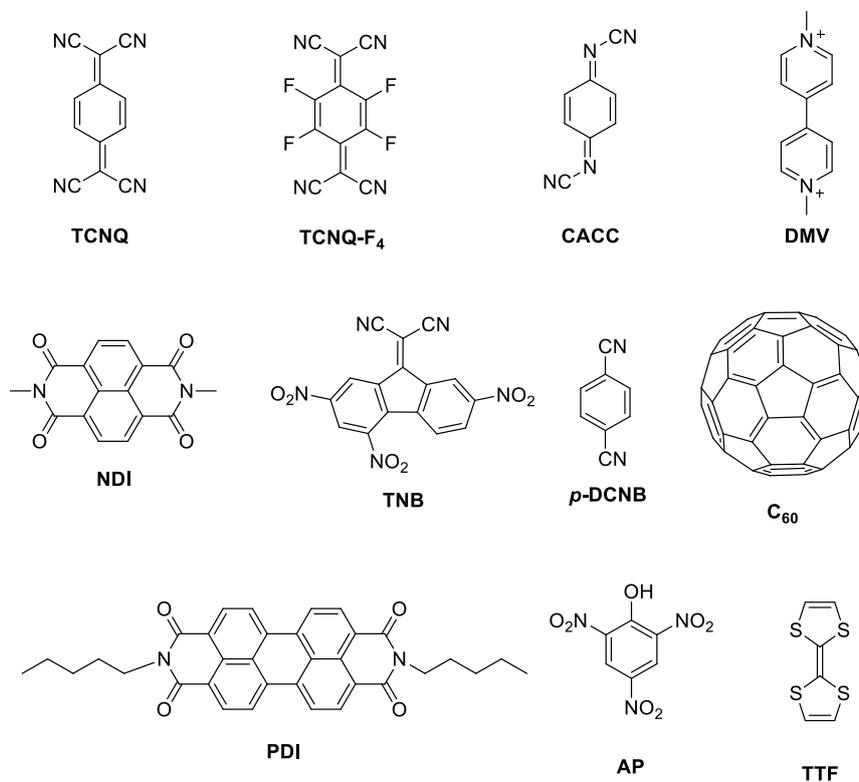


Schéma 27. Structures des différents dopants testés.

De façon remarquable, des gels robustes thermoréversibles ont été obtenus à des concentrations beaucoup plus faibles que la CCG du composé **V** seul ($CCG_V = 65 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), en ajoutant une quantité déterminée de TNB, NDI, TCNQ ou TCNQ-F₄ (Figure 87). Les essais menés avec d'autres composés conjugués tels le TTF, le C₆₀, l'acide picrique ou le DMV n'ont quant à eux pas permis l'obtention de gels à cette concentration.

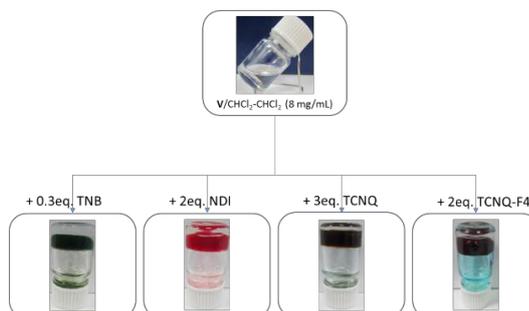


Figure 87. Gels « donneur-accepteur » obtenus en ajoutant la quantité minimale de composé accepteur nécessaire à l'obtention d'un gel (Solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane - [**V**] = 8 mg/mL).

Les premiers tests de gélification ont été menés en présence de trois équivalents d'agents dopants. Aussi, nous sommes nous attachés par la suite à déterminer la quantité minimale d'accepteur nécessaire à l'obtention de gels. Comme indiqué en Figure 87, le nombre d'équivalents nécessaires n'est pas toujours égal à trois. Par exemple, seulement 0,3 équivalent d'accepteur TNB est nécessaire, alors que trois équivalents de TCNQ doivent

être ajoutés pour obtenir un gel D-A. Dans le but de comprendre ces différences, les pouvoirs oxydants de ces accepteurs ont été étudiés par voltammétrie cyclique dans le même solvant. Si l'on classe ces composés par pouvoir oxydant croissant, on obtient la séquence suivante : NDI < TNB < TCNQ < TCNQ-F4. Ce résultat n'explique donc pas à lui seul la plus faible quantité de TNB nécessaire au processus de gélification. D'autres considérations doivent donc être également prises en compte, comme l'extension spatiale du nuage d'électrons π de chacune de ces molécules ; ici, le TNB est l'accepteur qui dispose de la plus grande surface π -conjuguée et donc, le plus susceptible d'interagir avec les unités pyrène de **V**.

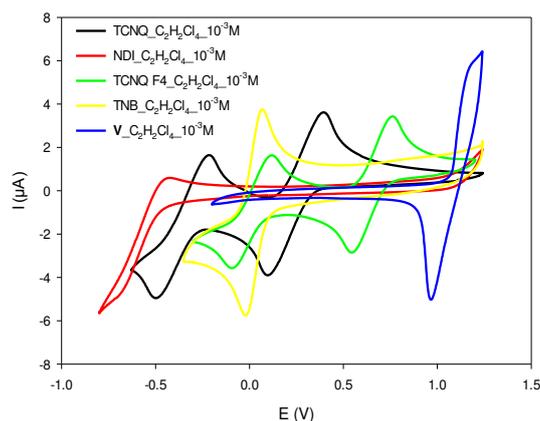


Figure 88. Voltammogrammes cycliques de **V** et des différents accepteurs- π ($C = 10^{-3}M$, Bu_4NPF_6 (0.1 M), Electrode de travail : Pt, Electrode de référence : $AgNO_3/Ag$; 100 mV/s).

Afin de savoir s'il existait une quantité d'accepteur optimale pour l'obtention de gels robustes, une étude de l'évolution de la température de transition gel-sol ($T_{gel-sol}$) de ces composites donneur-accepteur a été menée par la méthode de la chute de bille, en fonction de la quantité introduite de chacun des quatre accepteurs (Figure 89). On rappelle que **V** seul ne forme pas de gel à cette concentration dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($CCG(V) = 65mg/mL$).

Cette étude montre qu'une température-seuil est atteinte dans le cas des deux accepteurs les plus forts (le TCNQ et le TCNQ-F₄) avec des plateaux à respectivement 60°C et 88°C pour environ trois à quatre équivalents d'accepteur introduits. Ces stœchiométries sont donc en adéquation avec la formation d'auto-assemblages associant trois unités acceptrices pour une de gélifiant ; ce dernier étant porteur de trois motifs donneurs pyrényles, ceci suggère une alternance ...-D-A-D-A... dans les fibres formées.

Dans le cas du TNB et du NDI, un comportement différent est observé avec une augmentation de la température de transition $T_{gel-sol}$ qui n'atteint pas de palier dans le domaine de concentrations considéré. Cette étude n'a pas été menée à des concentrations plus élevées puisque ces accepteurs précipitaient très clairement dans le milieu. Grâce à ces mesures, nous avons montré que les températures de transition gel-sol de ces gels D-A dépendaient fortement de la quantité d'accepteur présente dans le milieu. Par exemple, l'addition de 2,7 équivalents de TNB au gel contenant initialement 0,3 équivalent de cet accepteur entraîne une augmentation de la température $T_{gel-sol}$ d'environ 55°C. On peut également noter dans ce dernier cas, des $T_{gel-sol}$ remarquablement élevées malgré l'introduction de plus faibles quantités en accepteur, traduisant la bonne stabilité du gel dès 0,3 équivalent d'accepteur introduit.

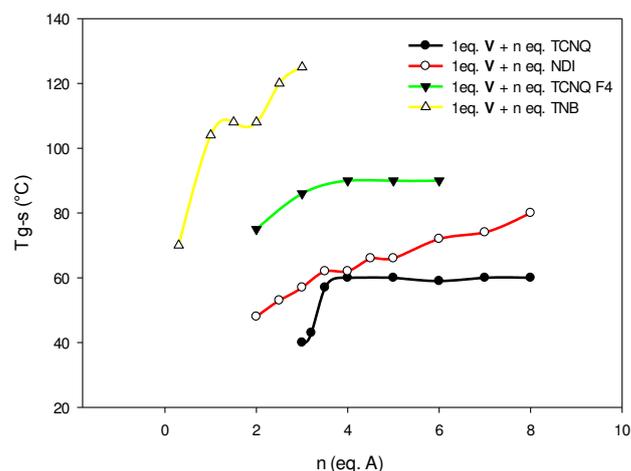


Figure 89. Evolution des températures de transition gel-sol en fonction de la quantité d'accepteur introduite (Solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane - [**V**] = 8 mg/mL).

Les xérogels obtenus après évaporation du 1,1,2,2-tétrachloroéthane ont été observés par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) et MEB (Tableau 16). Les images MOP montrent des morphologies très différentes selon l'accepteur introduit. En particulier, avec le NDI, l'image MOP évoque une structuration de type cristal liquide, que n'a cependant pas confirmé l'étude par DSC de ce xérogel.

Les résultats de MEB montrent des fibres plus grosses et plus longues par rapport à celles obtenues avec le composé **V** seul, à la même concentration.

Tableau 16. Images de MOP (1^{ère} ligne, optique x40, transmission, barre d'échelle = 50 μ m) et de MEB (2^{ème} ligne, barre d'échelle = 1 μ m) des xérogels de complexes D-A à base du composé **V** (concentration minimum en accepteurs pour obtenir un gel, [**V**] = 8 mg/mL)

1eq. V + 0.3eq. TNB	1eq. V + 2eq. NDI	1eq. V + 3eq. TCNQ	1eq. V + 2eq. TCNQ-F4

Les phénomènes d'agrégation de ces gels hybrides ont été étudiés systématiquement par spectroscopies RMN-¹H, UV-Vis et de fluorescence et ce, en fonction de la température.

b) Etudes de spectroscopiques

b.1. Evolution des spectres d'absorption UV-Vis et de fluorescence du composé V

Afin d'étudier les processus d'agrégation du composé **V**, en présence ou non de composés accepteurs, les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence sont des outils tout indiqués car les gels changent de couleur selon l'accepteur utilisé et la luminescence de ces matériaux sera vraisemblablement modulée en leur présence. Les quantités d'accepteur nécessaires au processus de gélification ont été déterminées ci-dessus pour une concentration massique $[V]_m$ égale à 8 mg.mL^{-1} dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane. Aussi nous a-t-il semblé pertinent de mener les études spectroscopiques dans ces conditions. Ceci peut clairement être un obstacle à la caractérisation des matériaux par spectroscopie UV-visible (très forte absorbance pour $\lambda < 450 \text{ nm}$) mais garantit l'étude de l'état gel en présence d'accepteurs à température ambiante. Pour évaluer les contributions des différentes unités luminescentes, *i.e.* le pyrène et la bipyridine, le composé **VI** (synthétisé par Caroline Melan) a servi de référence dans cette étude.

La comparaison des spectres d'absorption UV-visible du pyrène et des composés **V** et **VI** à des concentrations telles que $[V] = [VI] = [\text{Pyrène}]/3$ montre que le composé **V** est dans une forme agrégée pour une concentration égale à $5,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit 8 mg.mL^{-1} ; on observe en effet une absorption comprise entre 450 et 800 nm, qu'on ne retrouve pas pour les autres composés (Figure 90).

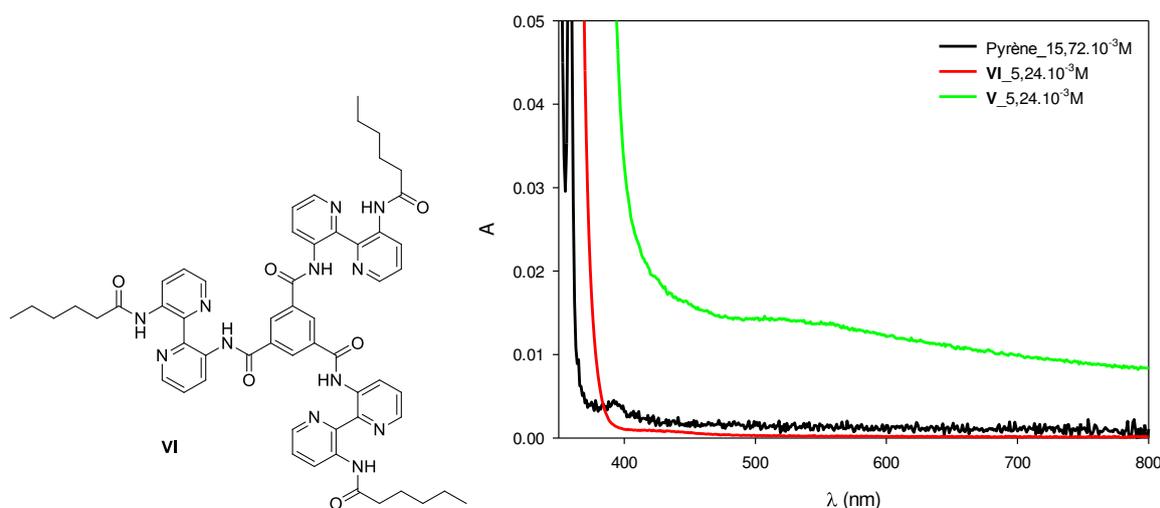


Figure 90. Structure du composé de référence **VI** et spectres d'absorption UV-visible de **V** ($5,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), **VI** ($5,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et du pyrène ($C = 3 \times 5,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), solvant 1,1,2,2-tétrachloroéthane, $l = 0,1 \text{ mm}$.

S'agissant des propriétés luminescentes des dérivés du pyrène, Loewenthal *et al.* ont montré que l'intensité de l'émission type « excimère » est plus importante quand la longueur d'onde d'excitation est voisine de 344 nm.[297] C'est pourquoi nous avons utilisé cette longueur d'onde d'excitation dans un premier temps. Les spectres d'émission enregistrés montrent une large bande d'émission centrée à 515 nm quelle que soit la température du milieu. L'intensité de cette bande diminue avec la température (Figure 91, à gauche) sans apparition des bandes d'émission type monomère. Afin d'identifier la ou les unités émettrices, les spectres d'excitation ont été enregistrés dans les mêmes conditions pour une longueur d'onde d'émission de 515 nm (Figure 91, à droite). Ces mesures montrent que l'émission observée est associée notamment à une absorption

centrée sur 405 nm, longueurs d'onde où le pyrène et le composé **VI** seuls absorbent peu mais aussi à des absorptions à des longueurs d'onde plus faibles où les deux composés absorbent.

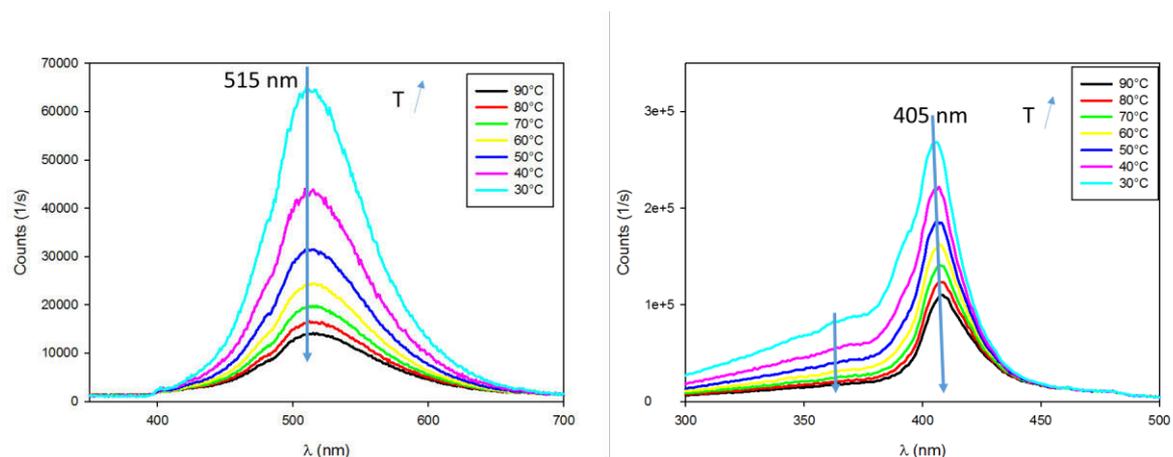


Figure 91. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission (à gauche, $\lambda_{exc} = 344$ nm), et d'excitation (à droite, $\lambda_{em} = 515$ nm) du composé **V** dans 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($[V] = 8$ mg/mL, soit $5,24 \cdot 10^{-3}$ M).

En excitant le composé **V** à une longueur d'onde $\lambda_{exc} = 405$ nm, deux émissions sont observées, l'une centrée sur 450 nm et l'autre sur 515 nm (Figure 92, à gauche). Les spectres d'émission du pyrène ($[pyrène] = 3 \times 5,24 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) et du composé **VI**, ($[VI] = 5,24 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) excités à $\lambda_{exc} = 405$ nm suggèrent que la bande centrée sur 450 nm résulte de la formation d'excimères {Pyr-Pyr}*₂, et que celle centrée sur 515 nm provient de la relaxation radiative des motifs bipyridyles (Figure 92, à droite).

Le fait que seule l'émission du motif bipyridine soit observée pour une longueur d'onde d'excitation de 344 nm indique donc qu'un transfert d'énergie du pyrène vers la bipyridine est possible.

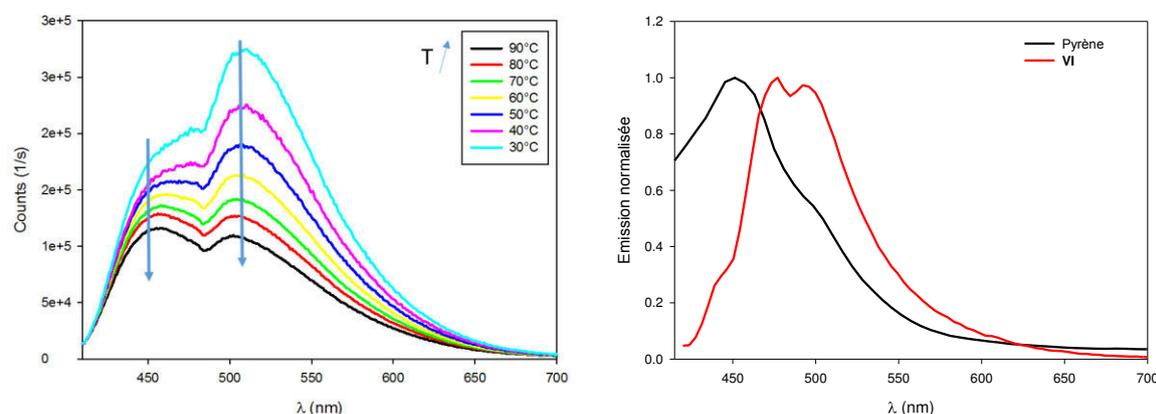


Figure 92. A gauche : Evolution du spectre d'émission du composé **V** en fonction de la température $[V] = 5,24 \cdot 10^{-3}$ M, $\lambda_{exc} = 405$ nm ; à droite : spectres d'émission, solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane, T.A., $\lambda_{exc} = 405$ nm $[pyrène] = 3 \times 5,24 \cdot 10^{-3}$ M, $[VI] = 5,24 \cdot 10^{-3}$ M.

b.2. Etudes du mélange V-TCNQ

b.2.1. Par spectroscopie RMN

Dans le cas du gel formé à partir de **V** et de TCNQ, un spectre de RMN⁻¹H bien résolu a été obtenu. Comme le montre la Figure 93, les signaux associés au composé **V** ne subissent que de faibles modifications de déplacement chimique. En ce qui concerne le signal des protons de l'accepteur, la situation est bien différente

puisque aucun signal n'apparaît aux alentours de 7,5 ppm en présence de **V** (8 mg.mL⁻¹), déplacement chimique de ces protons lorsque le TCNQ est seul en solution dans le tétrachloroéthane deutéré. Le TCNQ interagit donc bien avec le donneur **V**.

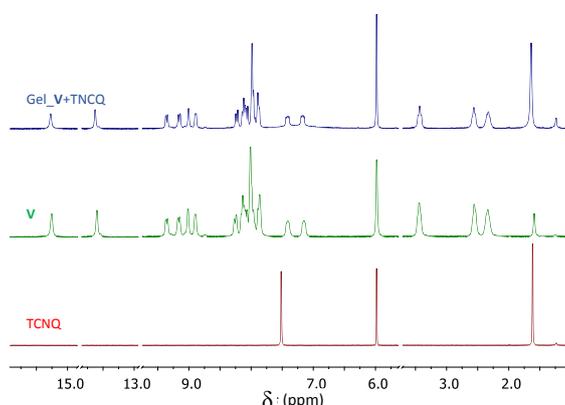


Figure 93. Spectres RMN-¹H du composé **V**, en vert ([**V**] = 8 mg/mL, soit $5,24 \cdot 10^{-3}$ M), du gel obtenu par ajout de TCNQ, en bleu, ([TCNQ] = $15,72 \cdot 10^{-3}$ M) et du TCNQ, en rouge ([TCNQ] = $15,72 \cdot 10^{-3}$ M).

Nous avons aussi suivi l'évolution du spectre RMN en fonction de la température pour le même gel (Figure 94). En chauffant l'échantillon, nous observons un blindage des deux types de protons NH (à 13,7 et 15,3 ppm à 303 K), associé à la rupture des liaisons hydrogène entre molécules de composé **V**, et un changement des intensités relatives des signaux observés entre 7,0 et 7,5 ppm. Un examen précis de cette région semble indiquer que le signal initialement très peu résolu du TCNQ (déformation de la ligne de base) évolue avec le chauffage en s'affinant et en subissant une augmentation de déplacement chimique.

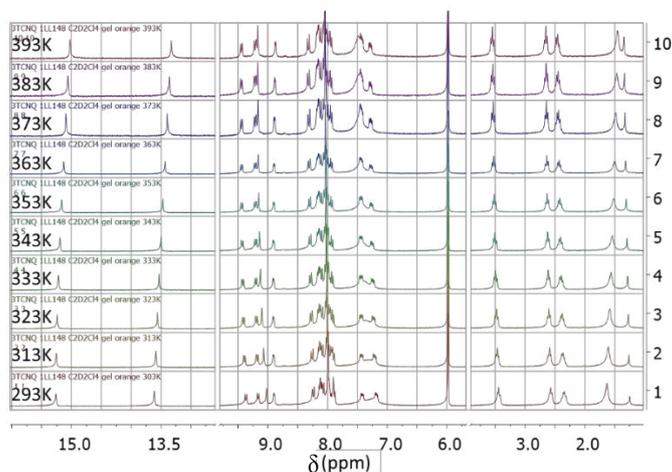


Figure 94. Evolution du spectre RMN-¹H du mélange **V**-TCNQ en fonction de la température ([**V**] = $5,24 \cdot 10^{-3}$ M = [TCNQ]/3).

b.2.2. Etude préliminaire d'un mélange de pyrène et TCNQ en solution

Le composé **V** dispose d'une structure élaborée et comporte deux unités lumineuses (pyrène, bipyridine). Aussi avons-nous fait le choix de réaliser tout d'abord une étude de référence impliquant le pyrène natif et le TCNQ. L'ensemble des mesures effectuées dans ce cadre n'est pas présentée ; seules celles jugées pertinentes pour la suite de la discussion sont présentées.

Comme le montre la Figure 95, une excitation de ces molécules à une longueur d'onde $\lambda_{exc} = 405$ nm provoque une émission à 450 nm pour le pyrène et à 490 nm pour le TCNQ.

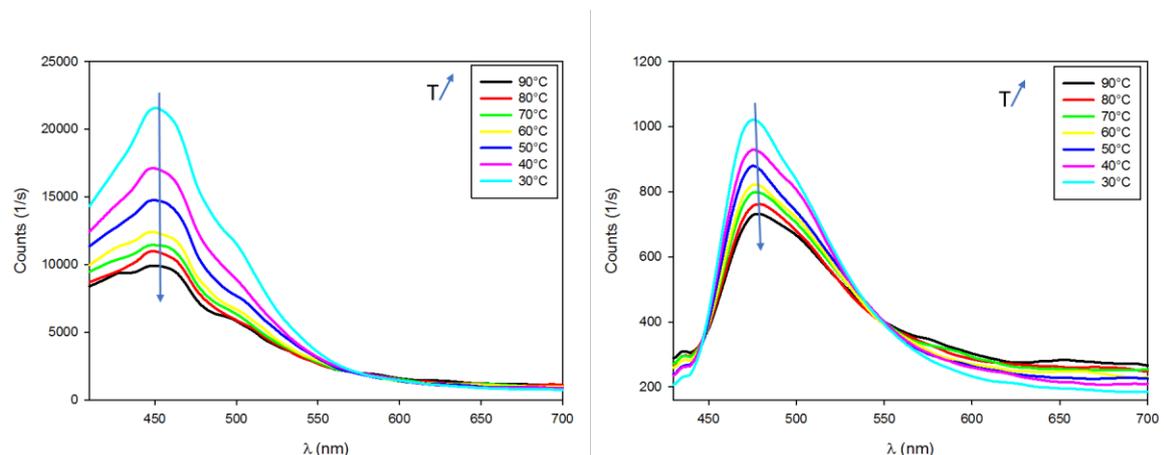


Figure 95. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 405$ nm) : à gauche, pyrène ($[pyrène] = 15,72 \cdot 10^{-3}M$) ; à droite, TCNQ, ($[TCNQ] = 15,72 \cdot 10^{-3}M$).

L'étude menée ensuite sur le mélange stœchiométrique (1/1) pyrène-TCNQ (excitation à 405 nm) conduit à des bandes d'émission centrées sur 500 nm et 570 nm, attribuées respectivement au TCNQ (cf Figure 95) et à une forme « exciplexe » {pyrène-TCNQ}*.

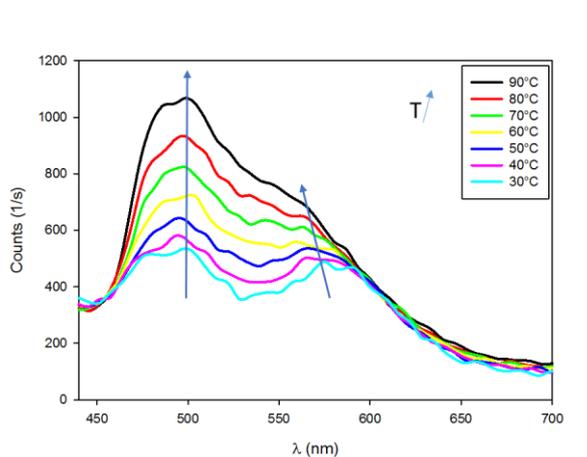


Figure 96. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission du mélange pyrène-TCNQ dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($[Pyrène] = [TCNQ] = 15,72 \cdot 10^{-3}M$, $\lambda_{exc} = 405$ nm).

b.2.2. Etudes du mélange V-TCNQ par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

Comme le montre la Figure 87, l'ajout de l'accepteur TCNQ mène à la formation d'un gel marron foncé dont la couleur ne correspond ni au gélifiant (incolore) ni au TCNQ (jaune). Nous avons donc souhaité étudier cette modification des propriétés d'absorption par spectroscopie UV-visible. Des bandes de transfert de charge

donneur-accepteur centrées sur 480 et 790 nm peuvent aisément être identifiées dans les spectres présentés en Figure 97. Par ailleurs, l'étude en fonction de la température montre clairement une diminution de l'intensité de ces bandes lors du chauffage. Cette observation est cohérente avec une interaction moindre entre composés donneur et accepteur à hautes températures, comme cela a été décrit dans le cas du dérivé de pyrène **16** en présence de l'accepteur TNF.[74] Enfin, on peut noter que l'augmentation de ces bandes de transfert de charge en fonction de la quantité de TCNQ ajoutée est continue, jusqu'à atteindre une valeur limite pour environ 10 équivalents de TCNQ, traduisant la saturation du système.

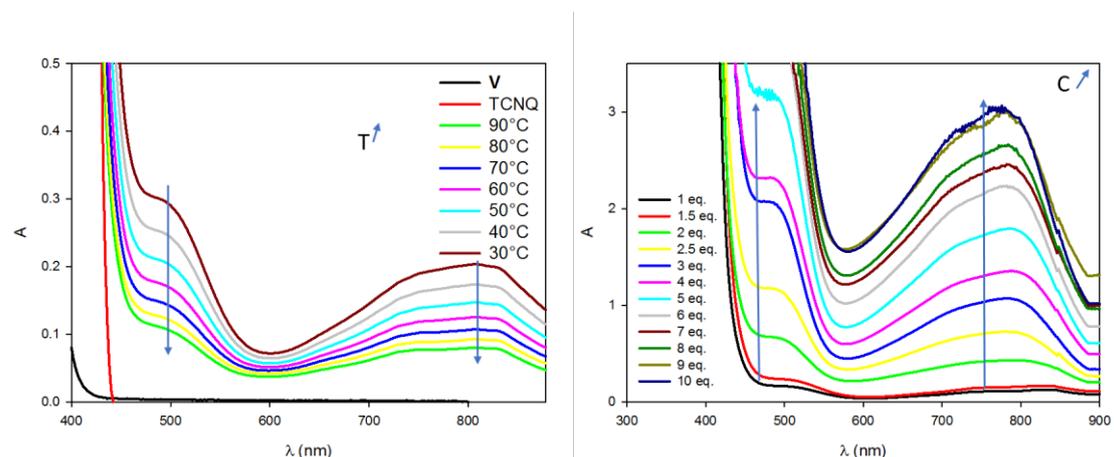


Figure 97. Gauche : Spectres d'absorption UV-Vis (1,1,2,2-tétrachloroéthane) du composé **V** (en noir) ($[V] = C = 5,24 \times 10^{-3} \text{ M}$), du TCNQ (en rouge) ($[TCNQ] = C' = 3C = 15,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et des gels obtenus pour le mélange $[V]_1/TCNQ_3$ en fonction de la température ; à droite : Evolution du spectre d'absorption en fonction de nombre d'équivalents de TCNQ ($[V] = 5,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane).

Les interactions entre donneur et accepteur ont également été étudiées par spectroscopie de fluorescence. Pour cela, nous avons enregistré les spectres d'émission à quatre longueurs d'onde d'excitation différentes dont deux correspondaient au composé **V** (à 344 nm et à 405 nm) et deux autres aux bandes de transfert de charge (480 et 788 nm).

Contrairement au cas du composé **V** seul, aucune émission n'a été observée en excitant le gel **V**-TCNQ à 405 nm (Figure 98). Ce résultat important montre un comportement radicalement différent en présence d'accepteur, qui confirme une interaction entre composé **V** et TCNQ.[298] En excitant l'échantillon à 344 nm, (Figure 98) deux émissions sont observées, centrées sur 515 et 590 nm. Comme le suggèrent les spectres enregistrés à $T = 30^\circ\text{C}$ (Figure 99), l'émission à $\lambda = 515 \text{ nm}$ émane du cœur tris(bipy) (voir molécule **VI**). Quant à celle relevée à 590 nm, elle correspondrait à l'exciplexe Pyrène-TCNQ. Cette attribution s'appuie sur deux constats : 1) cette bande d'émission ne correspond à la luminescence d'aucun des fluorophores potentiellement impliqués (ceci a été vérifié en étudiant des composés de référence aux mêmes températures et concentrations – Figure 99) ; 2) une nouvelle bande d'émission est bien apparue à des longueurs d'onde voisines en étudiant un mélange de pyrène et de TCNQ dans le même domaine de concentrations (Figure 99).

Notons enfin qu'aucune émission significative n'a été observée en excitant aux longueurs d'onde associées aux bandes de transfert de charge (Voir annexe).

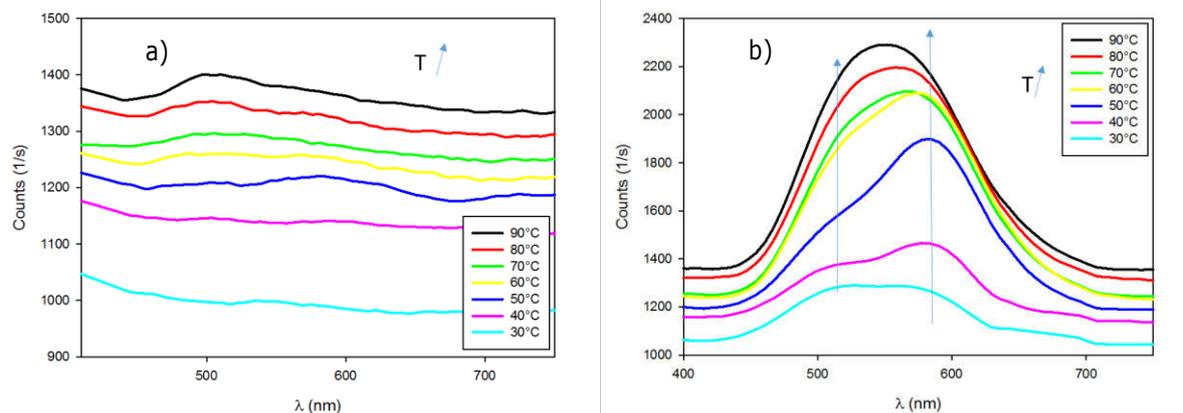


Figure 98. Spectres d'émission du mélange donneur-accepteur (**V**-TCNQ (3 eq.)) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (8 mg/mL) en fonction de la température : a) $\lambda_{exc} = 405$ nm et b) $\lambda_{exc} = 344$ nm.

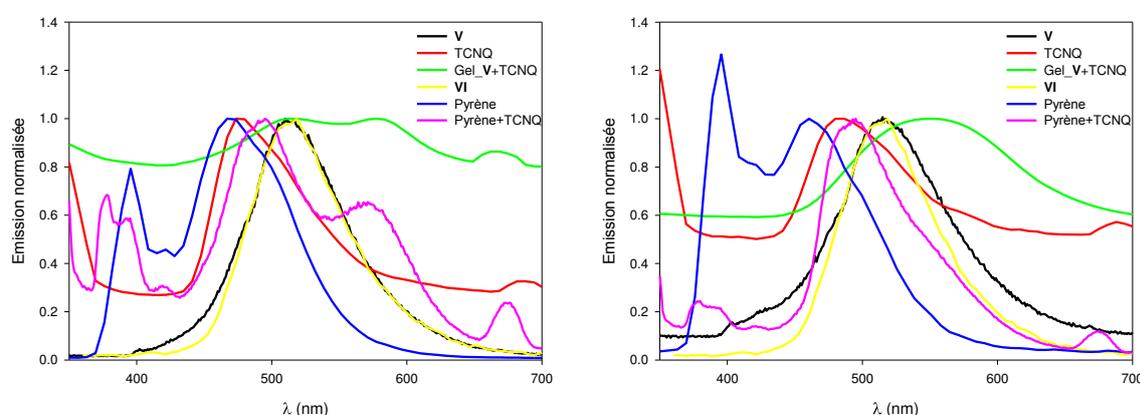


Figure 99. Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 344$ nm) du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \times 10^{-3}M$), du TCNQ ($[TCNQ] = C' = 3C$), du gel (**V**+TCNQ) ($[V] = C$, $[TCNQ] = C'$), du cœur C3 (**VI**) ($[VI] = C$), du pyrène ($[pyrène] = 3C$) et du mélange (Pyrène+TCNQ) ($[pyrène] = [TCNQ] = C'$) : à 30 °C (à gauche) et à 90 °C (à droite).

b.3. Etude du mélange V-TCNQ-F₄

b.3.1. Etude par spectroscopie RMN

Malheureusement, contrairement au cas du TCNQ, le spectre RMN-¹H du gel formé à partir de **V** et de TCNQ-F₄ est très mal résolu. Néanmoins, nous avons étudié l'influence de la température sur l'agrégation des molécules.

A haute température, nous observons un blindage des NH associé à la rupture des liaisons hydrogène du composé **V** et un blindage –ainsi qu'un affinement– du signal du fluor traduisant la libération du TCNQ-F₄ (le spectre RMN-¹⁹F du TCNQ-F₄ est disponible en annexe).

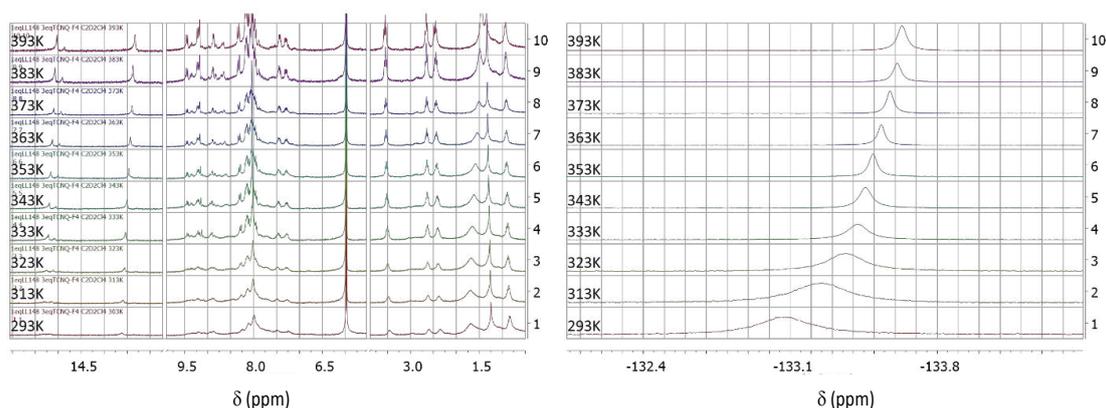


Figure 100. Evolution en fonction de la température des spectres RMN- ^1H (à gauche) et RMN- ^{19}F (à droite) du gel de **V** ($[\text{V}] = 8 \text{ mg/mL}$) obtenu en présence de TCNQ- F_4 (3 eq.).

b.3.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

Comme dans le cas de TCNQ, l'ajout de l'accepteur TCNQ- F_4 entraîne la formation d'un gel bleu foncé dont la couleur ne correspond ni au gélifiant (incolore) ni au TCNQ- F_4 (jaune) (Figure 87). Les études UV-Vis et de fluorescence ont dans ce cas été menées en présence de deux équivalents d'accepteur, quantité nécessaire pour former un gel avec le composé **V**. Le spectre d'absorption UV-Vis du mélange permet de mettre en évidence des bandes de transfert de charge (Figure 101). Comme dans le cas de TCNQ, l'étude en fonction de la température montre une diminution de cette dernière à haute température traduisant ainsi une interaction moindre entre composés donneur et accepteur. Dans ce cas, il n'a pas été possible d'observer de valeurs-limites d'absorbance car le matériau étudié présente des coefficients d'extinction molaire trop élevés dans la région spectrale étudiée (annexe).

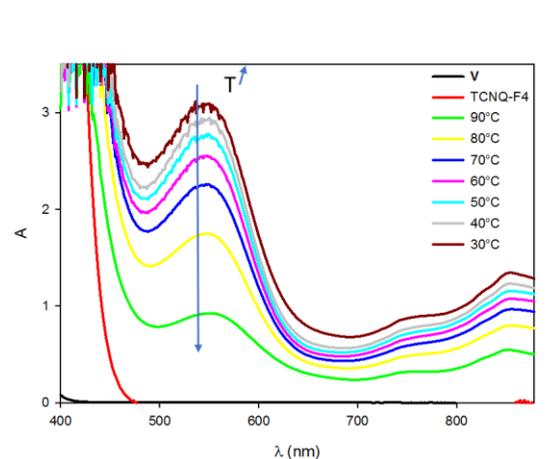


Figure 101. Spectres d'absorption UV-visible (1,1,2,2-tétrachloroéthane) du composé **V** ($[\text{V}] = \text{C} = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en noir), de TCNQ- F_4 ($[\text{TCNQ-}\text{F}_4] = \text{C}' = 2\text{C} = 10,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en rouge) et des gels obtenus en présence de 2 équivalents de TCNQ- F_4 en fonction de la température ($[\text{V}] = \text{C}$, $[\text{TCNQ-}\text{F}_4] = \text{C}'$).

En excitant le gel de **V**-TCNQ- F_4 (2 équiv.) à 344 nm (Figure 102, à gauche), on constate que l'intensité de la bande d'émission des motifs bipyridine à $\lambda = 515 \text{ nm}$ augmente avec la température. Ceci confirme le

renforcement des interactions donneur-accepteur à basse température. Comme dans le cas du TCNQ, le spectre d'émission a également été enregistré avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm. De cette manière, une nouvelle bande d'émission a pu être mise en évidence, avec une intensité maximale atteinte pour des longueurs d'onde comprises entre 550 et 600 nm. (Figure 102, à droite) La comparaison des spectres d'émission du mélange **V**-TCNQ-F₄, de **V**, du TCNQ-F₄, de **VI** et du pyrène à 90°C suggère que l'émission observée résulte de l'émission du TCNQ-F₄ à l'état excité. (Figure 103) Le déplacement de cette bande d'émission vers les plus faibles énergies quand la température décroît (Figure 102, à droite) pourrait par contre résulter d'interactions entre composé **V** et TCNQ-F₄, à l'état fondamental ou à l'état excité. En effet, l'enregistrement du spectre d'émission du TCNQ-F₄ seul et à la même concentration montre que la longueur d'onde d'émission de cette unité ne varie pas significativement avec la température (voir annexe).

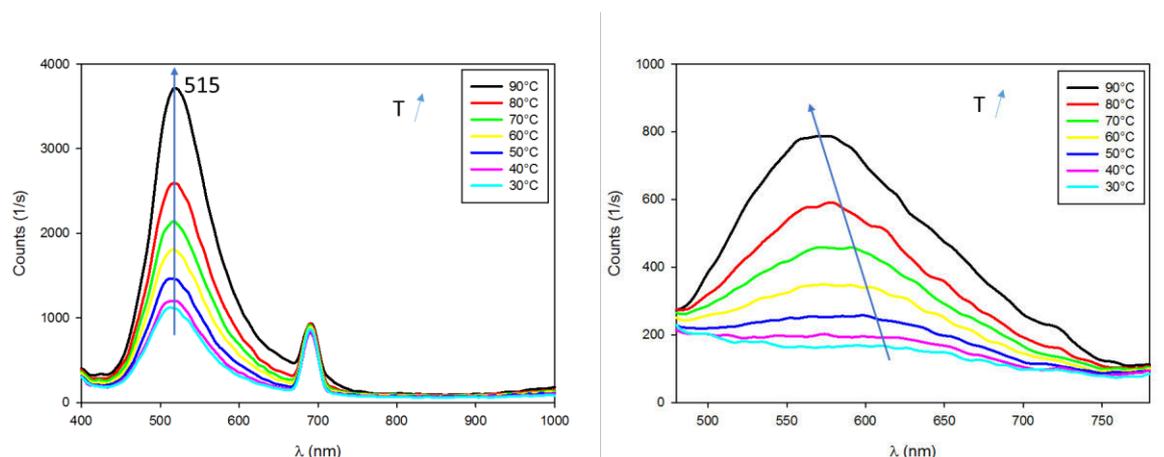


Figure 102. Evolution du spectre d'émission du mélange donneur-accepteur **V**-TCNQ-F₄ (2 eq.) en fonction de la température (solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane, [**V**] = 8 mg.mL⁻¹, λ_{exc} = 344 nm (à gauche) ou λ_{exc} = 405 nm (à droite)).

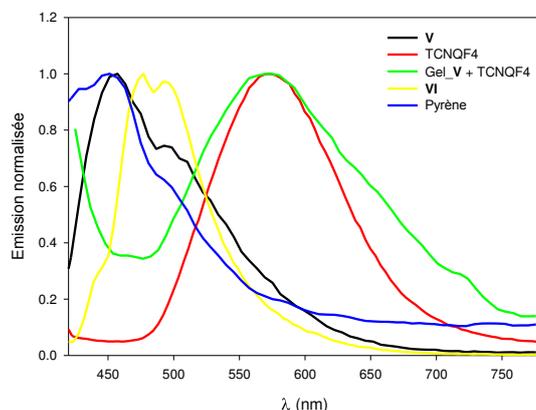


Figure 103. Spectres d'émission normalisés enregistrés à 90°C du composé **V** ([**V**] = C = 5,24 x 10⁻³ M), de TCNQ-F₄ ([TCNQ-F₄] = C' = 2C = 10,48.10⁻³ M), du gel (**V**+TCNQ-F₄) ([**V**] = C, [TCNQ-F₄] = C'), du composé **VI** ([**VI**] = C) et du pyrène ([pyrène] = 3C) ; solvant = 1,1,2,2-tétrachloroéthane, λ_{exc} = 405 nm.

b.4. Organogel obtenu par mélange de **V** et d'accepteur TNB

b.4.1. Etude par spectroscopie RMN

Comme dans le cas de TCNQ-F₄, le spectre RMN-¹H du gel formé à l'aide de **V** et de TNB est très mal résolu à température ambiante et beaucoup mieux à haute température. Encore une fois, l'augmentation de la

température de l'échantillon est associée à un blindage des protons NH (à 13,3 et 15 ppm à 393 K), qui traduit la rupture progressive du réseau de liaisons hydrogène entre molécules de composé **V**. (Figure 104)

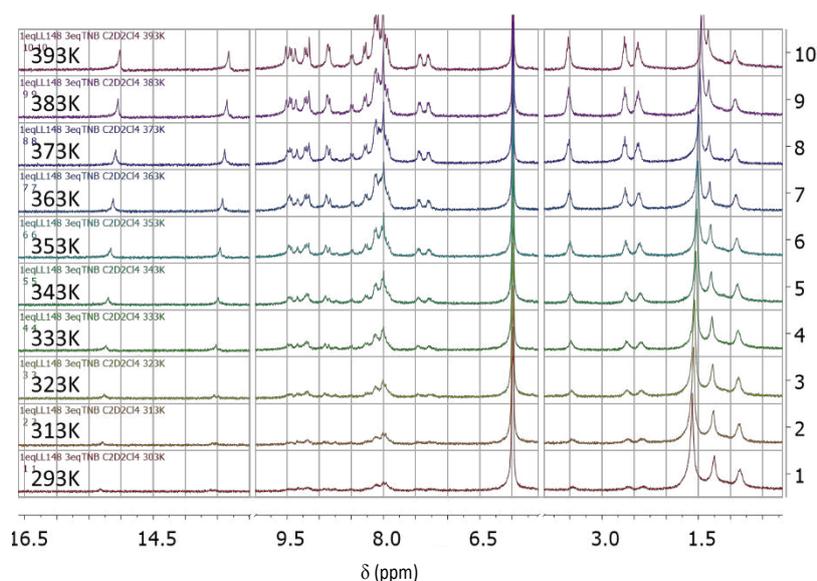


Figure 104. Evolution du spectre RMN-¹H du gel obtenu à partir de **V** ($[V] = 8 \text{ mg/mL}$) et de TNB (3 équiv.) en fonction de la température.

b.4.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

Comme le montre la Figure 87, l'ajout de l'accepteur TNB mène à la formation d'un gel vert foncé dont la couleur ne correspond ni au gélifiant (incolore) ni au TNB (légèrement vert). Nous avons donc étudié cette modification des propriétés d'absorption par spectroscopie d'absorption UV-visible. La quantité nécessaire de TNB pour obtenir un gel avec le composé **V** n'est que de 0,3 équivalent. Ceci montre qu'une quantité même faible d'accepteur TNB favorise l'auto-assemblage des molécules de composé **V**. On peut aller jusqu'à envisager une catalyse du phénomène de polymérisation supramoléculaire par le TNB. En augmentant la quantité d'accepteur, les gels deviennent très robustes et les échantillons deviennent donc difficiles à préparer. C'est pourquoi les études spectroscopiques suivantes ont été menées à la plus faible concentration en TNB permettant la gélification (soit 0,3 équivalent par rapport au composé **V**).

La couleur des gels **V**-TNB résulte de l'apparition de bandes de transfert de charge dans le domaine visible (Figure 105) et l'étude en fonction de la température montre clairement une diminution de l'intensité de ces bandes avec la température. Ceci démontre que les assemblages donneur-accepteur étudiés se dissocient avec le chauffage. L'étude des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du nombre d'équivalents de TNB ajoutés montre que l'interaction pyrène-TNB s'accroît avec la concentration de TNB et encore une fois, aucune valeur limite n'a pu être atteinte avant la précipitation de l'accepteur.

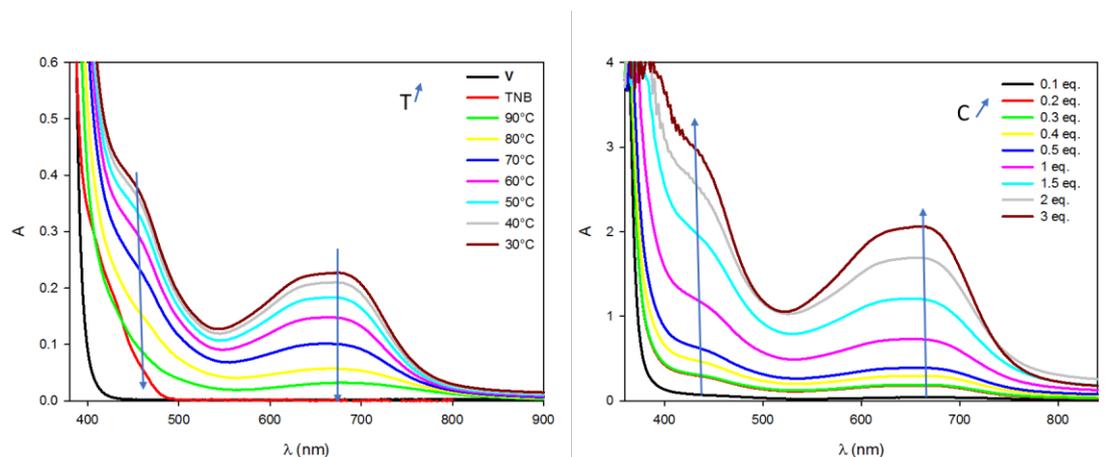


Figure 105. A gauche : Spectres d'absorption UV-Vis (1,1,2,2-tétrachloroéthane) du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \times 10^{-3} \text{ M}$, en noir), du TNB ($[TNB] = C' = 1,572 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en rouge) et des gels obtenus en présence de 0,3 équivalent de TNB en fonction de la température ($[V] = C$, $[TNB] = C'$, spectres vert \rightarrow marron) ; à droite : variation de l'absorption en fonction de nombre équivalente de TNB.

En excitant le gel **V** – TNB (0,3 équiv.) au maximum d'absorption du pyrène ($\lambda_{exc} = 344 \text{ nm}$), une émission centrée sur 530 nm a été observée et ce, quelle que soit la température de l'échantillon (Figure 106). De manière inattendue, l'intensité de cette bande d'émission diminue avec le chauffage et atteint une valeur minimale à $T_{min} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, avant de repartir à la hausse à des températures supérieures. Au passage, notons que cette température T_{min} est voisine de celle à laquelle la transition gel-sol a lieu (68°C , § III.3.3.3.a). Ce comportement suggère que l'évolution observée résulte de deux composantes qui se compensent à partir de T_{min} (e.g. émission de type « exciplexe » puis émission du composé **V** et/ou de l'accepteur TNB).

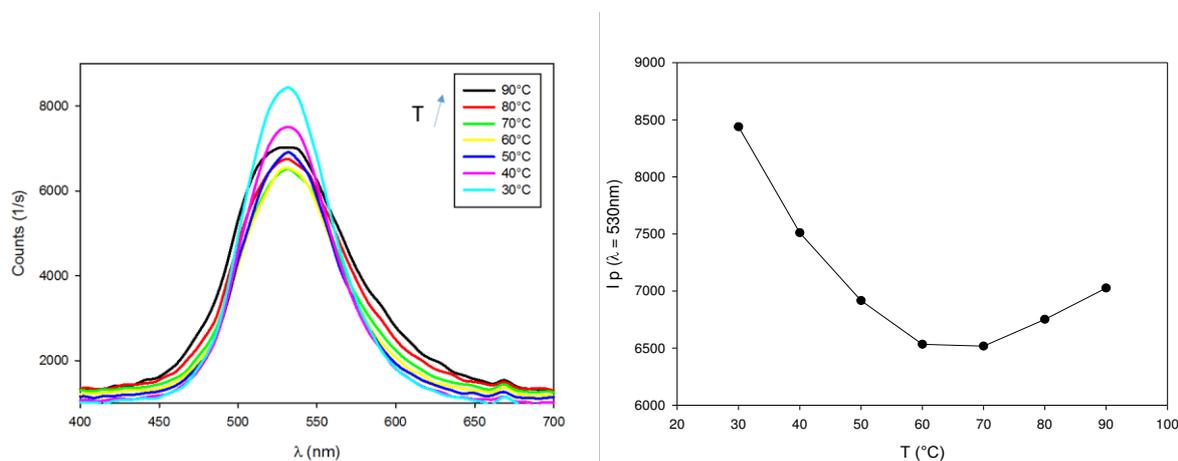


Figure 106. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission du mélange donneur-accepteur (**V**-TNB (0,3 équiv.)) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane (8 mg/mL) ($\lambda_{exc} = 344 \text{ nm}$, à gauche), et de l'intensité du maximum d'absorption ($\lambda = 530 \text{ nm}$, à droite).

Une luminescence provoquée par excitation aux longueurs d'onde correspondant aux bandes de transfert de charge a également été recherchée. Ainsi, en excitant l'échantillon à $\lambda = 450 \text{ nm}$, *i.e.* dans la bande de transfert de charge pyrène-TNB, une bande d'émission centrée sur 515 nm est observée (Figure 107). Cependant, l'attribution de cette luminescence à l'excitation dans la bande de transfert de charge seule est impossible car l'accepteur absorbe également à cette longueur d'onde (Figure 105). Sur la base des spectres enregistrés à 90°C

présentés en Figure 106 et sachant que cette bande croit avec la température (Figure 107), cette bande d'émission pourrait résulter des luminescences combinées du composé **V** et du TNB (Figure 108).

Une expérience similaire a également été menée à $\lambda_{exc} = 650$ nm, longueur d'onde à laquelle ni **V** ni le TNB n'absorbent, mais aucune intensité significative n'a été enregistrée dans ce cas.

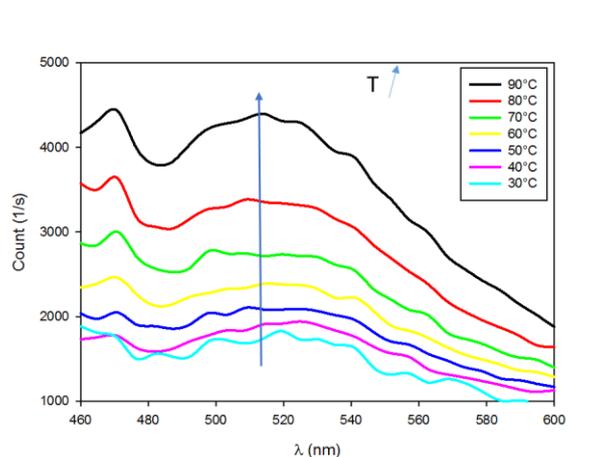


Figure 107. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission du mélange donneur-accepteur (**V**-TNB (0,3 équiv.)) dans le 1,1,2,2- $C_2H_2Cl_4$ (8 mg/mL) ; $\lambda_{exc} = 450$ nm.

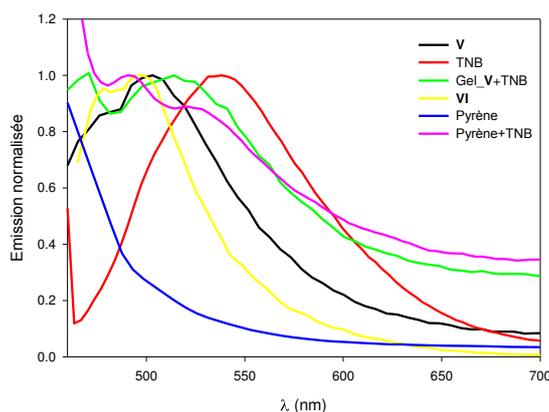


Figure 108. Spectres d'émission normalisés à 90 °C ($\lambda_{exc} = 450$ nm) du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \cdot 10^{-3}$ M), du de TNB ($[TNB] = C' = 1,572 \cdot 10^{-3}$ M), du gel (**V**+TNB) ($[V] = C$, $[TNB] = C'$), du **VI** ($[VI] = C$), du pyrène ($[pyrène] = 3C$) et du mélange (pyrène+TNB) ($[pyrène] = 3C$, $[TNB] = C'$).

b.5. Organogel obtenu à partir de **V** et d'accepteur NDI

b.5.1. Etude par spectroscopie RMN

Le spectre RMN- 1H du gel formé à partir de **V** et de NDI est relativement bien résolu. Un blindage des signaux des protons NH (13,7 et 15,3 ppm à température ambiante) est associé à l'augmentation de température. Le réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires est donc rompu progressivement. Au contraire, les signaux correspondant au motif NDI (3,5 et 8,6 pp à température ambiante) subissent un déblindage progressif qui résulte de leur moins forte interaction avec les unités pyrène à haute température (Figure 109).

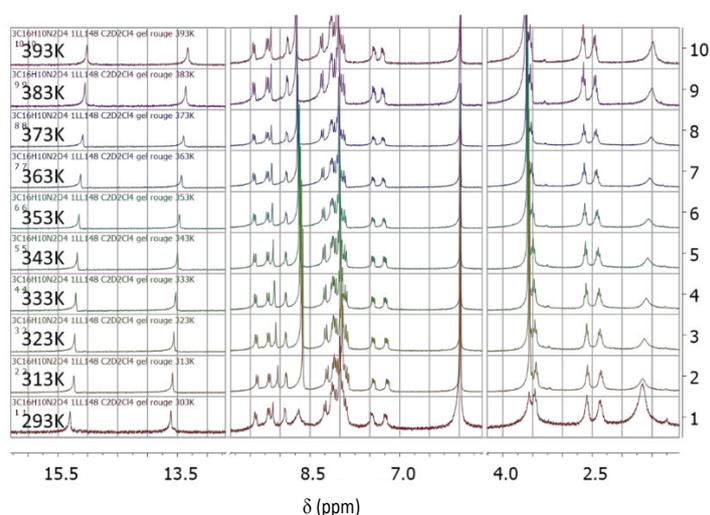


Figure 109. Evolution du spectre RMN-¹H du gel obtenu à partir de **V** (8 mg/mL) et de NDI (3 équiv.) en fonction de T.

b.5.2. Etude par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

Comme le montre la Figure 87, l'ajout de cet accepteur mène à la formation d'un gel rouge dont la couleur ne correspond ni au gélifiant (incolore) ni au NDI (rose claire). Cette modification des propriétés d'absorption a donc été étudiée par spectroscopie UV-visible. Cette étude a été menée avec un gel ne contenant que deux équivalents de NDI car 1) cette concentration correspond à la quantité minimale de NDI nécessaire au processus de gélification et 2) au-delà de cette quantité, les gels deviennent vraiment robustes et ne sont plus si sensibles aux changements de température. Les mêmes conditions ont d'ailleurs été utilisées pour l'étude de spectroscopie de fluorescence présentée ultérieurement.

En spectroscopie UV-visible, l'ajout de NDI est associé à une augmentation de l'absorbance entre 400 et 600 nm (Figure 110, gauche). Etant donné la région spectrale considérée, cette augmentation peut à première vue être attribuée à l'apparition d'une bande de transfert de charge ou tout simplement à l'absorption de l'accepteur (voir spectre de référence en Figure 110, droite). Afin de lever le doute sur cette attribution, l'évolution du spectre d'absorption UV-visible a été suivie en fonction de la température (Figure 110, droite). La bande d'absorption considérée diminue lorsque la température de l'échantillon augmente, ce qui montre qu'elle résulte d'une interaction impliquant le composé **V** et le NDI. D'ailleurs, aux températures les plus élevées, on ne retrouve que la contribution de l'accepteur à ces longueurs d'onde (Figure 110, droite).

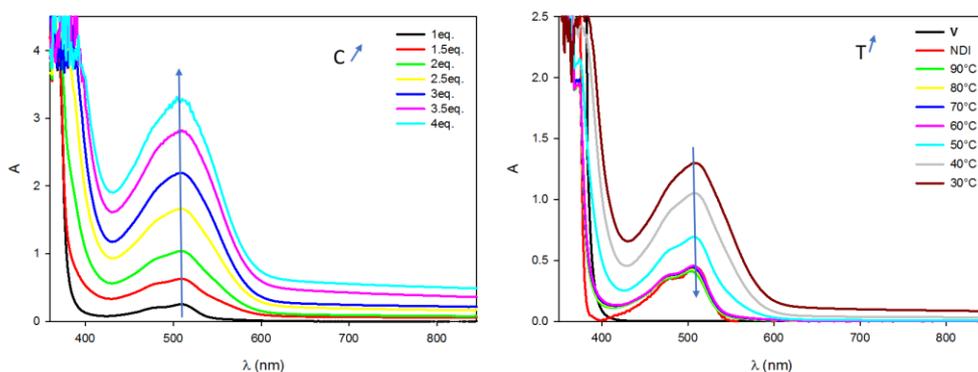


Figure 110. A gauche : Variation de l'absorption en fonction du nombre d'équivalents de NDI. A droite : Spectres d'absorption UV-Vis du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en noir), du NDI ($[NDI] = C' = 2C = 10,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en rouge) et des gels **V**-NDI à différentes températures ($[V] = C$, $[NDI] = C'$) ; solvant 1,1,2,2-tétrachloroéthane.

L'étude du gel **V**-NDI a mis en évidence un comportement original concernant la luminescence de ces matériaux, qu'ils soient excités à 344 ou à 405 nm (Figure 111a-b) : à température ambiante, le gel présente une bande d'émission centrée sur 630 nm et à plus hautes températures, cette bande disparaît au profit d'une autre plus intense centrée sur 560 nm. Afin de comprendre ce phénomène, les spectres d'excitation de ces matériaux ont été enregistrés pour ces deux longueurs d'onde d'émission (Figure 111c-d). Quelle que soit la longueur d'onde d'émission considérée, la luminescence peut résulter d'une absorption du NDI seul ou d'une association **V**-NDI qui absorbe aux mêmes longueurs d'onde (voir Figure 110). Toutefois, les intensités mesurées pour ces spectres d'excitation augmentent avec la température, ou en d'autres termes, avec la dissociation des agrégats **V**-NDI. Il semble donc probable que les molécules de NDI libres à l'état fondamental soient à la source des bandes d'émission observées après passage à l'état excité.

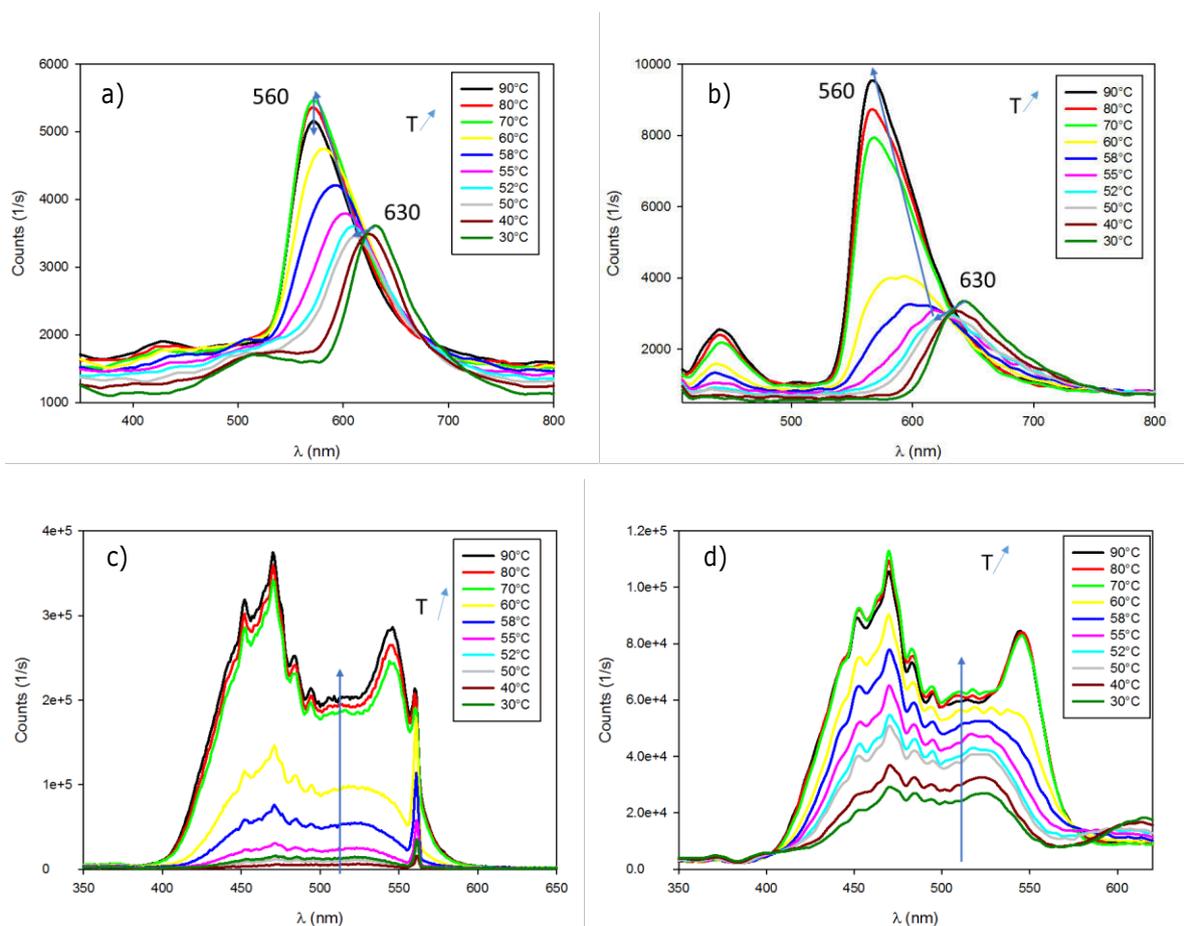


Figure 111. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission : a) $\lambda_{exc} = 344$ nm, b) $\lambda_{exc} = 405$ nm et d'excitation : c) $\lambda_{em} = 560$ nm, d) $\lambda_{em} = 630$ nm du mélange donneur-accepteur (**V**-NDI (2 eq.)) dans le 1,1,2,2- $C_2H_2Cl_4$ (8 mg/mL).

Dans le but d'attribuer les bandes d'émission observées, la comparaison des spectres d'émission présentés en Figure 112 ($\lambda_{exc} = 344$ nm) et Figure 113 ($\lambda_{exc} = 405$ nm) s'avère judicieuse. On observe en effet que l'émission du mélange **V**-NDI à 90°C résulte principalement de la contribution des molécules de NDI en solution et ce, quelle que soit λ_{exc} . Cette émission correspond à la formation d'excimères {NDI-NDI}* déjà décrits dans la littérature.[299-302] De plus, les spectres enregistrés pour le mélange **V**-NDI et quelques composés de référence à 30°C, *i.e.* dans la forme agrégée, démontre que la luminescence observée à 630 nm ne provient d'aucune des entités luminescentes impliquées seules. Aussi, la formation d'exciplexes **V**-NDI semble-t-elle

raisonnable, ce signal étant mal résolu et apparaissant à des longueurs d'onde significativement plus élevées que celles associées aux excimères {pyrène-pyrène}* ou {NDI-NDI}*.

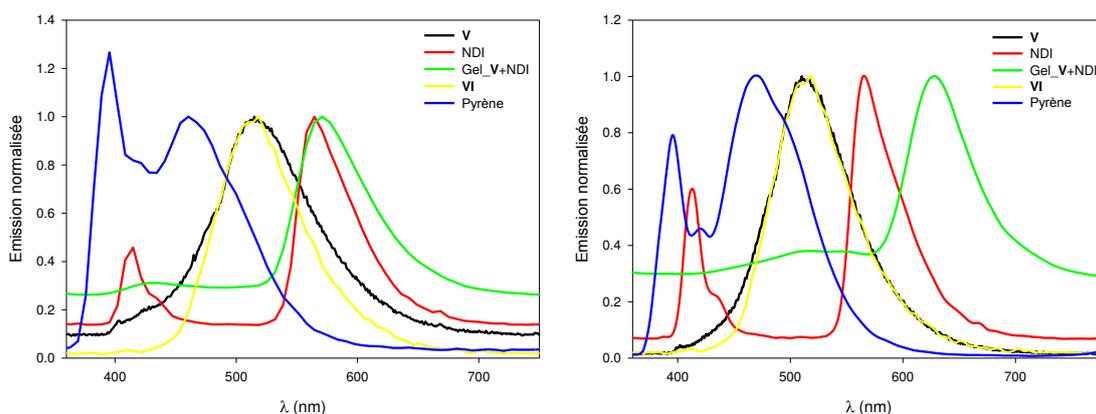


Figure 112. Spectres d'émission normalisés ($\lambda_{exc} = 344$ nm) du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \times 10^{-3}$ M), du NDI ($[NDI] = C' = 10,48 \cdot 10^{-3}$ M), du gel (**V+NDI**) ($[V] = C, [NDI] = C'$), du composé **VI** ($[VI] = C$) et du pyrène ($[pyrène] = 3C$) : à 90 °C (à gauche) et à 30 °C (à droite).

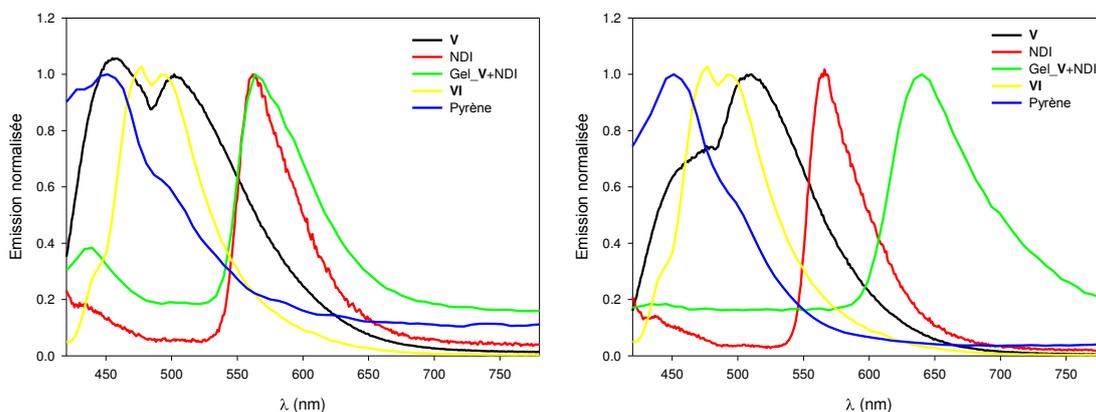


Figure 113. Spectres d'émission normalisés à ($\lambda_{exc} = 405$ nm) du composé **V** ($[V] = C = 5,24 \times 10^{-3}$ M), du NDI ($[NDI] = C' = 10,48 \cdot 10^{-3}$ M), du gel (**V+NDI**) ($[V] = C, [NDI] = C'$), du composé **VI** ($[VI] = C$) et du pyrène ($[pyrène] = 3C$) : à 90 °C (à gauche) et à 30 °C (à droite).

De manière complémentaire, l'évolution des spectres d'émission en fonction de la température a été suivie à une longueur d'onde plus élevée ($\lambda_{exc} = 510$ nm), qui correspond à un maximum d'absorption du NDI mais aussi à une bande de transfert de charge pyrène-NDI. Cette étude montre d'une part, qu'il est possible de modifier progressivement la luminescence des mélanges V-NDI grâce à la température (Figure 114), et d'autre part, que cette transition relativement brutale (Figure 114, encadré) a lieu à une température voisine de celle permettant la transition gel-sol.

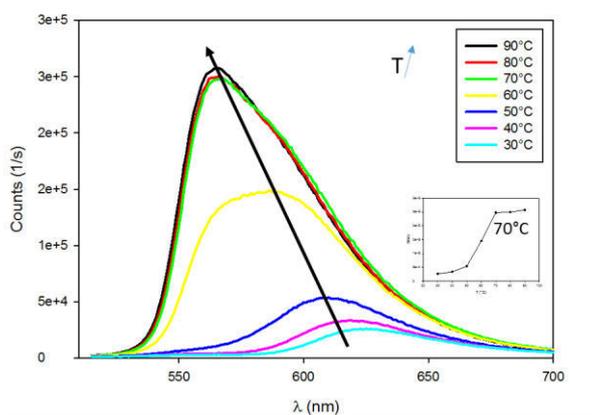


Figure 114. Evolution du spectre d'émission du mélange donneur-accepteur **V**-NDI (2 équiv.) en fonction de la température ; Solvant : 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄ (8 mg.mL⁻¹) ; λ_{exc} = 510 nm

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse et les caractérisations des composés présentant une, deux et trois unités pyrène, ce qui nous a notamment permis de préparer de nouveaux organogélifiants luminescents. L'agrégation des molécules mono-et bis-pyrène a également été étudiée en faisant varier la température et en mesurant les spectres RMN-¹H, d'absorption UV-visible et d'émission dans des solvants de nature différente (DMSO et *o*DCB). Les résultats de ces études suggèrent que les agrégats se forment plus aisément dans l'*o*DCB que dans le DMSO. Ceci semble raisonnable dans la mesure où les liaisons hydrogène entre molécules de composé gélifiant sont rompues plus facilement par un solvant accepteur de liaisons hydrogène. L'évolution observée dans le cas du composé **III** résulte vraisemblablement de la formation d'un excimère intramoléculaire à plus haute température. Ceci pourrait résulter d'une désolvatation de la molécule à de telles températures. De manière remarquable, des organogels mixtes, obtenus par mélange des deux gélifiants **III** et **V** ont également pu être caractérisés. Le fait de mélanger ces deux gélifiants permet de diminuer les quantités de gélifiants nécessaires pour la gélification et aussi de former des fibres de tailles intermédiaires à celles de chaque gélifiant. Par ailleurs, de nouvelles familles d'organogels Donneur-Accepteur à base d'un composé de symétrie C₃ (composé **V**) ont été étudiées. Les résultats montrent que le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur change les propriétés optiques de ces matériaux et l'introduction de ces invités accepteurs d'électron favorise la formation du gel. Ainsi, alors que le composé **V** seul ne forme un gel dans le 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄ qu'à une concentration très élevée (65 mg/mL), l'état gel peut être atteint avec seulement 8 mg/mL de composé **V** lorsqu'il est en présence d'accepteurs comme le TCNQ, le TCNQ-F₄, le TNB ou le NDI. Il est en outre intéressant de noter qu'une quantité très faible d'accepteur TNB est nécessaire pour démarrer le processus de gélification de **V** dans le 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄ à une concentration de seulement 8 mg/mL. Les études en température de la transition gel-sol montrent qu'avec les deux accepteurs les plus forts (le TCNQ et le TCNQ-F₄), la transition gel-sol atteint une valeur plateau pour trois équivalents d'accepteur (soit une molécule acceptrice par unité pyrène), alors que pour le TNB et le NDI le gel devient de plus en plus robuste ($T_{gel-sol}$ élevée) avec l'ajout de l'accepteur. Les études de spectroscopie UV-Vis et de fluorescence en solution et à l'état gel nous montrent l'interaction de type transfert

de charge entre le donneur (composé **V**) et l'accepteur à l'état fondamental. Cette interaction est plus forte à basse température et à haute concentration d'accepteur. A haute température, la formation d'espèces séparées est aussi confirmée par des spectres d'émission. Sur cette base, nous pensons que ces organogels formés par interaction D-A présentent un fort intérêt pour des applications en électronique ou en photonique organique.

246. A. Laurent, Recherches diverses de chimie organique. *Annal. Chim. Phys.* **1837**, 66, 136-213.
247. C. Graebe, Ueber Pyren. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1871**, 158, 3, 285-299.
248. R. Weitzenböck, Eine Synthese des Pyrens. *Monatshefte für Chemie* **1913**, 34, 1, 193-223.
249. J. Kenner and E. G. Turner, CCXXXIX.-Formation of six- and seven-membered rings from derivatives of 2 : 2[prime or minute]-ditolyl. *J. Chem. Soc., Trans.* **1911**, 99, 0, 2101-2114.
250. V. D. Parker, Energetics of electrode reactions. II. The relationship between redox potentials, ionization potentials, electron affinities, and solvation energies of aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1, 98-103.
251. E. Hasegawa, S. Takizawa, T. Seida, A. Yamaguchi, N. Yamaguchi, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, and K. Akiyama, Photoinduced electron-transfer systems consisting of electron-donating pyrenes or anthracenes and benzimidazolines for reductive transformation of carbonyl compounds. *Tetrahedron* **2006**, 62, 27, 6581-6588.
252. A. S. Abreu, E. M. S. Castanheira, P. M. T. Ferreira, L. S. Monteiro, G. Pereira, and M.-J. R. P. Queiroz, Pyrenylamino Acids: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Studies. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 34, 5697-5703.
253. X.-D. Xu, J. Zhang, X. Yu, L.-J. Chen, D.-X. Wang, T. Yi, F. Li, and H.-B. Yang, Design and Preparation of Platinum-Acetylide Organogelators Containing Ethynyl-Pyrene Moieties as the Main Skeleton. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 50, 16000-16013.
254. A. Bree and V. V. B. Vilcos, A study of some singlet triplet electronic states of pyrene. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular Spectroscopy* **1971**, 27, 11, 2333-2354.
255. L. Wang, W. Li, J. Lu, Y.-X. Zhao, G. Fan, J.-P. Zhang, and H. Wang, Supramolecular Nano-Aggregates Based on Bis(Pyrene) Derivatives for Lysosome-Targeted Cell Imaging. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 50, 26811-26820.
256. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. 1970.
257. F. M. Winnik, Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2, 587-614.
258. C. Wang, Z. Wang, D. Zhang, and D. Zhu, Thermal modulation of the monomer/excimer fluorescence for bispyrene molecules through the gel-solution transition of an organogel: A thermo-driven molecular fluorescence switch. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428, 1-3, 130-133.
259. Y. Kamikawa and T. Kato, Color-Tunable Fluorescent Organogels: Columnar Self-Assembly of Pyrene-Containing Oligo(glutamic acid)s. *Langmuir* **2007**, 23, 1, 274-278.
260. T. Kawai, M. Ikegami, and T. Arai, Exciplex formation between pyrene and guanine in highly polar solvents. *Chem. Commun.* **2004**, 7, 824-825.
261. C. D. Borsarelli, J. J. Cosa, and C. M. Previtali, Exciplex formation between pyrene derivatives and N,N-dimethylaniline in Aerosol OT reversed micelles. *Langmuir* **1992**, 8, 4, 1070-1075.
262. G. J. McManus, Perry, M. Perry, B. D. Wagner, and M. J. Zaworotko, Exciplex Fluorescence as a Diagnostic Probe of Structure in Coordination Polymers of Zn²⁺ and 4,4'-Bipyridine Containing Intercalated Pyrene and Enclathrated Aromatic Solvent Guests. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 29, 9094-9101.
263. U. Maitra, V. Kumar Potluri, N. M. Sangeetha, P. Babu, and A. R. Raju, Helical aggregates from a chiral organogelator. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 3, 477-480.
264. S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, and R. Ziessel, Luminescent Ethynyl-Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 50, 18177-18185.
265. C.-B. Huang, L.-J. Chen, J. Huang, and L. Xu, A novel pyrene-containing fluorescent organogel derived from a quinoline-based fluorescent porbe: synthesis, sensing properties, and its aggregation behavior. *RSC Adv.* **2014**, 4, 37, 19538-19549.
266. N. Yan, Z. Xu, K. K. Diehn, S. R. Raghavan, Y. Fang, and R. G. Weiss, Pyrenyl-Linker-Glucono Gelators. Correlations of Gel Properties with Gelator Structures and Characterization of Solvent Effects. *Langmuir* **2013**, 29, 2, 793-805.
267. W. Cai, G.-T. Wang, P. Du, R.-X. Wang, X.-K. Jiang, and Z.-T. Li, Foldamer Organogels: A Circular Dichroism Study of Glucose-Mediated Dynamic Helicity Induction and Amplification. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 40, 13450-13459.
268. J. Hu, J. Wu, Q. Wang, and Y. Ju, Charge-transfer interaction mediated organogels from 18 β -glycyrrhetic acid appended pyrene. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2877-2885.
269. L. Liu, G. Zhang, W. Tan, D. Zhang, and D. Zhu, A temperature-regulated molecular redox fluorescence switch based on a triad bearing tetrathiafulvalene, maleimide and pyrene moieties. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 465, 4-6, 230-233.

270. A. Hahma, S. Bhat, K. Leivo, J. Linnanto, M. Lahtinen, and K. Rissanen, Pyrene derived functionalized low molecular weight organic gelators and gels. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 8, 1438-1448.
271. K. Miyamoto, H. Jintoku, T. Sawada, M. Takafuji, T. Sagawa, and H. Ihara, Informative secondary chiroptics in binary molecular organogel systems for donor-acceptor energy transfer. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 31, 4030-4035.
272. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 16, 3838-3839.
273. M. Kimura, N. Miki, D. Suzuki, N. Adachi, Y. Tatewaki, and H. Shirai, Wrapping of Self-Organized Fluorescent Nanofibers with a Silica Wall. *Langmuir* **2009**, *25*, 2, 776-780.
274. D. Mandal, T. Kar, and P. K. Das, Pyrene-Based Fluorescent Ambidextrous Gelators: Scaffolds for Mechanically Robust SWNT-Gel Nanocomposites. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5, 1349-1358.
275. Y. Tian, L. Zhang, P. Duan, F. Liu, B. Zhang, C. Liu, and M. Liu, Fabrication of organogels composed from carbon nanotubes through a supramolecular approach. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 12, 2847-2852.
276. S. Nagarajan and T. Mohan Das, A sugar-pyrene-based fluorescent gelator: Nanotubular architecture and interaction with SWCNTs. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 12, 2391-2396.
277. S. Roy, A. Baral, and A. Banerjee, An Amino-Acid-Based Self-Healing Hydrogel: Modulation of the Self-Healing Properties by Incorporating Carbon-Based Nanomaterials. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 44, 14950-14957.
278. M. Takafuji, A. Ishiodori, T. Yamada, T. Sakurai, and H. Ihara, Stabilization of enhanced chirality from pyrene-containing l-glutamide lipid in methyl methacrylate by photo-induced polymerization. *Chem. Commun.* **2004**, *9*, 1122-1123.
279. J. R. Moffat and D. K. Smith, Fluorescent 'two-faced' polymer wafers with embedded pyrene-functionalised gelator nanofibres. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 43, 11864-11866.
280. M. Takafuji, Y. Kira, H. Tsuji, S. Sawada, H. Hachisako, and H. Ihara, Optically active polymer film tuned by a chirally self-assembled molecular organogel. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 31, 7489-7494.
281. N. Chebotareva, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, N. A. J. M. Sommerdijk, and R. P. Sijbesma, Morphological control and molecular recognition by bis-urea hydrogen bonding in micelles of amphiphilic tri-block copolymers. *Chem. Commun.* **2005**, *39*, 4967-4969.
282. Q. Zhang, C. Shi, H.-R. Zhang, and K. K. Wang, Synthesis of 6H-Indolo[2,3-b][1,6]naphthyridines and Related Compounds as the 5-Aza Analogues of Ellipticine Alkaloids. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 23, 7977-7983.
283. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*.
284. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, W.-V.V. GmbH, **2001**.
285. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, and E. W. Meijer, Extended-Core Discotic Liquid Crystals Based on the Intramolecular H-Bonding in N-Acylated 2,2'-Bipyridine-3,3'-diamine Moieties. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2, 300-307.
286. R. Martín-Rapún, D. Byelov, A. R. A. Palmans, W. H. de Jeu, and E. W. Meijer, Lyomesophases of C3-Symmetrical Bipyridine-Based Discs in Alkanes: An X-ray Diffraction Study†. *Langmuir* **2009**, *25*, 15, 8794-8801.
287. M. H. C. J. van Houtem, R. Martín-Rapún, J. A. J. M. Vekemans, and E. W. Meijer, Desymmetrization of 3,3'-Bis(acylamino)-2,2'-bipyridine-Based Discotics: The High Fidelity of Their Self-Assembly Behavior in the Liquid-Crystalline State and in Solution. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7, 2258-2271.
288. T. Metzroth, A. Hoffmann, R. Martin-Rapun, M. M. J. Smulders, K. Pieterse, A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. W. Spiess, and J. Gauss, Unravelling the fine structure of stacked bipyridine diamine-derived C3-discotics as determined by X-ray diffraction, quantum-chemical calculations, Fast-MAS NMR and CD spectroscopy. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1, 69-76.
289. L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, and E. W. Meijer, Hierarchical Growth of Chiral Self-Assembled Structures in Protic Media†. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 26, 6175-6182.
290. L. Brunsveld, B. G. G. Lohmeijer, J. A. J. M. Vekemans, and E. W. Meijer, Chirality amplification in dynamic helical columns in water. *Chem. Commun.* **2000**, *23*, 2305-2306.
291. P. Toebe, J. J. van Gorp, and M. Glasbeek, Femtosecond Fluorescence Studies of Self-Assembled Helical Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 46, 10479-10487.
292. J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, and E. W. Meijer, "Majority-Rules" Operative in Chiral Columnar Stacks of C3-Symmetrical Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15, 5490-5494.
293. J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, and E. W. Meijer, C3-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Trisamides and Trisureas. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 49, 14759-14769.
294. P. Batail, Introduction: Molecular Conductors. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 11, 4887-4890.

295. H. M. Willemsen, T. Vermonden, A. T. M. Marcelis, and E. J. R. Sudhölter, Alkyl Derivatives of Cholic Acid as Organogelators: One-Component and Two-Component Gels†. *Langmuir* **2002**, *18*, 19, 7102-7106.
296. A. R. Hirst, J. F. Miravet, B. Escuder, L. Noirez, V. Castelletto, I. W. Hamley, and D. K. Smith, Self-Assembly of Two-Component Gels: Stoichiometric Control and Component Selection. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2, 372-379.
297. E. Loewenthal, Y. Tomkiewicz, and A. Weinreb, Excimers of pyrene in frozen solutions. *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular Spectroscopy* **1969**, *25*, 8, 1501-1513.
298. H. Lemmetyinen, M. Yliperttula, J. Mikkola, and P. Kinnunen, Quenching of fluorescence of pyrene-substituted lecithin by tetracyanoquinodimethane in liposomes. *Biophys. J.* **1989**, *55*, 5, 885-895.
299. M. Kumar and S. J. George, Green fluorescent organic nanoparticles by self-assembly induced enhanced emission of a naphthalene diimide bolaamphiphile. *Nanoscale* **2011**, *3*, 5, 2130-2133.
300. M. R. Molla, D. Gehrig, L. Roy, V. Kamm, A. Paul, F. Laquai, and S. Ghosh, Self-Assembly of Carboxylic Acid Appended Naphthalene Diimide Derivatives with Tunable Luminescent Color and Electrical Conductivity. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3, 760-771.
301. C. Kulkarni and S. J. George, Carbonate Linkage Bearing Naphthalenediimides: Self-Assembly and Photophysical Properties. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16, 4537-4541.
302. Y. Wu, M. Frascioni, D. M. Gardner, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, and J. F. Stoddart, Electron Delocalization in a Rigid Cofacial Naphthalene-1,8:4,5-bis(dicarboximide) Dimer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 36, 9476-9481.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les applications optiques et électroniques constituent un axe récent de développement des organogels fonctionnels. C'est dans ce contexte que se situe ce mémoire de thèse, qui adresse les questions 1) de la conception, de la caractérisation et de la rationalisation des propriétés gélifiantes de nouveaux LMWG, 2) de la mise en forme des nanostructures correspondantes, 3) des propriétés de luminescence de ces nouveaux autoassemblages (intégrant éventuellement deux constituants) permettant en particulier d'en sonder l'organisation structurale.

Nous avons tout d'abord démontré l'ampleur des travaux actuellement consacrés aux organogels à base de LMWG et, dans ce contexte, nous avons en particulier souligné les approches récentes et prometteuses basées sur la conception d'organogels hybrides, intégrant deux composés, ainsi que sur la préparation de gels fonctionnels luminescents.

Notre contribution d'origine s'est donc focalisée sur deux organogélifiants LMWG de structures simples, à base de bis-urée. Leur synthèse a été réalisée et les caractérisations précises des propriétés gélifiantes pour différents solvants et des autoassemblages résultant ont été effectuées à l'aide de différentes techniques complémentaires. En particulier, la morphologie des xérogels correspondant a été analysée en détail par microscopie, mettant en évidence des différences importantes de microstructuration selon les solvants mais aussi, ce qui est plus inattendu, selon la méthode de dépôt de l'échantillon (dépôt d'un gel préformé ou *drop-casting*). De même, le rôle prépondérant des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le processus d'auto-assemblage du gel a pu être démontré par des expériences RMN-¹H à Température Variable, ces dernières permettant également de proposer une structure repliée de la molécule bis(urée) aux températures les plus élevées, par établissement de liaisons-H intramoléculaires.

La question du contrôle de la morphologie de ces objets monodimensionnels nanostructurés (typiquement des fibres de tailles micrométriques) est cruciale pour viser à terme des applications en (opto)électronique. Alors que les structures moléculaires de LMWG abondent, très peu de méthodes ont à ce jour été développées pour répondre à cette question. Dans ce travail, nous avons mis en œuvre une approche de structuration par confinement dans des micropores, déjà éprouvée dans le cas de polymères covalents. La structure gabarit est une membrane d'alumine microporeuse, qui est dissoute à l'issue du processus. Cette stratégie originale s'est avérée prometteuse, permettant en effet de caractériser des microstructures alignées, à base de LMWG. Néanmoins, une limitation de cette approche réside dans la faible quantité de matière déposée sur les parois internes des pores, une fois le solvant évaporé. Aussi, l'extension de cette stratégie à d'autres LMWG présentant une concentration critique de gélification plus élevée, devrait permettre d'augmenter la quantité du matériau déposé dans les pores. Une autre approche s'appuie sur une modification des forces interfaciales pour le remplissage des pores. Ceci peut être réalisé, comme démontré de façon préliminaire avec du PMMA, par un remplissage préalable à l'aide d'un polymère covalent, ou encore par l'utilisation de membranes poreuses chimiquement différentes de l'alumine.

Enfin, ces études ont été menées sur un organogélifiant modèle, dépourvu de fonctionnalité. Un prolongement de ce travail concerne donc l'application de cette stratégie à des LMWG fonctionnels (typiquement luminescents ou électroactifs).

A cet égard, nous rappelons dans ce manuscrit la littérature récente relative aux gels luminescents intégrant l'unité pyrène. Les exemples récents sont abondants, ce qui tient en particulier aux caractéristiques uniques de cette unité.

Dans ce contexte, et en prolongement des systèmes bis(urée) étudiés dans le chapitre II, nous avons pour notre part élaboré plusieurs familles d'organogélifiants bis(urée) luminescents intégrant une, deux ou trois unités pyrène. La synthèse de ces nouveaux LMWG fonctionnels a été réalisée en plusieurs étapes successives. L'aptitude des dérivés mono-et bis-pyrène à s'agréger a été étudiée en fonction de la température (RMN-¹H, spectroscopie UV-visible et d'émission) dans le diméthylsulfoxyde et dans l'*o*-dichlorobenzène, ce dernier s'avérant comme attendu plus favorable.

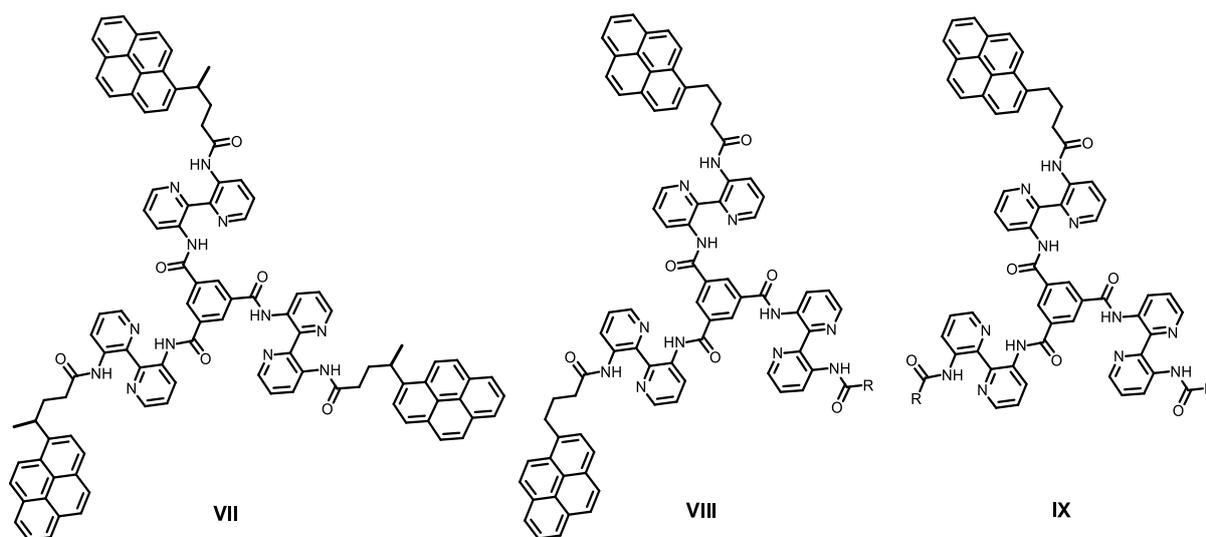
Notons que le repliement conformationnel des systèmes bis(urée) à haute température, déjà observé par RMN ¹H dans le cas du LMWG non-fonctionnel **II** (chapitre II), est ici confirmé par spectroscopie de fluorescence dans le cas du dérivé bis(pyrène) **III** par formation d'un excimère intramoléculaire. L'unité pyrényle joue ici le rôle de sonde conformationnelle, renseignant ainsi de manière avantageuse sur l'organisation spatiale de la molécule.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'attachement de trois unités pyrène autour d'une plateforme de symétrie C₃ formée d'un cœur central benzène substitué sur les positions 1, 3 et 5 par des unités diamido-2,2'-bipyridine qui peuvent à leur tour être fonctionnalisées par divers fragments. L'intérêt de cette approche réside dans la capacité de cette plateforme de s'auto-assembler par des interactions π - π et liaisons hydrogène pour former des fibres supramoléculaires qui peuvent conduire par la suite à des gels, cristaux liquides, rubans, fibres, etc. Ainsi, nous avons synthétisé l'organogélateur **V** de symétrie C₃ comportant trois unités pyrène, ce qui représente seulement le deuxième exemple d'introduction d'unités électroactives, après la famille des tris(TTF) synthétisée au laboratoire, autour du cœur benzène-1,3,5-tris(3,3'-diamido-2,2'-bipyridine). Des gels dans la tétraline et divers solvants chlorés ont pu être obtenus, mais à noter surtout le fait que pour des gels mixtes (**III** + **V**) dans *o*DCB les quantités nécessaires de chaque composant pour la co-gélification sont inférieures aux concentrations critiques de gélification (CCG) des deux dérivés pris séparément. De plus, la morphologie des fibres formant les xérogels correspondants est différente en fonction du rapport des deux gélateurs **III** et **V**. Remarquablement, alors que le dérivé **V** seul forme un gel dans le tétrachloroéthane à une concentration assez élevée (65 mg/mL), l'ajout d'accepteurs plans tels le TCNQ, TCNQ-F₄, TNB ou NDI favorise la gélification de **V** à une concentration beaucoup plus faible (8 mg/mL). Un paramètre important dans le processus de gélification des mélanges donneur-accepteur semble être l'occupation volumique de l'accepteur avant le pouvoir oxydant, car le gel commence à se former à de très faibles quantités d'accepteur TNB rajouté. Dans tous les cas il y a formation de complexes à transfert de charge qui ont été mis en évidence par des études ¹H-RMN en fonction de la température et spectroscopie UV-visible. L'étude des propriétés d'émission de ces gels s'est avérée riche en renseignements, car il y a, suivant la longueur d'onde d'excitation et la température, émission due soit au pyrène, à l'accepteur ou à l'unité bipyridine seuls, soit à l'exciplexe D-A, soit à l'excimère du pyrène.

En tant que perspectives à court terme il nous semble absolument essentiel de tester les propriétés de transport des xérogels dérivés des gels D-A avec le composé tris(pyrène) **V** de symétrie C₃. D'autre part, une des limitations de la stratégie de mise en forme des gels de **I** et **II** discutée dans le chapitre II était la faible quantité de fibres déposée dans les pores des membranes, car les valeurs pour les CCG de **I** et **II** sont assez basses. Nous avons vu que le dérivé **V** seul est un organogélateur plutôt "mauvais", ce qui pourrait cependant

s'avérer un avantage pour la stratégie membranes, permettant un remplissage plus quantitatif des pores, avec, en plus, un matériau luminescent.

Une autre piste que n'avons pas encore explorée est la possibilité de contrôler l'hélicité des fibres supramoléculaires obtenues par auto-assemblage,[303] en introduisant de la chiralité sur la chaîne alkyle entre le pyrène et le COOH dans l'intermédiaire de synthèse, comme par exemple dans l'acide 4-(1-Pyrényl)-pentanoïque[304] à partir duquel on peut envisager la préparation du composé **VII** de symétrie C3 (Schéma). Alternativement, nous pouvons envisager la désymétrisation du motif C3 [287, 305] en introduisant seulement une ou deux unités pyrène combinées avec un autre fragment qui peut être chiral ou porter une autre fonctionnalité, comme dans les composés génériques **VIII** et **IX** (Schéma).



303. F. Aparicio, B. Nieto-Ortega, F. Nájera, F. J. Ramírez, J. T. López Navarrete, J. Casado, and L. Sánchez, Inversion of Supramolecular Helicity in Oligo-p-phenylene-Based Supramolecular Polymers: Influence of Molecular Atropisomerism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5, 1373-1377.
304. M. S. Newman and S. Kumar, A new synthesis of benzo[a]pyrene. 7,10-Dimethylbenzo[a]pyrene. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 20, 3284-3286.
305. M. A. J. Gillissen, M. M. E. Koenigs, J. J. H. Spiering, J. A. J. M. Vekemans, A. R. A. Palmans, I. K. Voets, and E. W. Meijer, Triple Helix Formation in Amphiphilic Discotics: Demystifying Solvent Effects in Supramolecular Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *136*, 1, 336-343.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 300 (1H : 300 MHz, 13C : 75 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont données en hertz (Hz). Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet ; brs : broad;
- d : doublet ;
- t : triplet ;
- quadr. : quadruplet ;
- quint. : quintuplet ;
- m : massif.

Les spectres RMN-¹H sont décrits selon : δ (multiplicité, constante de couplage, nombre de protons).

Les points de fusion (M.p) ont été mesurés sur un banc Kofler. Les températures sont données en degré Celsius (°C).

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR VERTEX 70. Le solide étudié est broyé puis déposé sur un cristal de diamant du spectromètre. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les spectres Raman ont été enregistrés par Jean-Yves Mévellec à l'IMN de Nantes sur un spectromètre Invia Renishaw ($\lambda_{\text{laser}} = 632 \text{ nm}$).

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service d'Analyses « Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires PIAM », Angers.

Les spectres de masse de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N₂ ($\lambda = 337 \text{ nm}$), à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. La matrice utilisée est le dithranol (Angers, Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires PIAM).

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Perkin Elmer Lambda 2 et 19. Les positions des bandes sont exprimées en nanomètres (nm).

Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Photon Technology International QuantaMaster 4.

Les études de voltammétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EG&G PAR modèle 273 ou 273A. L'analyte (10^{-4} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est dissous dans un solvant (qualité CLHP) contenant l'électrolyte support ($\text{NBu}_4\text{PF}_6 - 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). La cellule d'électrochimie est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et une électrode de référence en argent. Les potentiels sont indiqués par rapport au couple ferrocénium / ferrocène.

Les analyses thermiques (Differential Scanning Calorimeters DSC) ont été enregistrées sur un appareil DSC Q20 avec la référence d'alumine. Les transitions gel-sol ne sont obtenues que pour des concentrations supérieures à 10 mg/mL du gélifiant. Un morceau de gel (à une concentration bien plus élevée que la CCG – dans le cas contraire, aucun signal n'a été observé) a été placé dans la cuvette de DSC (la masse de l'échantillon peut varier en fonction du solvant utilisé mais la capsule est systématiquement remplie au 2/3 de son volume).

Microscopies :

Les images de microscopie optique et optique à lumière polarisée ont été enregistrées sur un appareil LEICA DM2500P pour les échantillons déposés sur une lame de verre.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été enregistrées sur un appareil JEOL JSM 6301F, tension d'accélération 3 kV (les échantillons ont été déposés sur une lame de verre), dans un champ ultravide (pression < 10⁻⁵ mBar). (Les images ont été enregistrées par Romain Mallet à la plateforme SCIAM, Angers)

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) ont été enregistrées sur un appareil JEOL JEM1400, tension d'accélération 120 kV (les échantillons ont été déposés sur une grille de carbone avec la taille des pores de 100 nm de diamètre). (Les images ont été enregistrées par Romain Mallet à la plateforme SCIAM, Angers)

Membrane d'alumine anodique Whatman : 25 mm de diamètre, 60 µm d'épaisseur et 200 nm de diamètre des pores.

Procédure de dissolution de la membrane d'alumine : La membrane est immergée dans de la soude (5M) jusqu'à disparition totale de l'alumine. La suspension est rincée 3 fois dans de l'eau distillée par centrifugation. Le matériau obtenu est dispersé dans l'eau pour pouvoir le déposer sur une lame de verre. Les échantillons, après évaporation de l'eau, sont observés par différentes méthodes microscopiques.

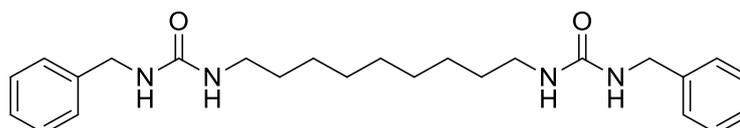
Les solvants de synthèse sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels :

- CaH₂ pour le dichlorométhane ;
- KOH et MgSO₄ pour l'acétonitrile et le diméthylformamide.

Synthèse :

❖ I-Benzyl-3-[9-(3-benzylureido)nonyl]urea (I)[36]

Benzylisocyanate (1.17 g, 10mmol) was slowly added to a stirred solution of 1,9-diaminononane (0.8 g, 5 mmol) in dichloromethane (30 mL). A gel-like precipitate was formed immediately. After stirring overnight, the crude product was collected by filtration as a white waxy solid. The product was purified by suspending the waxy solid in dichloromethane (30 mL), stirring for 1 h, and collecting the product on a glass filter. This procedure was repeated when necessary. After drying under vacuum **I** was obtained as a white solid in 67% yield.



M.p. 198-200°C ;

¹H-NMR (300 MHz, D₆-DMSO, 120°C, TMS): δ = 7.27 (m, 10H), 6.12 (brs, 2H), 5.75 (brs, 2H), 4.21 (d, ³J (H, H) = 5.9 Hz, 4H), 3.05 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.28 (s, 10H);

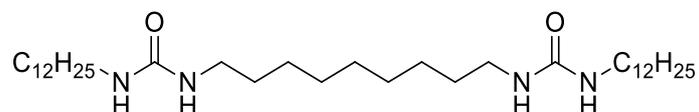
¹³C NMR (75.48 MHz, D₆-DMSO, 120°C, TMS): δ = 157.8, 140.7, 127.7, 126.7, 126.1, 42.8, 39.1, 29.7, 28.6, 28.4, 26.0;

IR-ATR: ν (cm⁻¹) 3315, 2922, 1618, 1571, 1241;

C₂₅H₃₆N₄O₂ (424.58): calcd. C 70.72, H 8.55, N 13.20, found C 70.02, H 8.51, N 13.21.

❖ **1-Dodecyl-3-[9-(3-dodecylureido)nonyl]urea (II)[36]**

Compound **II** was synthesized as described for **I**, starting from 1,9-diaminononane (0.8 g, 5 mmol) and dodecylisocyanate (2.3 g, 11 mmol). After drying under vacuum, **II** was obtained as a white solid in 93% yield.



M.p. 168-170°C;

¹H-NMR (300 MHz, D₆-DMSO, 120°C, TMS): δ = 5.4 (brs, 4H) 2.96 (m, 8H) 1.35 (br. 8H) 1.27 (br, 46H) 0.85 (t. ³J(H,H) = 6.5Hz, 6H);

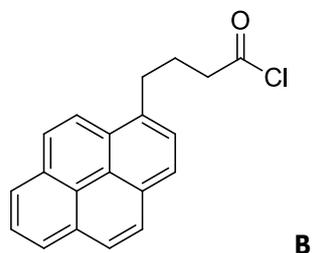
¹³C NMR (75.48 MHz, D₆-DMSO, 120°C, TMS): δ = 157.6, 38.9, 30.5, 29.4, 28.2, 28.0, 27.8, 25.7, 21.2, 12.8;

IR-ATR: ν (cm⁻¹) 3322, 2921, 1614, 1570, 1240;

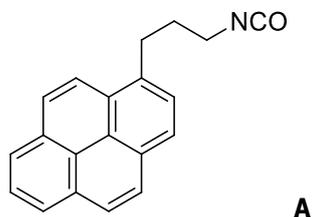
C₃₅H₇₂N₄O₂ (580.98): calcd. C 72.36, H 12.49, N 9.64, found C 71.93, H 12.53, N 9.77.

❖ **1-Pyrene butyric acid chloride B**

Oxalyl chloride (653 μL, 1.1 eq.) and DMF (three drops) were added to a suspension of 1-pyrenebutyric acid (2 g, 6.92 mmol) in chloroform (20 mL). The reaction started immediately (with the outgassing of CO + CO₂). The reaction was stirred for one hour at room temperature. A dark brown oil of 1-pyrenebutyric acid chloride was obtained after evaporation in a rotary evaporator.



❖ **1-(3-isocyanatopropyl)pyrene A:**

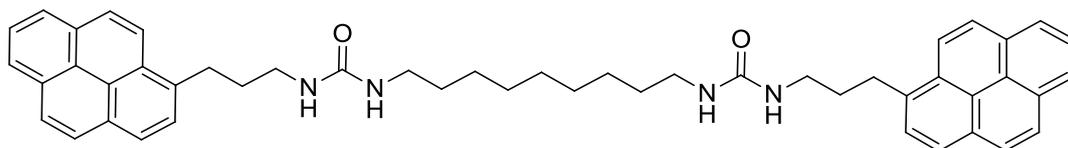


To a solution of 1-pyrenebutyric acid (500 mg, 1.73 mmol) in anhydrous toluene (30 mL) were added triethylamine (0.25 mL, 1 eq.) and diphenylphosphoryl azide (0.37 mL, 1 eq.). After 2 h stirring at room temperature, the reaction mixture was heated to reflux at 80 °C overnight. Then, the solid was purified by filtration with hyflo (EP/CH₂Cl₂ = 75/25) TLC: EP/CH₂Cl₂ = 25/75). The residue was dissolved in toluene and washed with a saturated NH₄Cl solution (50 mL) and water (50 mL). A light yellow liquid **A** (343 mg, 1.19 mmol) was obtained after the evaporation of toluene (69% yield).

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]-DMSO, 120°C, TMS): δ = 8.26-7.85 (m, 9H, Ar-H); δ = 3.43 (p, 4H); δ = 2.16 (p, 2H)

IR-ATR: 2911(C-H), 2264(NCO⁻), 1605(C=O), 1462(C=N).

❖ **I-Pyrenepropyl-3-[9-(3-pyrenepropylureido)nonyl]urea (III)**



1,9-Diaminononane (94 mg, 0.6 mmol) was slowly added to a stirred solution of 1-(3-isocyanatopropyl)pyrene **A** (343 mg, 1.2 mmol) in acetonitrile (50 mL). A gel-like precipitate was formed immediately. The reaction mixture was heated at 50 °C for 50 h. The product was collected by filtration, washed with dichloromethane and dried with pentane. After drying under vacuum, a light yellow solid was obtained (**III**: 75% yield).

M.p= 229-231°C

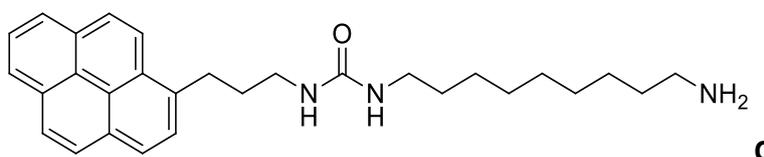
¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 120°C, TMS): δ = 8.36-7.93 (m, 18H, Ar-H); δ = 5.68;5.51 (br, 4H); δ = 3.35 (t, 4H, CH₂-Ar); δ = 3.19 (q, 4H); δ = 3.02 (q,4H); δ = 1.96 (p, 4H); δ =1.40 (t, 4H); δ = 1.28 (br, 10H).

IR-ATR: 3317(N-H), 2930(C-H), 1614(C=O), 1570(C=C) cm⁻¹.

C₄₉H₅₂N₄O₂ (728.41): calcd. (%) C 80.73, H 7.19, N 7.69; found: C 78.85, H 6.92, N 7.37

❖ **Dissymmetric bisurea derivative IV:**

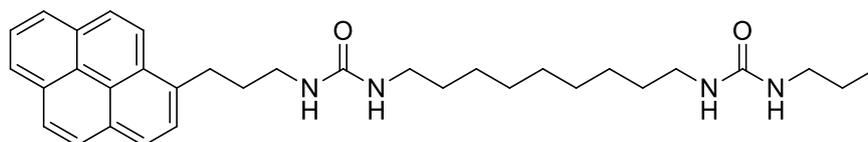
Synthesis of intermediate C



A solution of 1-(3-isocyanatopropyl)pyrene **A** (725 mg, 2.54 mmol) in DMF (70 mL) was added dropwise from an addition funnel into a three-necked flask containing 1,9- diaminononane (1608 mg, 10.16 mmol, 4 eq.) in DMF (30 mL) at 80 °C. A white precipitate appeared and the reaction mixture was allowed to react at 80 °C overnight. Then, the white precipitate was filtered off and the filtrate was evaporated in a rotary evaporator. A yellow oil is obtained, which gives rise to a yellow solid after cooling. The latter is washed with DCM with sonication, then rinsed with AcOEt and washed with pentane to give the monoamine pyrene intermediate **C** as a white solid (613 mg, 54%).

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 120°C, TMS): δ = 8.36-7.94 (m, 9H, Ar-H); δ = 5.95; 5.81; (br, 2H); δ = 3.29; 3.13; 2.98 (q, 8H); δ = 1.87 (qt, 2H); δ = 1.36; 1.24 (br, 14H).

❖ **Compound IV:**



Propyl isocyanate (258 μ L, 2.75 mmol, 2 eq.) was added to a solution of monoamine pyrene intermediate **C** (610 mg, 1.375 mmol) in DMF (50 mL). The clear brown solution was heated at 80 °C for 48 h. Then, the red brown solution was cooled to room temperature, the precipitate was filtered, and the brown filtrate was evaporated under vacuum. Ethyl ether (200 mL) was added and the corresponding brown precipitate was filtered, rinsed with ethyl ether, pentane, and finally dried under vacuum (165 mg, Y = 23%).

M.p. 108-110°C

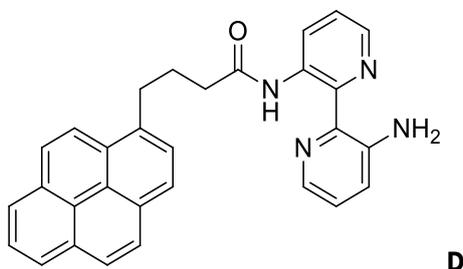
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 120°C, TMS): δ = 8.36-7.94 (m, 9H, Ar-H); δ = 5.67; 5.50; 5.44 (br, 4H); δ = 3.36; 3.19 (t, 4H, 2 CH₂); δ = 3.00 (q, 4H, 2 CH₂); δ = 1.97 (t, 2H); δ = 1.29 (br, 14H), δ = 0.85 (t, 3H).

IR-ATR: 3314(N-H), 2926(C-H), 1616(C=O), 1572(C=C) cm^{-1} .

$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$ (528.35): calcd. C 74.96, H 8.39, N 10.60, found C 70.94, H 8.27, N 10.99.

❖ C3 symmetry Compound V

Synthesis of intermediate D



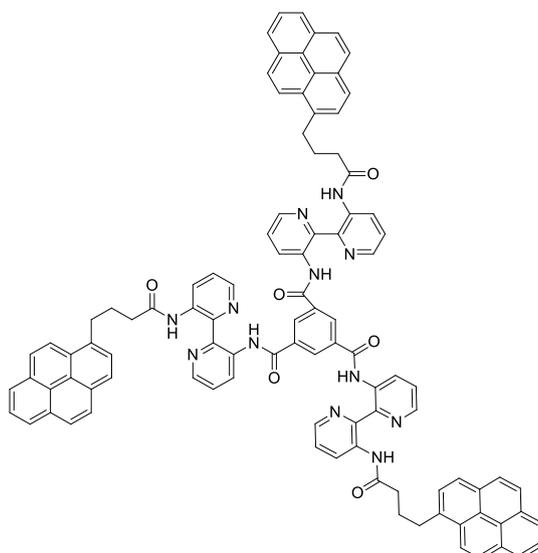
1-Pyrenebutyric acid chloride **B** (2123 mg, 6.92 mmol) in dry DCM (20 mL) was added dropwise with a syringe to a cold solution in a three-necked flask containing 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine (2,58 g, 13.84 mmol, 2 eq.), triethylamine (934 μ L, 6.92 mmol, 1 eq.) and dry DCM (30 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 2 h, and allowed to warm at room temperature overnight. The brown solution was evaporated in a rotary evaporator. The product is purified by column chromatography (eluent: EtOAc:DCM = 1:9). The product was then precipitated with pentane to give a light yellow solid (m = 2443 mg, 77%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): δ = 13.56 (s, 1H); δ = 9.09-6.86 (m, 15H, Ar-H); δ = 6.44 (s, 2H, NH₂); δ = 3.47(t, 2H); δ = 2.58 (t, 2H); δ = 2.37 (t, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$, TMS): δ = 172.04, 144.72, 143.24, 140.68, 138.43, 135.82, 135.72, 134.89, 131.38, 130.88, 129.91, 128.74, 128.60, 127.48, 127.42, 127.32, 126.65, 125.78, 125.07, 124.98, 124.83, 124.79, 124.74, 123.84, 123.38, 122.68, 38.20, 32.66, 27.35.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ (456.20): calcd. C 78.92, H 5.30, N 12.27; found: C 79.11, H 5.33, N 12,06.

❖ Compound V



A cold solution of 1,3,5-benzentricarboxylic acid chloride (284 mg, 1.07 mmol, 0.2 eq.) in dry DCM (10 mL) was added dropwise with a syringe to a three-necked flask containing **D** (2443 mg, 5.35 mmol, 1 eq.), triethylamine (722 μ L, 5.35 mmol, 1 eq.) and dry DCM (70 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 2 h and allowed to warm at room temperature overnight. The pale yellow precipitate was filtered, washed with DCM, pentane, then dried *in vacuo* to obtain a white solid (m = 1388 mg, Y = 85%).

M.p. : 188-190°C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_2]1,1,2,2\text{-tetrachloroethane}$, TMS): δ = 15.26 (s, 3H); δ = 13.60 (s, 3H); δ = 9.34-7.14 (m, 48H, Ar-H); δ = 3.44; 2.55; 2.34 (br, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_2]1,1,2,2\text{-tetrachloroethane}$, TMS): δ = 171.80, 163.34, 141.21, 140.97, 140.43, 139.88, 136.78, 136.72, 135.50, 135.39, 131.01, 130.45, 129.58, 129.19, 128.95, 128.40, 127.30, 127.18, 126.60, 125.81, 124.87, 124.70, 124.51, 124.15, 123.51, 123.08, 37.93, 32.23, 26.88.

IR-ATR: 2927(br), 1671(C=O), 1564(C=C) cm^{-1} .

$\text{C}_{99}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_6$ (528.35): calcd. C 77.93, H 4.76, N 11.02, found C 76.79, H 4.64, N 10.73.

ANNEXE

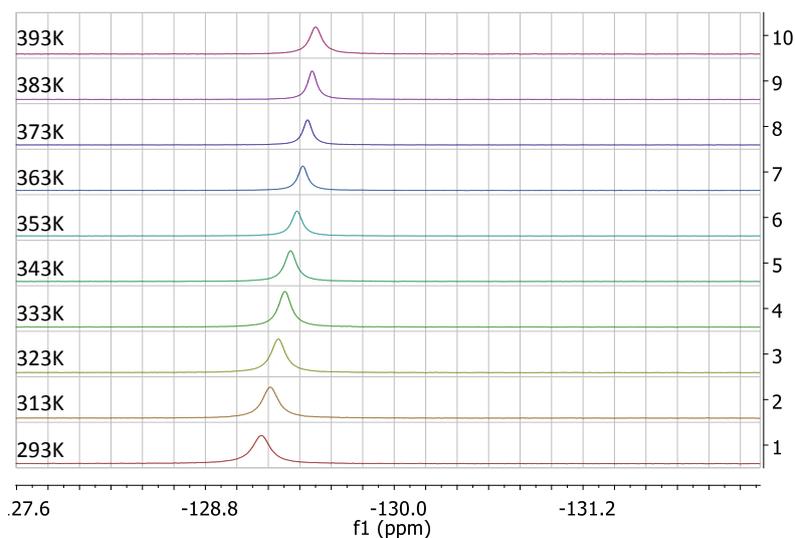


Figure 115. Evolution du spectre RMN- ^1H du TCNQ- F_4 dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane en fonction de la température ($C = 15,72 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

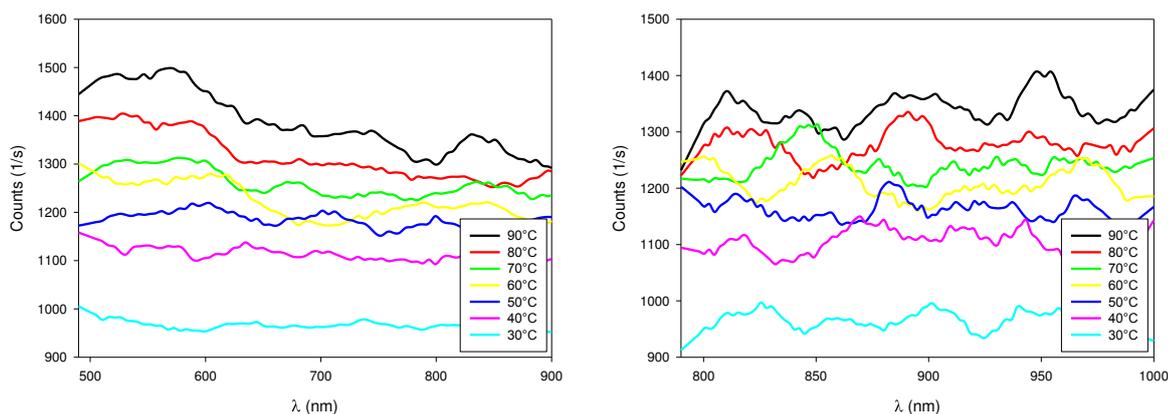


Figure 116. Spectres d'émission du mélange donneur-accepteur (V-TCNQ (3 équiv.)) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($[V] = 5,24 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en fonction de la température : a) $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ et b) $\lambda_{\text{exc}} = 788 \text{ nm}$.

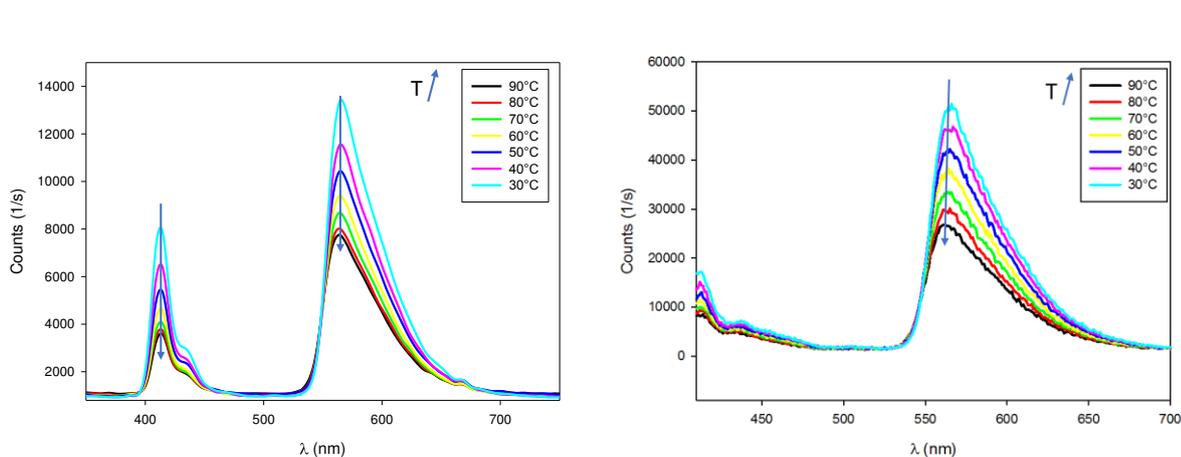


Figure 117. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission du NDI dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($C = 10,48 \cdot 10^{-3}\text{M}$) : a) $\lambda_{\text{exc}} = 344 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$.

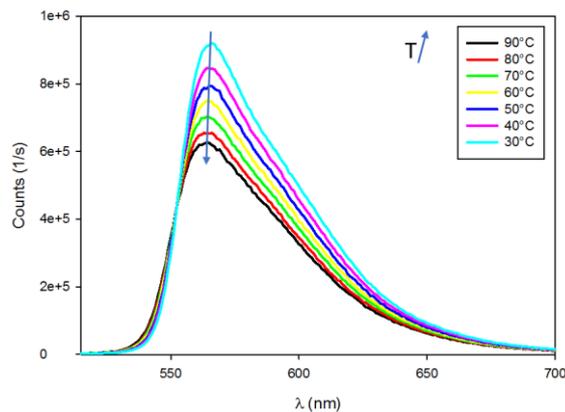


Figure 118. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission à $\lambda_{exc} = 510$ nm du NDI dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($C = 10,48 \cdot 10^{-3}M$).

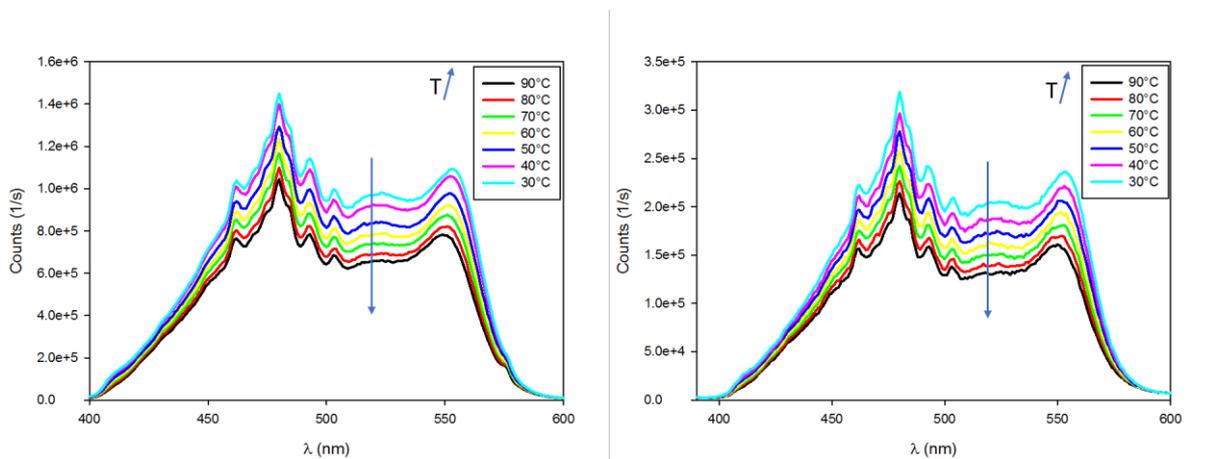


Figure 119. Evolution en fonction de la température des spectres d'excitation du NDI dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($C = 10,48 \cdot 10^{-3}M$) : a) $\lambda_{em} = 565$ nm, b) $\lambda_{em} = 630$ nm.

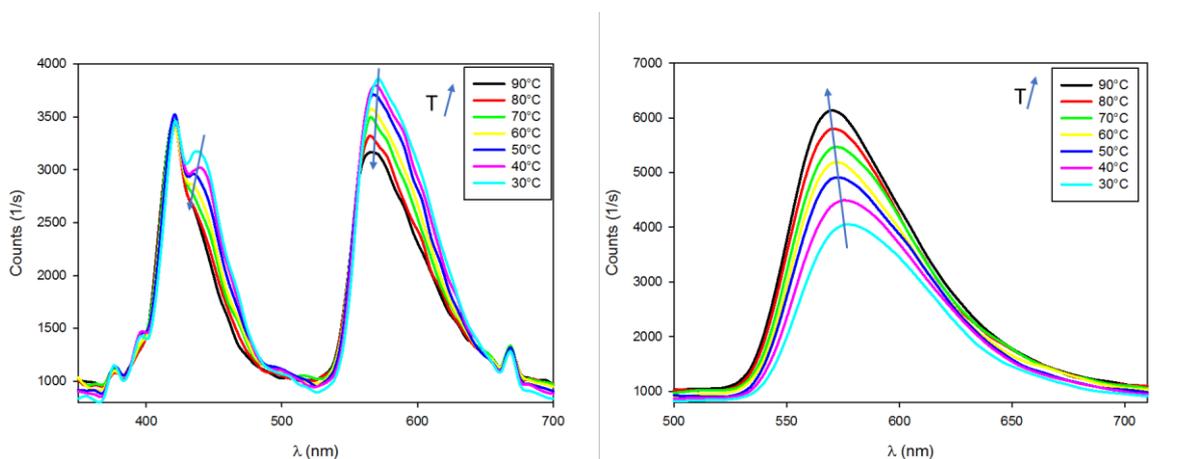


Figure 120. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission du mélange (Pyrène+NDI) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($[Pyrène] = 15,72 \cdot 10^{-3}M$, $[NDI] = 10,48 \cdot 10^{-3}M$) : a) $\lambda_{exc} = 344$ nm, b) $\lambda_{exc} = 405$ nm.

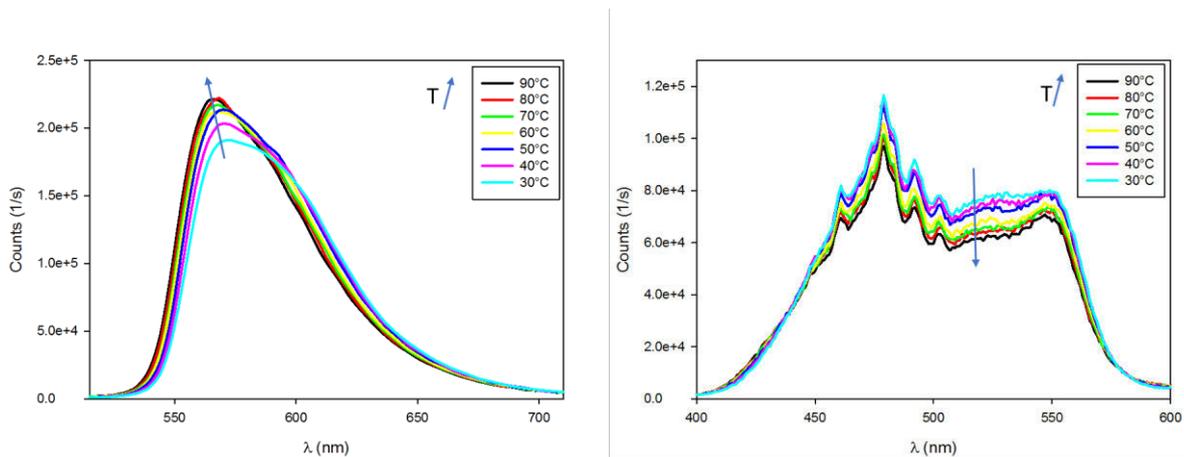


Figure 121. Evolution en fonction de la température des spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 510$ nm, à gauche) et d'excitation ($\lambda_{em} = 630$ nm, à droite) du mélange (Pyrène+NDI) dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($[Pyrène] = 15,72 \cdot 10^{-3} M$, $[NDI] = 10,48 \cdot 10^{-3} M$).

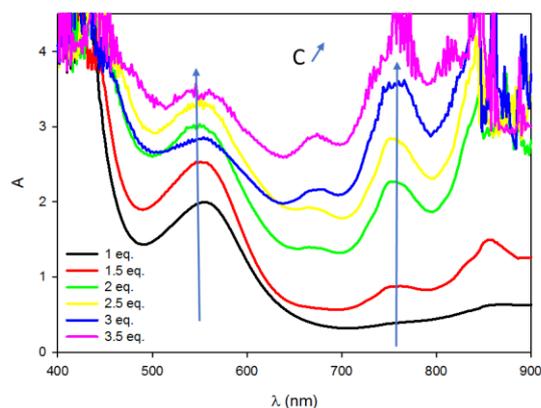


Figure 122. Spectres d'absorption UV-visible (1,1,2,2-tétrachloroéthane) des gels du composé **V** en fonction du nombre équivalent de TCNQ-F₄ ($[V] = C = 5,24 \cdot 10^{-3} M$, $[TCNQ-F_4] = C' = 2C$)

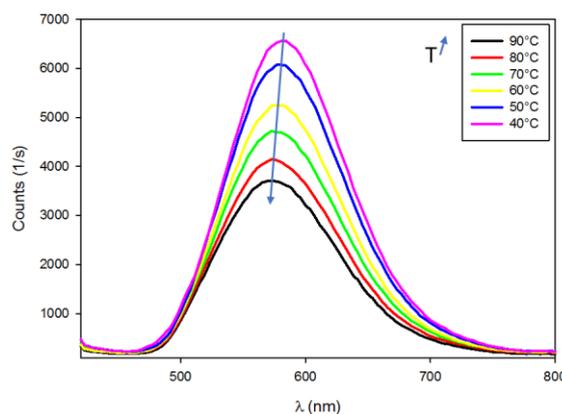


Figure 123. Evolution du spectre d'émission du TCNQ-F₄ en fonction de la température ; solvant : 1,1,2,2-tétrachloroéthane, $[TCNQ-F_4] = 10,48 \cdot 10^{-3} M$, $\lambda_{exc} = 405$ nm.

RESUME

Ce travail de thèse a pour objet l'étude d'organogélifiants bis(urée) originaux de faible masse moléculaire (LMWG), intégrant ou non des unités fluorescentes pyrènes. Il intègre les aspects liés à la synthèse organique de ces systèmes, l'étude de leur capacité de gélification pour des solvants variés, la caractérisation des édifices auto-assemblés correspondants -en particulier à l'aide de méthodes spectroscopiques et de microscopies variées-, et enfin la mise en œuvre d'une méthode originale de structuration par alignement des fibres auto-assemblées.

Deux premiers organogélifiants bis(urée) modèles ont été synthétisés et leur aptitude à geler de multiples solvants ainsi que la structuration des auto-assemblages correspondant ont été étudiées en détail (RMN, microscopies optiques et électroniques). L'étude de l'alignement des fibres résultantes a été réalisée avec succès en utilisant un gabarit, par remplissage des pores d'une membrane d'alumine, puis dissolution de cette dernière.

Une seconde série d'organogélifiants bis(urée), intégrant cette fois une, deux ou encore trois unités fluorescentes pyrène a été synthétisée. L'intégration covalente de cette unité dans nos gels s'est révélée intéressante à plusieurs titres. D'abord, celle-ci joue le rôle de sonde interne permettant une caractérisation approfondie de la structuration des édifices auto-assemblés à l'aide des spectroscopies d'absorption et d'émission en fonction de la température. Cette unité participe par ailleurs à la robustesse des objets nanostructurés, comme remarquablement mis en évidence dans les gels hybrides associant les gélifiants tris(pyrényles) de symétrie C₃, soit à un gélifiant porteur de deux unités pyrène ou soit à un dérivé accepteur- π d'électrons, introduit dans le milieu.

Mots-clés :

Organogel, xérogel, urée, pyrène, microscopie, MEB, MET, fluorescence, membrane d'alumine

ABSTRACT

This thesis focuses on the study of original bis(urea) low molecular weight organogelators (LMWG), integrating or not fluorescent pyrene units. This study integrates organic synthesis of these systems, study of their gelling capacity for various solvents, characterization of the corresponding self-assembled structures through various spectroscopic and microscopy techniques, and finally implementation of an original structuring method by alignment of the self-assembled fibers.

Two first model bis(urea) organogelators were synthesized and their ability to gel multiple solvents as well as the structuration of the corresponding self-assemblies have been studied in detail (NMR, optical and electron microscopy). Alignment of the resulting fibers has been successfully performed using a template method, by filling the pores of an alumina membrane, followed by dissolution of the latter. A second series of bis(urea) organogelators, which incorporate one, two or three pyrene fluorescent units was synthesized. The integration of this unit in our gels has proved useful in several ways. First, it acts as an internal probe for further characterize the resulting self-assembled structures, using variable temperature absorption and emission spectroscopies. The pyrene unit also contributes to the robustness of the nanostructured objects, as remarkably evidenced in hybrid gels involving tris(pyrenyl) C₃ symmetry gelators associated to either a bis(pyrenyl) gelator or to a π -acceptor derivative.

Keywords :

Organogel, xerogel, urea, pyrene, microscopy, SEM, TEM, fluorescence, alumina membrane

Thèse de Doctorat

Thanh-Loan LAI

Organogels photoactifs : Synthèse, structuration et propriétés

Photoactive organogels : Synthesis, structuration and properties

Résumé

Ce travail de thèse a pour objet l'étude d'organogélifiants bis(urée) originaux de faible masse moléculaire (LMWG), intégrant ou non des unités fluorescentes pyrènes. Il intègre les aspects liés à la synthèse organique de ces systèmes, l'étude de leur capacité de gélification pour des solvants variés, la caractérisation des édifices auto-assemblés correspondants - en particulier à l'aide de méthodes spectroscopiques et de microscopies variées, et enfin la mise en œuvre d'une méthode originale de structuration par alignement des fibres auto-assemblées. Deux premiers organogélifiants bis(urée) modèles ont été synthétisés et leur aptitude à geler de multiples solvants ainsi que la structuration des auto-assemblages correspondant ont été étudiées en détail (RMN, microscopies optiques et électroniques). L'étude de l'alignement des fibres résultantes a été réalisée avec succès en utilisant un gabarit, par remplissage des pores d'une membrane d'alumine, puis dissolution de cette dernière. Une seconde série d'organogélifiants bis(urée), intégrant cette fois une, deux ou encore trois unités fluorescentes pyrène a été synthétisée. L'intégration covalente de cette unité dans nos gels s'est révélée intéressante à plusieurs titres. D'abord, celle-ci joue le rôle de sonde interne permettant une caractérisation approfondie de la structuration des édifices auto-assemblés à l'aide des spectroscopies d'absorption et d'émission en fonction de la température. Cette unité participe par ailleurs à la robustesse des objets nanostructurés, comme remarquablement mis en évidence dans les gels hybrides associant les géliants tris(pyrényles) de symétrie C₃, soit à un géliant porteur de deux unités pyrène ou soit à un dérivé accepteur- π d'électrons, introduit dans le milieu.

Mots clés

Organogel, xérogel, urée, pyrène, microscopie, MEB, MET, fluorescence, membrane d'alumine

Abstract

This thesis focuses on the study of original bis(urea) low molecular weight organogelators (LMWG), integrating or not fluorescent pyrene units. This study integrates organic synthesis of these systems, study of their gelling capacity for various solvents, characterization of the corresponding self-assembled structures through various spectroscopic and microscopy techniques, and finally implementation of an original structuring method by alignment of the self-assembled fibers. Two first model bis(urea) organogelators were synthesized and their ability to gel multiple solvents as well as the structuration of the corresponding self-assemblies have been studied in detail (NMR, optical and electron microscopy). Alignment of the resulting fibers has been successfully performed using a template method, by filling the pores of an alumina membrane, followed by dissolution of the latter. A second series of bis(urea) organogelators, which incorporate one, two or three pyrene fluorescent units was synthesized. The integration of this unit in our gels has proved useful in several ways. First, it acts as an internal probe for further characterize the resulting self-assembled structures, using variable temperature absorption and emission spectroscopies. The pyrene unit also contributes to the robustness of the nanostructured objects, as remarkably evidenced in hybrid gels involving tris(pyrenyl) C₃ symmetry gelators associated to either a bis(pyrenyl) gelator or to a π -acceptor derivative.

Key Words

Organogel, xerogel, urea, pyrene, microscopy, SEM, TEM, fluorescence, alumina membrane