



HAL
open science

Edifices porphyrine-diaryléthène : synthèses et propriétés

Thomas Biellmann

► **To cite this version:**

Thomas Biellmann. Edifices porphyrine-diaryléthène : synthèses et propriétés. Autre. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF021 . tel-01663056v1

HAL Id: tel-01663056

<https://theses.hal.science/tel-01663056v1>

Submitted on 13 Dec 2017 (v1), last revised 15 Dec 2017 (v2)

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.

ÉCOLE DOCTORALE des SCIENCES CHIMIQUES

Laboratoire CLAC, UMR 7177

THÈSE présentée par :

Thomas BIELLMANN

soutenue le : **19 mai 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **CHIMIE**

**Edifices porphyrine-diaryléthène :
synthèses et propriétés**

THÈSE dirigée par :

M. WEISS Jean
Mme WYTKO Jennifer

Directeur de Recherche, CNRS
Chargée de Recherche, CNRS

RAPPORTEURS :

M. FAGES Frédéric
M. RICHETER Sébastien

Professeur, Université d'Aix-Marseille
Maître de Conférences, Université de Montpellier

Université de Strasbourg
École doctorale des sciences chimiques
Fondation FRC
Institut de Chimie, UMR 7177

Thèse présentée par :
Thomas BIELLMANN
Soutenue le : 19 mai 2017

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**
Discipline : Chimie

Edifices porphyrine-diaryléthène : synthèses et propriétés

Directeur de Thèse :

Dr. Jean Weiss
Dr. Jennifer Wytko

Directeur de recherche du CNRS, Université de Strasbourg
Chargée de recherche du CNRS, Université de Strasbourg

Rapporteurs :

Pr. Frédéric Fages
Dr. Sébastien Richeter

Professeur, Université d'Aix-Marseille
Maître de conférence, Université de Montpellier.

« Si tu essaies, tu as une chance de perdre. Si tu n'essaies pas, tu as déjà perdu. »

Barack Obama

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite remercier le Professeur Frédéric Fages et le Docteur Sébastien Richeter d'avoir accepté de juger mes travaux de doctorat.

Je remercie la Fondation pour la Recherche en Chimie d'avoir financé mes travaux de thèse.

Je souhaite te remercier, Jean, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ma thèse au laboratoire CLAC sous ta direction. Je te remercie aussi pour ton écoute et ton humanité qui m'ont permis d'évoluer sereinement durant ces trois ans et demi bien que le chemin fût parfois semé d'embûches, aussi bien scientifiques que personnelles.

Jennifer, je te remercie pour ta gentillesse et ton attention qui n'ont d'égal que ta patience infinie, surtout durant la rédaction du manuscrit. Je souhaite aussi vous remercier tous les deux pour l'encadrement et les discussions scientifiques qui m'ont permis de conduire mes travaux de thèse correctement et de progresser durant ces trois ans.

Je remercie le Dr. Véronique Guerchais et le Dr. Julien Boixel de m'avoir permis de conduire des expériences au sein du laboratoire d'Organoméalliques pour l'Optique, à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Je remercie tout particulièrement Julien, pour l'encadrement durant mes séjours et ses conseils qui m'ont permis de plus facilement m'approprier la chimie des DTEs.

Je remercie Agostino et le Pr. Paolo Samorì pour les études de fluorescence qu'ils ont réalisés et les discussions scientifiques qui en découlent.

Mes remerciements vont aussi au Pr. Laurent Ruhlmann et au Pr. Corinne Boudon, du laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide de l'Insitut de Chimie de Strasbourg, pour les études d'électrochimie et de spectroélectrochimie effectuées dans un temps très court et les discussions scientifiques qui vont avec.

Je souhaite remercier Aurore, présente au laboratoire durant ma première année de thèse, pour son amitié et sa bonne humeur qui ont égaillé nombre de mes journées et pour ses conseils toujours avisés.

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire ainsi que ceux des laboratoires voisins, le groupe de Peter Faller puis dernièrement le groupe de Valérie Heitz pour la bonne ambiance qui a toujours été au rendez-vous durant ces trois ans. Merci donc à Romain, l'Agent J, Julien, Mathilde, Hervé, Baptiste, Mary-Ambre, l'Agent K, Declan, Peter, El Chapa, Laurent, Alice, Jimmy, Nicolas, Valérie, Angélique, Stéphanie, Ryan, Sébastien.

Je remercie aussi, deux personnes exceptionnelles qui ont toujours été là, dans les bons et les mauvais moments. Le Tonton micro-sièste ; sans toi qu'aurait été mes soirées et mes sorties nocturnes, premier fournisseur de fou-rire de la fac de chimie de Strasbourg. Le Tonton Jésus ; thérapeute par le Son par encore officiellement reconnu mais qui mériterait une Statut.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis et ma famille qui ont suivi ces trois ans de près ou de loin mais toujours avec grand intérêt. J'adresse un remerciement spécial et chaleureux à ma compagne, Yulya, qui a toujours essayé de comprendre et de suivre ma thèse malgré sa formation de littéraire et qui a su me mettre des coups de pieds au cul dans mes moments de flemme et m'encourager dans mes moments de doutes. Sans toi, cette thèse aurait sûrement été moins aboutie.

Je souhaite aussi remercier tous le personnel des services d'analyses RMN, Masse et Analyse élémentaire et RX pour la qualité de leur travail et leur disponibilité : Lionel Allouche, Bruno Vincent et Maurice Coppe, Hélène Nierengarten, Stéphanie Kouaho, Martine Heinrich, Noémie Bourgeois, Lydia Karmazin et Corinne Bailly.

Je tiens aussi à grandement remercier Agnès et Elisabeth, respectivement secrétaire du laboratoire et de l'unité de recherche qui m'ont toujours aiguillé dans le dédale administratif français. De plus Agnès, je te suis infiniment reconnaissant d'avoir toujours fait le lien entre le laboratoire et certains de ses collaborateurs administratifs incompetents au moment de mon arrêt de travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	7
1. Introduction.....	8
1.1. Spintronique	9
1.2. Spintronique Organique.....	11
1.3. Objectif.....	13
1.4. Les dithiénylènes.....	16
1.4.1. Isomérisation et stabilité des isomères.....	16
1.4.2. Rendement quantique de photocyclisation	18
1.4.3. Résistance à la fatigue.....	19
1.4.4. Changements conformationnels photoinduits.....	20
1.4.5. Utilisation des propriétés géométriques des DTEs.....	21
1.4.6. Utilisation des propriétés électroniques des DTEs.....	21
1.4.7. Application des DTEs sur surfaces.....	23
1.5. Les porphyrines	25
1.6. Edifices DTEs-porphyrines.....	27
1.6.1. Contrôle de la fluorescence des porphyrines par les DTEs.....	27
1.6.2. Contrôle du transfert d'électrons par les DTEs.....	30
1.7. Conclusion.....	33
2. Synthèse des édifices tetra-DTE porphyrines.....	34
2.1. Méthodes de synthèse des DTEs : état de l'Art.....	34
2.1.1. DTEs dérivés du motif anhydride maléique.....	34
2.1.2. DTE dérivés du motif cyclopentène	35
2.1.3. DTEs dérivés du motif perfluorocyclopentène.....	36
2.2. Synthèse des DTEs ciblés	38
2.2.1. Synthèse d'un DTE dissymétrique modèle et de la porphyrine correspondante	39
2.2.2. Synthèse du DTE portant la fonction pyridyle et de la porphyrine correspondante	43
2.2.3. Synthèse de la porphyrine portant des fonctions thiols.....	45
2.3. Conclusion	51
3. Propriétés photochromes des édifices tetra-DTE porphyrines de $9H_2$: Photoisomérisation de $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$.....	53
3.1. Photoisomérisation de $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$	53
3.1.1. Suivi de la photoisomérisation par spectroscopie UV-visible	53
3.1.2. Suivi de la photoisomérisation par RMN 1H	58
3.1.3. Discussion.....	62
3.3. Etudes sur surfaces.....	67
3.3.1. Méthodes de dépôt sur surface.....	68
3.3.2. Dépôts de $9H_2$ sur des substrats	69
3.3.3. Conclusion.....	70
4. Edifice DTE-bis(porphyrines) : synthèse, caractérisations, études photochimiques et électrochimiques	72
4.1. Mode de communications dans les édifices multi-porphyriniques	73
4.2. Synthèse des édifices porphyrines-DTE-porphyrines.....	79
4.3. Etude de ^{43}Ni par spectroscopie d'absorption UV-visible	81
4.4. Etude de ^{43}Ni par spectroélectrochimie	83
4.5. Conclusion	89

Experimental section.....	93
Liste des Figures	114
LISTE DES SCHÉMAS	117
LISTE DES TABLEAUX	117

Introduction générale

Le développement de l'électronique moléculaire est devenu un enjeu d'avenir pour l'amélioration des performances de l'informatique et de la communication. Pour permettre à l'électronique moléculaire de remplir ces objectifs, à savoir la conception de composants souples et la baisse globale des coûts de production, qui pourrait lui permettre de s'installer de manière pérenne dans le paysage industriel de l'électronique, il faut obtenir des systèmes stables ne se dégradant pas avec le temps. Ces dernières années, plusieurs domaines de la chimie sont mis à l'épreuve de ce challenge. Par exemple, des systèmes de stockages de l'information ont été réalisés avec de l'ADN, du graphène, ou des molécules organiques. Ce dernier domaine promet la conception de matériaux moléculaires à l'échelle d'une molécule en utilisant le spin des molécules, permettant ainsi de miniaturiser les composants tout en diminuant le coût de fabrication de ces derniers. Ce domaine est appelé spintronique. Deux familles de molécules sont très prometteuses dans ce domaine : les porphyrines et les diaryléthènes. La combinaison de ces deux familles devrait permettre d'approcher le stockage de l'information à l'échelle moléculaire.

Le projet de cette thèse s'inscrit dans cette thématique, à savoir la conception de molécules possédant deux états stables distincts pouvant être définis par des stimuli extérieurs et lisibles sans altérer ces mêmes états pour permettre la création de mémoire organique. Le premier chapitre de cette thèse présente un bilan bibliographique du domaine de la spintronique. Le second chapitre présente les synthèses des édifices moléculaires réalisés au laboratoire pendant la thèse, ainsi que les difficultés rencontrées. Le troisième chapitre est ensuite consacré aux caractéristiques physico-chimiques de nos molécules, étudiées par spectroscopies d'absorption UV-visible, RMN et fluorescence, ainsi qu'aux premières études de dépôts sur surfaces, effectuées en partenariat avec le laboratoire de physique du Dr. Beaurepaire. Enfin, en raison d'observations inédites durant ces travaux, le dernier chapitre présente un autre type d'édifices moléculaires préparé pour mieux comprendre les interactions entre les diaryléthènes et les porphyrines au sein d'édifices covalents.

1. Introduction

Depuis 1947 et l'invention du premier transistor à effet de champ (Figure 1a) par les américains Bardeen, Shockley et Brattain (Figure 1b), l'industrie cherche à repousser les limites de la miniaturisation des composants électroniques à base de silicium (Figure 1c) pour augmenter la densité des composants électroniques de stockage d'information.

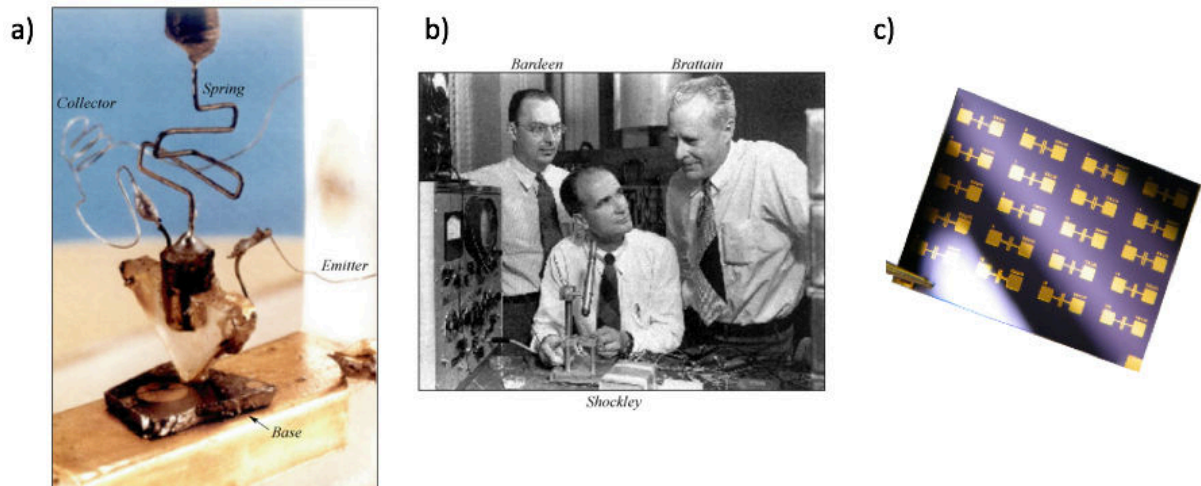


Figure 1 : a) premier transistor à point de contact inventé dans les laboratoires Bell, New Jersey, 1947. b) Photos des trois inventeurs du transistor : les américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain. c) Substrat en oxyde de silicium avec des électrodes d'or. Vingt OFETs par substrat commercialisés par Ossila.™

Dans ce but, diverses options ont été envisagées :

1) modifier la structure du transistor comme le fait la technologie dite FD-SOI (Fully-Depleted Silicon-On-Insulator) qui consiste à recouvrir le substrat d'une couche isolante pour améliorer les performances des composants électroniques en réduisant les effets parasites. Cette technologie consomme moins d'énergie que les transistors classiques en silicium massif. C'est aussi le cas de la technologie dite FinFET (Fin Field-Effect Transistor) qui consiste à graver les transistors en 3D et non en 2D,¹ permettant ainsi de diminuer la surface occupée par les transistors ;

2) changer le mode de fonctionnement des transistors, en s'orientant par exemple vers des transistors à effet tunnel ;

3) utiliser un autre semi-conducteur, tel que le titane, dans lequel les électrons auront une vitesse de déplacement plus rapide.

¹ Huang, X.; Lee, W.-C.; Kuo, C.; Hisamoto, D.; Chang, L.; Kedzierski, J.; Anderson, E.; Takeuchi, H.; Choi, Y.-K.; Asano, K. *IEEE Trans. Electron Devices* **2001**, *48*, 880.

Ce dernier point confirme que l'industrie de l'électronique cherche des alternatives au silicium. En effet, plus la taille du transistor en silicium diminue et plus les chaînes de production deviennent chères. Pour baisser les coûts de production, l'industrie développe par exemple des supports pour la lithographie de plus en plus grand. Plus le support est grand et plus il est possible de graver des circuits en une seule fois. Actuellement, les supports sont couramment de 300 mm et le secteur recherche et développement a vu des acteurs du marché s'orienter vers des supports de 450 mm. Cependant, les analyses estimant à 14 milliards de dollars le coût des nouveaux équipements, ce projet a été abandonné. En 2014, le coût d'une ligne de production de transistor était de 5 milliards de dollars alors qu'en 2020 les lignes de productions devraient coûter 10 milliards de dollars. Une des alternatives à la technologie silicium les plus crédibles actuellement est l'électronique organique. Ce dernier terme définit le domaine de la chimie qui propose la conception de composants électroniques à l'aide de molécules organiques.

1.1. Spintronique

A l'heure actuelle, les matériaux utilisés pour le stockage de l'information sont des matériaux magnétiques multi-couches. Dans le cas le plus simple, les dispositifs sont composés de trois couches (Figure 2) : deux couches ferromagnétiques identiques séparées par une couche métallique non magnétique.²

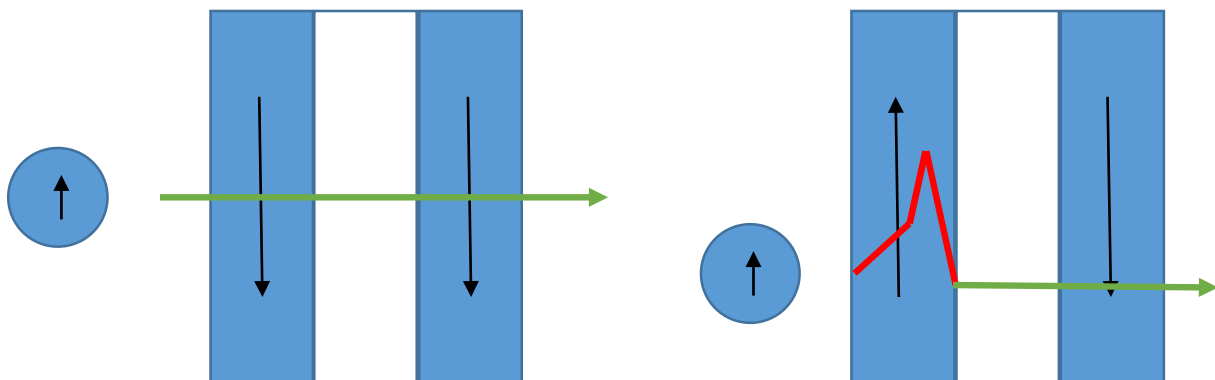


Figure 2 : Dispositif magnétique de stockage à valve de spin. Gauche : les couches magnétiques (bleu) sont orientées parallèlement ; faible résistance au passage du courant. Droite : les couches magnétiques (bleu) sont orientées antiparallèlement ; forte résistance au passage du courant.

Lorsque les deux couches ferromagnétiques sont magnétisées parallèlement, les électrons de spin antiparallèle à la magnétisation vont se déplacer à travers la multicouche sans s'éparpiller entraînant une faible résistance dans le matériau. Si les deux couches ferromagnétiques sont

² Chappert, C.; Fert, A.; Van Dau, F. N. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 813.

magnétisées antiparallèlement, quel que soit le spin de l'électron, il y aura violation de la règle de Hund et du principe d'exclusion de Pauli dans la couche ferromagnétique d'orientation parallèle à celle du spin de l'électron, occasionnant une plus grande résistance du dispositif. Cette architecture est appelée valve de spin. En 1975, Michel Jullière remplace l'espaceur métallique non-magnétique par une couche isolante (de l'oxyde de germanium) d'une épaisseur de 10 nm.³ Un rapport de magnétorésistance à effet tunnel (TMR), qui est la différence de résistance au passage d'un courant électrique entre les magnétisations parallèles et antiparallèles de ses jonctions par effet tunnel (Figure 3), de 14% à 4,2 K est observé. En 1988, le groupe de Fert, décrit dans un dispositif à valve de spin, la première magnétorésistance géante (GMR),⁴ phénomène dont la découverte lui vaudra le Prix Nobel de Physique avec P. Grünberg en 2007. Il utilise un dispositif à valve de spin composé de couches de fer et de chrome dans lequel il mesure une différence de magnétorésistance de 100%. Dans les jonctions à effet tunnel, il faut attendre l'amélioration des méthodes de fabrication de ces mêmes jonctions pour observer les premières mesures de grande magnétorésistance en 1995 par le groupe de Moodera⁵ (24% à 4,2 K et 11,8% à 295 K) et le groupe de Miyazaki⁶ (30% à 4,2 K et 18% à 295 K). Dans les deux systèmes, l'isolant est une couche d'oxyde d'aluminium de 1 à 2 nm. A partir des années 2000, un nouvel isolant est utilisé : l'oxyde de magnésium cristallin. Cet isolant permet d'obtenir un rapport de TMR record de 500% à température ambiante.⁷

³ Julliere, M. *Phys. Lett. A* **1975**, *54*, 225.

⁴ Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472.

⁵ Moodera, J. S.; Kinder, L. R.; Wong, T. M.; Meservey, R. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3273.

⁶ Miyazaki, T.; Tezuka, N. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *139*, L231.

⁷ Lee, Y. M.; Hayakawa, J.; Ikeda, S.; Matsukura, F.; Ohno, H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 212507.

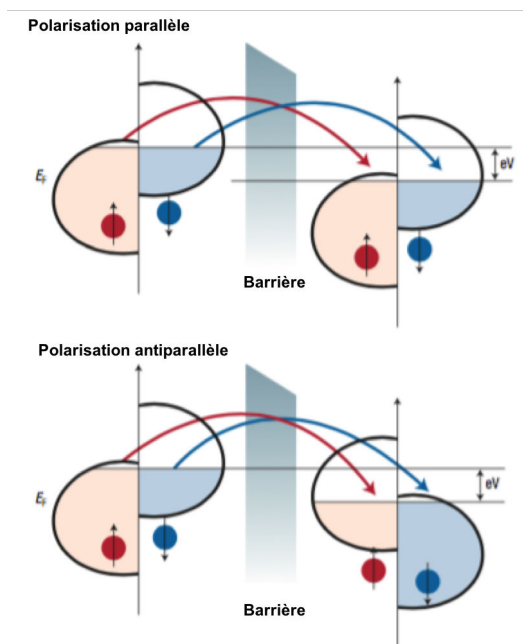


Figure 3 : Représentation schématique d'une jonction tunnel magnétique dans le cas de deux couches ferromagnétiques identiques séparées par une barrière isolante. L'effet tunnel conserve le spin. Quand la magnétisation des couches ferromagnétiques est parallèle (haut), l'électron traversera plus facilement la barrière que dans le cas où la magnétisation des couches est antiparallèle (bas). (Reproduit avec la permission de la référence 1)

1.2. Spintronique Organique

Comparé au domaine de la spintronique inorganique, le domaine de la spintronique organique offre de nombreux avantages. D'un point de vue applicatif, les matériaux organiques ouvrent la voie à la fabrication de composants électroniques peu coûteux, légers et flexibles. De plus, en raison du couplage spin-orbite dans les composés organiques, on peut attendre une grande cohérence de spin dans les matériaux organiques. Ces dispositifs associent le plus souvent des métaux ferromagnétiques comme le cobalt (Co) ou des semi-métaux comme les manganites de lanthanides dopés au strontium (LSMO)⁸ à des petites molécules, par exemple des phtalocyanines de manganèse (MnPc) avec des barrières tunnels de type tris(8-hydroxyquinoléine) d'aluminium (Alq₃).⁹ La structure des dispositifs est généralement verticale pour la commodité de fabrication. Les rapports de TMR mesurés dans ces dispositifs sont de quelques dizaines de pourcent à basse température et de quelques pourcents à température ambiante.¹⁰ Ces résultats mettent en lumière l'efficacité du transfert de spin par

⁸ Bowen, M.; Maurice, J.-L.; Barthélémy, A.; Bibes, M.; Imhoff, D.; Bellini, V.; Bertacco, R.; Wortmann, D.; Seneor, P.; Jacquet, E.; Vaurès, A.; Humbert, J.; Contour, J.-P.; Colliex, C.; Blügel, S.; Dederichs, P. H. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 315208.

⁹ Santos, T. S.; Lee, J. S.; Migdal, P.; Lekshmi, I. C.; Satpati, B.; Moodera, J. S. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 016601.

¹⁰ Dediu, V. A.; Hueso, L. E.; Bergenti, I.; Taliani, C. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 707.

effet tunnel dans les dispositifs organiques. Aussi, il a été démontré qu'avec une meilleure maîtrise de la conception des dispositifs par nanoindentation certains problèmes structurels peuvent être éliminés. Dans ces cas-là, à 2 K, des rapports de TMR très élevés ont été mesurés : 500% pour un dispositif Co/H₂Pc/MnPc/Co ; 300% pour un dispositif LSMO/Alq₃/Co (Figure 4).¹¹

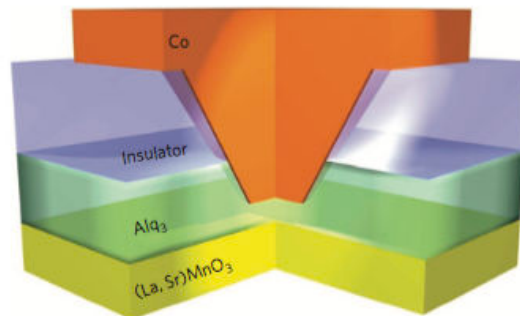


Figure 4 : Jonction tunnel magnétique organique de type LSMO/Alq₃/Co avec une TMR mesurée de 300% à 2 K. (Reproduit avec la permission de la référence 9)

Les grandes valeurs de TMR mesurées dans les jonctions tunnels magnétiques organiques LSMO/Alq₃/Co et Co/H₂Pc/MnPc/Co sont dues aux interactions à l'interface métal ferromagnétique/composé organique. Ce type d'interaction a été nommé la spinterface.¹² A l'IPCMS, Strasbourg, plusieurs groupes de recherche ont étudié la spinterface s'intéressant notamment aux différentes structures électroniques de MnPc à l'interface avec des surfaces métalliques de cuivre et de cobalt. Les résultats montrent que la structure électronique de la phtalocyanine est différente quand elle est adsorbée sur la surface magnétique (Co) que quand elle est adsorbée sur la surface non-magnétique (Cu).¹³ Quand la MnPc est physisorbée sur la surface de Cu non-magnétique, l'état de spin de la molécule de MnPc n'est pas influencé par la surface alors que quand la MnPc est chimisorbée sur la surface de Co paramagnétique, l'état de spin de la molécule est couplé ferromagnétiquement à la surface.

¹¹ Barraud, C.; Seneor, P.; Mattana, R.; Fusil, S.; Bouzheouane, K.; Deranlot, C.; Graziosi, P.; Hueso, L.; Bergenti, I.; Dediu, V.; Petroff, F.; Fert, A. *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 615.

¹² Sanvito, S. *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 562.

¹³ Takács, A. F.; Witt, F.; Schmaus, S.; Balashov, T.; Bowen, M.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 233404.

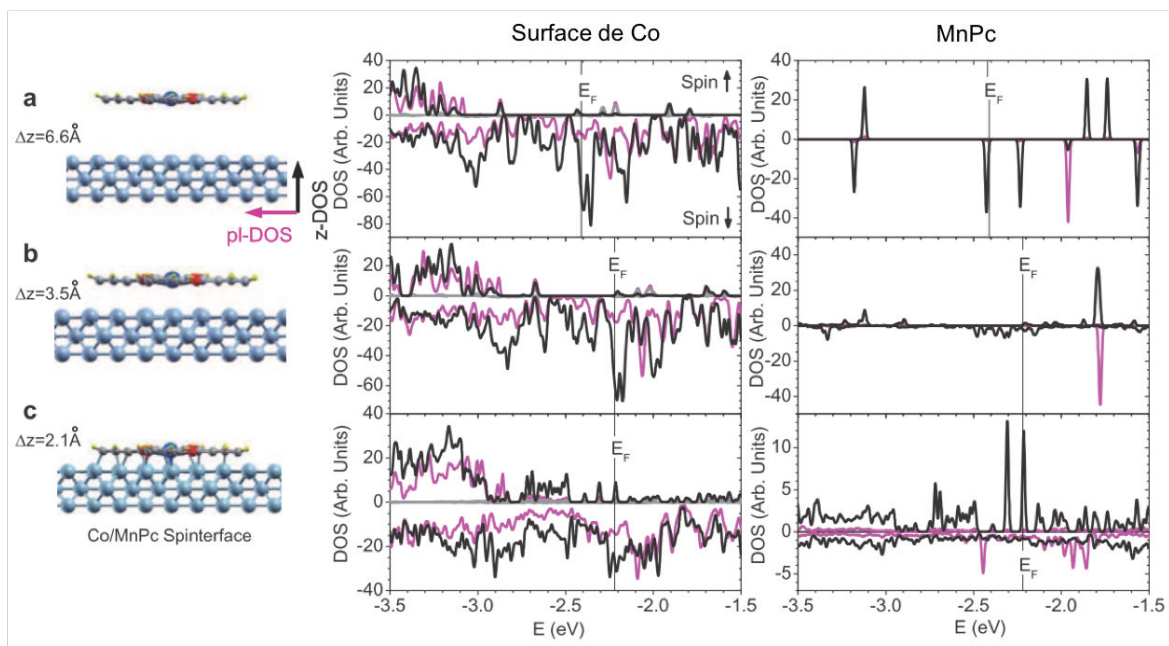


Figure 5 : Polarisation de spin d'une MnPc en fonction de la distance MnPc/surface de Co. a) 6,6 Å : pas de polarisation. b) 3,5 Å : faible polarisation. c) 2,1 Å : polarisation forte du spin de la MnPc une fois chimisorbée sur la surface de Co.¹⁴

D'autres études par le même groupe ont permis d'observer à température ambiante l'impact de la distance sur la polarisation de spin de MnPc sur une surface de Co (Figure 5).¹⁴ Le suivi de la densité d'état en fonction de la distance MnPc – surface montre qu'à partir de 3,5 Å, le spin de la MnPc commence à être induit par le spin de la surface de Co (cas b). A une distance de 2,1 Å (cas c), la MnPc est chimisorbée sur la surface de Co et le spin de cette première est induit totalement par le spin de cette dernière.

1.3. Objectif

Les dispositifs moléculaires dans le domaine de la spintronique offrent aussi la possibilité d'atteindre des systèmes multifonctions. En concevant des édifices moléculaires avec des propriétés chimiques sur mesure, la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométriques peut être réalisée.¹⁵ Ce travail s'intéresse à la conception d'interrupteurs moléculaires couplant au sein de la même architecture :

- une fonction photoisomérisable (interrupteur mécanique) ;

¹⁴ Djeghloul, F.; Ibrahim, F.; Cantoni, M.; Bowen, M.; Joly, L.; Boukari, S.; Ohresser, P.; Bertran, F.; Le Fèvre, P.; Thakur, P.; Scheurer, F.; Miyamachi, T.; Mattana, R.; Seneor, P.; Jaafar, A.; Rinaldi, C.; Javaid, S.; Arabski, J.; Kappler, J.-P.; Wulfhekel, W.; Brookes, N. B.; Bertacco, R.; Taleb-Ibrahimi, A.; Alouani, M.; Beaurepaire, E.; Weber, W. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1272.

¹⁵ a) Dediu, V. A.; Hueso, L. E.; Bergenti, I.; Taliani, C. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 707 ; b) Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; van der Zant, H. S. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545.

- une fonction à spin polarisable (interrupteur magnétique).

L'utilisation de telles molécules aux propriétés adéquates sur des surfaces métalliques devrait conduire à une information binaire à l'échelle moléculaire. Nous nous sommes donc intéressés au développement de nouvelles molécules bistables, adressables par irradiation lumineuse, permettent, au travers du contrôle de la distance entre la molécule et la surface métallique, de moduler l'état de spin de la partie polarisable de ces molécules (Figure 6).

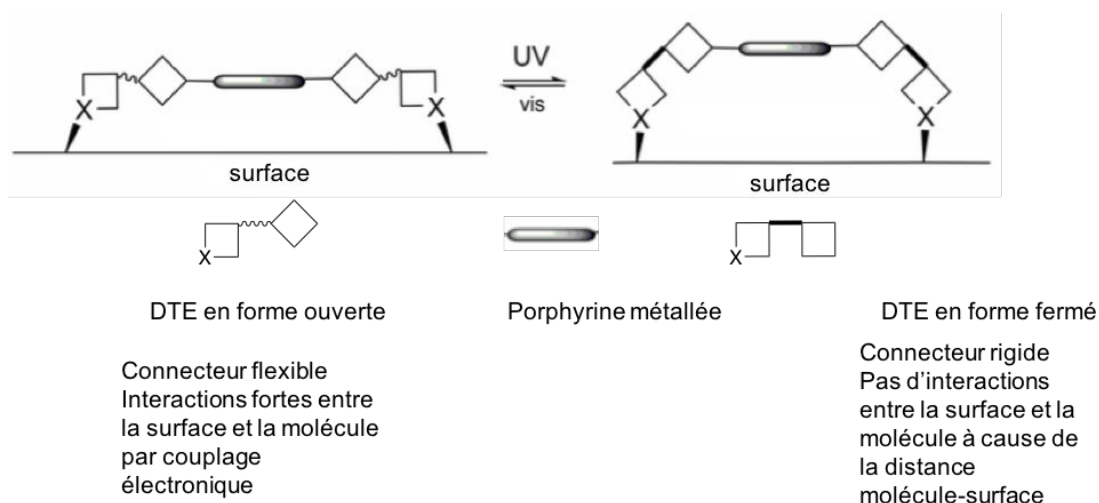


Figure 6 : Représentation des édifices porphyrines-DTEs sur surface. Gauche : la porphyrine interagit avec la surface. Droite : la porphyrine est trop éloignée de la surface.

Ce changement de distance entre nos molécules et les surfaces métalliques nécessite la possibilité de mouvement de nos édifices sur les surfaces. L'induction de mouvements dans une structure moléculaire fait partie du domaine plus vaste de la machinerie moléculaire,¹⁶ récemment récompensé par l'attribution conjointe du Prix Nobel de Chimie 2016 à J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart et B. Feringa. Le déplacement d'édifices moléculaires a ainsi pu être observé sur des surfaces métalliques,¹⁷ comme celui décrit par le groupe de Feringa en 2011.¹⁸

Des molécules comme les diaryléthènes (DAEs)¹⁹ et les azobenzènes²⁰ présentent deux isomères avec des longueurs moléculaires bien distinctes, et surtout une flexibilité

¹⁶ Pour quelques revues et exemples, voir : a) Peplow, M. *Nature* **2015**, 525, 18 ; Cheng, C., Stoddart, J. F. *ChemPhysChem* **2016**, 17, 1780 ; c) Chérioux, F.; Galangau, O.; Palmino, F.; Rapenne, G. *ChemPhysChem* **2016**, 17, 1742 ; d) Niess, F.; Duplan, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (16), 5876.

¹⁷ Lensen, D.; Elemans, J. A. A. W. *Soft Matter* **2012**, 8, 9053.

¹⁸ Kudernac, T.; Ruangsupapichat, N.; Parschau, M.; Maciá, B.; Katsonis, N.; Harutyunyan, S. R.; Ernst, K.-H.; Feringa, B. L. *Nature* **2011**, 479, 208.

¹⁹ Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1535.

²⁰ Baroncini, M.; Bergamini, G. *Chem. Rec.* **2017**, 17, 1.

conformationnelle très différente dans le cas des DAEs. Cette différence de propriétés entre les isomères permet d'induire des modifications morphologiques aussi bien à l'échelle moléculaire que macroscopique, en passant d'un isomère à un autre. Le groupe d'Irie a, par exemple, décrit un dispositif cristallin composé de DAEs et de perfluoronaphtalène avec une taille de quelques millimètres.²¹ Quand le cristal est irradié à 365 nm, les DAEs se cyclisent et le cristal se courbe (Figure 7). Quand le cristal est irradié dans le visible, il revient dans sa forme initiale. Grâce à la taille de ce cristal, le changement de géométrie est observable à l'œil nu (Figure 7b).

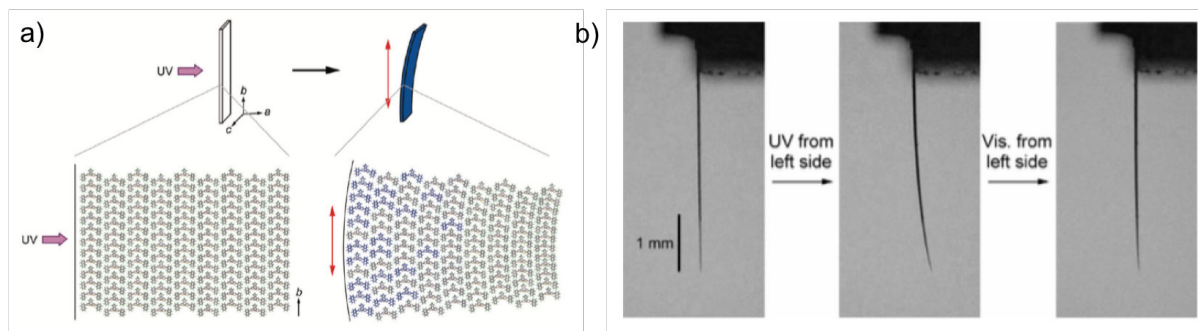


Figure 7 : a) représentation schématique de la torsion du cristal photoinduite. b) observation réel du changement de configuration du cristal par impulsion lumineuse UV ou visible.

L'objectif principal de cette thèse est la conception de molécules possédant une fonction commutable contrôlant l'interaction d'une fonction spin-polarisable avec des surfaces métalliques (Figure 6). En fonction de la distance molécule-surface, deux états distincts doivent être lisibles. Pour cette raison, il faut avoir un système moléculaire commutable permettant d'obtenir deux états de manière stable et contrôlée. Les édifices retenus pour remplir le cahier des charges décrit ci-dessus s'apparentent à des « tables basses ». En fonction de la rigidité des pieds, la distance entre le plateau de ces « tables basses » moléculaires et la surface métallique doit varier. Les dithiényléthènes (DTEs) ont été sélectionnés pour remplir la fonction de « pied », tandis que les porphyrines seront les « plateaux » de nos édifices.

Plusieurs paramètres importants ont été pris en considération pour la conception de l'architecture de ces nouvelles molécules. En premier lieu, concernant la nature des « pieds » photoadressables, la robustesse des DTEs en faisait les meilleurs candidats pour la conception de nos molécules. En second lieu, le choix de molécules à quatre pieds permet d'avoir une symétrie maximale tout en évitant les problèmes de stabilité sur surface des tripodes comme l'a montré le groupe de Mayor.²² Les porphyrines permettent d'obtenir une symétrie de

²¹ Morimoto, M.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14172.

²² Schramm, A.; Stroh, C.; Dössel, K.; Lukas, M.; Fischer, M.; Schramm, F.; Fuhr, O.; Löhneysen, H. v.; Mayor, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 70.

substitution périphérique D_{4h} , qui n'est pas accessible avec les phtalocyanines et ont été choisies pour cette raison. Les pages qui suivent développent plus particulièrement les caractéristiques importantes des DTEs, des porphyrines et de leurs combinaisons en lien avec ce travail.

1.4. Les dithiénylènes

1.4.1. Isomérisation et stabilité des isomères.

La transformation réversible photo-induite d'une espèce chimique entre deux isomères avec des spectres d'absorption différents est appelé photochromisme.^{23,24} Les molécules capables de telles transformations sont appelées molécules photochromiques ou tout simplement photochromes. Les deux isomères d'un photochrome ont une structure électronique et géométrique différente.

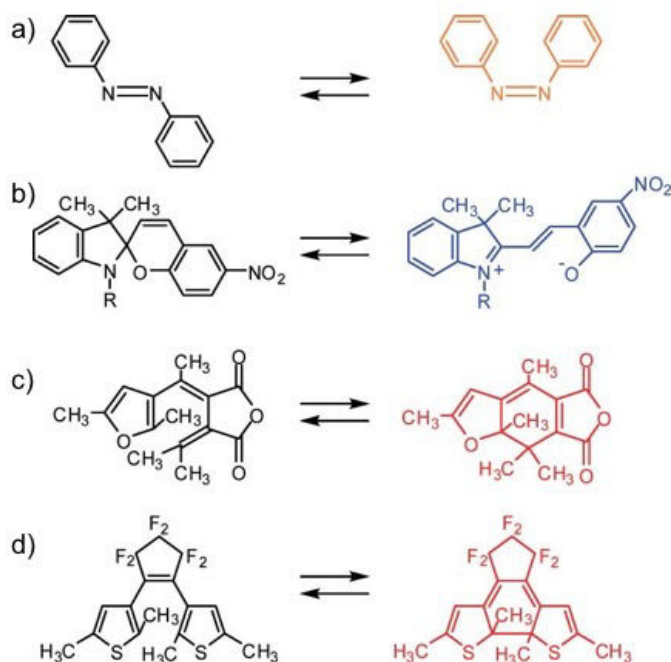


Figure 8 : Les familles de photochromes sous lumière visible (gauche) et lumière UV (droite) : a) diazobenènes, b) spiropyranes, c) furylfulgides, d) diaryléthènes.

²³ Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639.

²⁴ Irie, M. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 617.

Les familles les plus connues de photochrome sont les azobenzènes,²⁵ les DAEs, les spiropyranes²⁶ et les furylfulgides²⁷ (Figure 8). Dans la plupart des cas, les isomères photo-générés ne sont pas thermiquement stables et le retour à l'isomère initial se fait à température ambiante. Cependant certains DAEs à base d'hétéroaryls présentent l'avantage d'être thermostables. Le motif photoactif des DAEs est un 1,3,5-hexatriène. D'après les règles de Woodward-Hoffman, ce dernier peut subir une photocyclisation conrotatoire et une thermocyclisation disrotatoire (Figure 9).

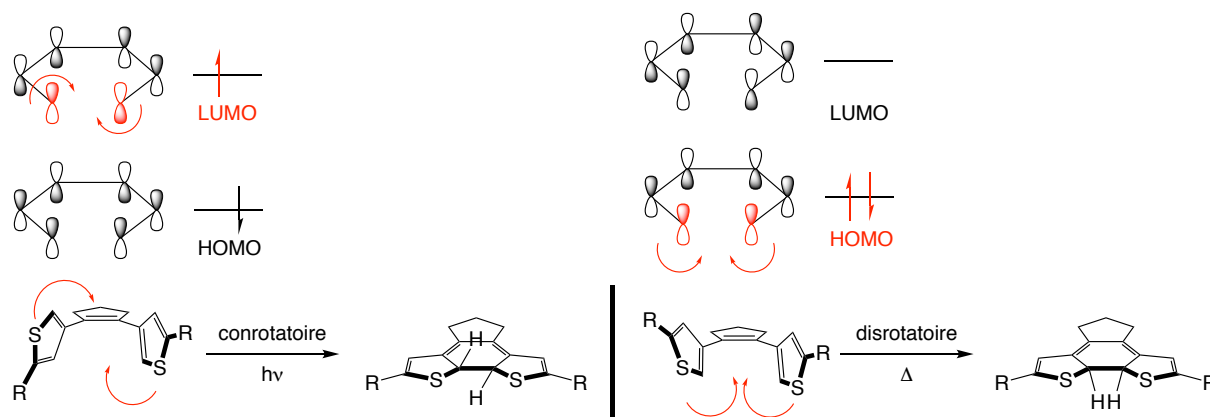


Figure 9 : Gauche : photocyclisation 2 + 2 + 2 conrotatoire. Droite : thermocyclisation 2 + 2 + 2 disrotatoire.

Expérimentalement, les isomères obtenus par cyclisation disrotatoire ne sont pas thermiquement stables alors que les isomères des DTEs et des difuryléthènes obtenus par cyclisation conrotatoire sont thermiquement stables. Des études théoriques ont permis d'expliquer cette différence.²⁸ En effet, la thermostabilité est fonction des niveaux d'énergie à l'état fondamental des différents isomères. Plus l'énergie de chaque niveau fondamental (ouvert ou fermé) est basse et plus la barrière d'activation pour la cycloréversion est élevée (Figure 10).

²⁵ a) Fliegl, H.; Köhn, A.; Hättig, C.; Ahlrichs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9821 ; b) Tiberio, G.; Muccioli, L.; Berardi, R.; Zannoni, C. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1018 ; c) Beharry, A. A.; Woolley, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422.

²⁶ a) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741 ; b) Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751.

²⁷ a) Kaneko, A.; Tomoda, A.; Ishizuka, M.; Suzuki, H.; Matsushima, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3569 ; b) Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.

²⁸ Nakamura, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136.

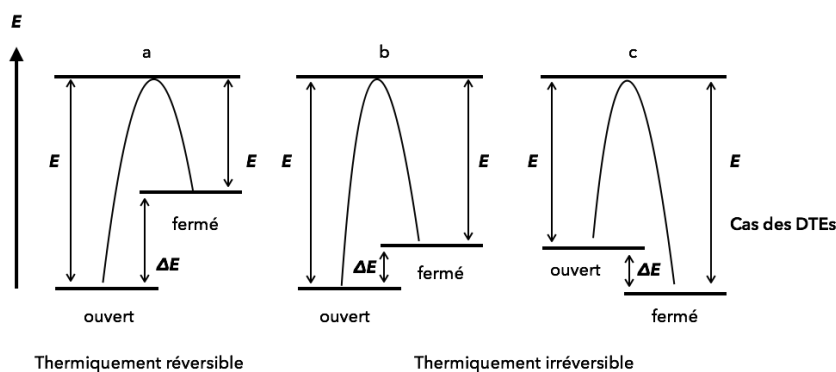


Figure 10 : Gauche : la barrière d'activation de la cycloréversion (fermé --> ouvert) est faible, le DAE est thermiquement instable. Milieu : la barrière d'activation de la cycloréversion est élevée, le DAE est thermiquement stable. Droite : la barrière d'activation de la cycloréversion est élevée, le DAE est thermiquement stable. L'isomère fermé est plus stable que l'isomère ouvert : cas des DTEs.

Tableau 1 : Différence d'énergie entre la forme ouverte et la forme fermée pour les différents types de DAEs.

Composé	Différence d'énergie entre la forme ouverte et la forme fermée par cyclisation conrotatoire (kcal/mol)
1,2-diphényléthène	27,3
1,2-di(3-pyrrolyl)éthène	15,5
1,2-di(3-furyl)éthène	9,2
1,2-di(3-thiényl)éthène (DTE)	-3,3

En fonction du mode de cyclisation conrotatoire ou disrotatoire, le niveau d'énergie à l'état fondamental des isomères fermés est très différent. Le mode de cyclisation conrotatoire permet d'obtenir des isomères avec des niveaux d'énergies assez bas tandis que la cyclisation disrotatoire donne des isomères avec un niveau d'énergie élevé. Deux squelettes de DAE ont un isomère fermé par cyclisation conrotatoire avec un niveau d'énergie à l'état fondamental proche du niveau d'énergie de l'isomère ouvert : les difuryléthènes ($\Delta E = 9,2$ kcal/mol) et les DTEs ($\Delta E = -3,3$ kcal/mol) (Tableau 1). Pour ces derniers, l'isomère cyclisé est même plus stable que l'isomère ouvert. Ces deux isomères sont donc thermostables et en raison de cette stabilité thermique, le DTE (Figure 8d) est le DAE le plus utilisé dans la littérature.

1.4.2. Rendement quantique de photocyclisation

La photochimie des 1,2-diaryléthènes a fait l'objet de nombreuses études. Deux principaux types de réactions photochimiques qui sont, une isomérisation *cis* – *trans*, et la cyclisation de l'hexatriène (Figure 11) peuvent se produire. L'utilisation d'un pont éthène cyclique permet d'éliminer l'isomérisation *cis* – *trans* et de bloquer la molécule en position *cis*.

Cette rigidité augmentée conduit à l'amélioration du rendement quantique de cyclisation de l'hexatriène.

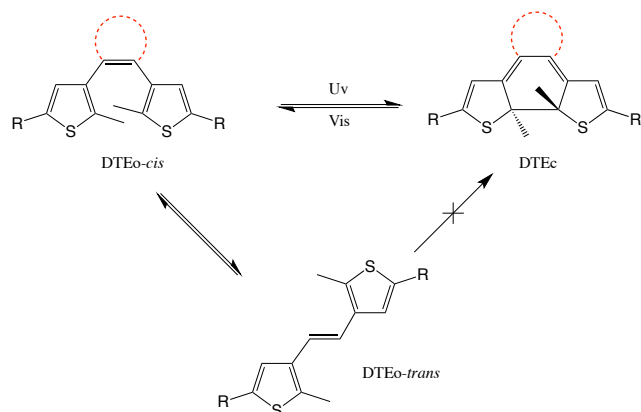


Figure 11 : Les deux réactions photochimiques des DTEs. L'isomérisation cis – trans et la cyclisation 2 + 2 + 2. DTEo = DTE en forme ouverte et DTEc = DTE en forme fermée. (- -) Ethène cyclique empêchant l'isomérisation cis – trans.

1.4.3. Résistance à la fatigue.

Les réactions photochromiques sont réversibles et donc, en théorie, un nombre de cycle infini peut être réalisé. Cependant l'irradiation peut entraîner la formation de sous-produits photochimiquement inertes, comme par exemple des produits de cyclisation disrotatoire. Ce phénomène est appelé la fatigue. La résistance à la fatigue des diaryléthènes est un élément clé pour des applications en stockage numérique et en électronique. La réaction secondaire la plus courante pour les DTEs est la formation par oxydation d'analogues de phénanthrène (Figure 12).²⁹ Cette réaction indésirable et secondaire est en général évitée en utilisant des 2-méthylthiophènes à la place de 2-hydrogénéthiophènes. En effet, la présence des groupements méthyles empêche l'oxydation par élimination de dihydrogène. La formation de dérivés avec deux cycles à six fusionnés a également été observée dans certains cas (Figure 12).³⁰

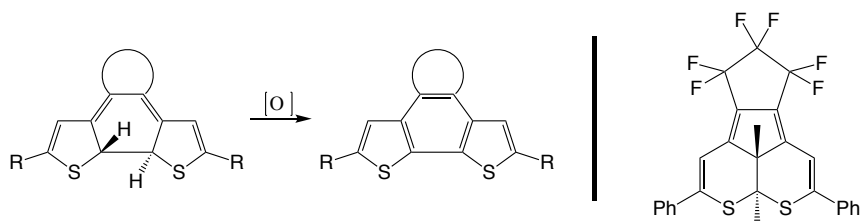


Figure 12 : Gauche : Réaction d'oxydation d'un DTE cyclisé en analogue de phénanthrène. Droite : produit à deux cycles à 6 venant de la dégradation des DTEs par irradiation.

²⁹ Kellogg, R. M.; Groen, M. B.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3093.

³⁰ Irie, M.; Lifka, T.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shindo, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 747.

1.4.4. Changements conformationnels photoinduits.

Les DTEs ont été largement étudiés et mis en œuvre dans des applications tirant profit des différences, aussi bien géométriques qu'électroniques entre les formes ouvertes, dénotées DTEo, et fermées, dénotées DTEc dans la suite du manuscrit.³¹ Du point de vue géométrique, la différence de longueur entre un DTEo et un DTEc varie dans un intervalle allant 1 Å³² à 6 Å (Figure 13). Cette variation dépend de l'orientation des thiényles dans le DTEo. Plus les thiényles sont face-à-face et plus la forme DTEo sera courte. Du côté électronique, la cyclisation de la forme DTEo entraîne la formation d'un système π étendu à toute la structure du DTEc. Ce changement de structure électronique entre le DTEo et DTEc se traduit par des bandes d'absorption différentes et caractéristiques en spectroscopie UV-visible à chaque forme. Les DTEo substitués par des phényles en position 5 des thiényles sont incolores avec une bande d'absorption aux alentours de 300 nm alors que leurs formes DTEc sont bleues, en raison d'une large bande d'absorption aux alentours de 580 nm (Figure 14). Les modifications conformationnelles dans les différentes formes ont permis l'utilisation des DTEs dans divers types de dispositifs moléculaires.

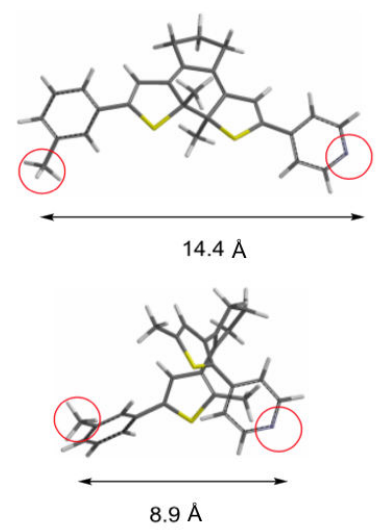


Figure 13 : Différence de longueur entre un DTEc (haut) et un DTEo (bas) calculé par SPARTAN B3LYP.

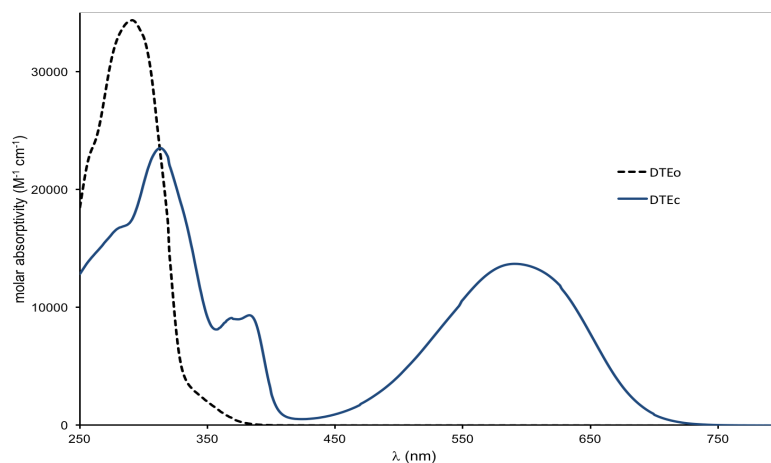


Figure 14 : Spectres d'absorption d'un DTEo (- -). Spectre d'absorption d'un DTEc (—).

³¹ Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.

³² Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397.

1.4.5. Utilisation des propriétés géométriques des DTEs.

Les DTEs ont été utilisés pour la réalisation d'agents complexant commutables (Figure 15). L'utilisation de systèmes, comprenant un DTE substitué par deux éthers couronnes, a permis le contrôle de la complexation de cations métalliques.³³ La fonction pince est opérationnelle quand le DTE est en forme ouverte et en conformation parallèle ; à ce moment-là, les éthers couronnes sont face à face pour complexer des cations invités. A l'inverse, quand le DTE est cyclisé, la rigidité de son squelette empêche les éthers couronnes de se mettre face à face pour complexer des cations. En plus de pouvoir contrôler la complexation, ces édifices sont aussi intéressants car ils permettent la complexation de cations plus volumineux que la cavité des éthers couronnes grâce à la position face-à-face des deux éthers couronnes. Ces édifices ont aussi révélé une haute résistance à la fatigue.

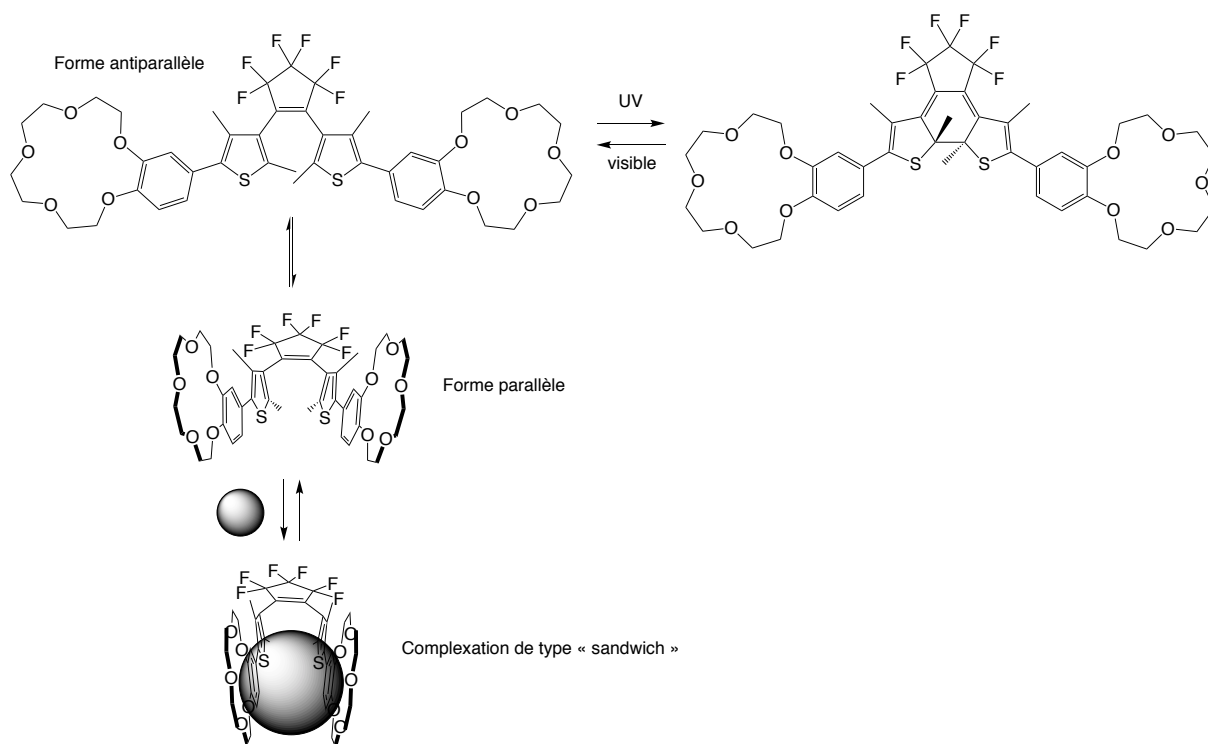


Figure 15 : Système moléculaire On-Off pour la complexation de cations. En fonction de l'état du DTE, la complexation de cations est possible ou non.

1.4.6. Utilisation des propriétés électroniques des DTEs.

Les changements de distribution des orbitales moléculaires en fonction de la fermeture ou de l'ouverture des DTEs permettent leur utilisation comme interrupteurs de fluorescence.³⁴

³³ Irie, M.; Takeshita, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6643.

³⁴ Shirinian, V. Z.; Lonshakov, D. V.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*,

Dans l'exemple de la Figure 16, la différence d'énergie entre les absorptions du DTE ouvert (300 nm) et du dérivé d'anthracène (488 nm) permet l'émission de fluorescence du chromophore anthracénique.³⁵ Le DTE fermé absorbe à une énergie plus faible (600 nm) donc une fois le chromophore excité, il se produit un transfert d'énergie vers le DTEc qui annihile la fluorescence de l'anthracène.

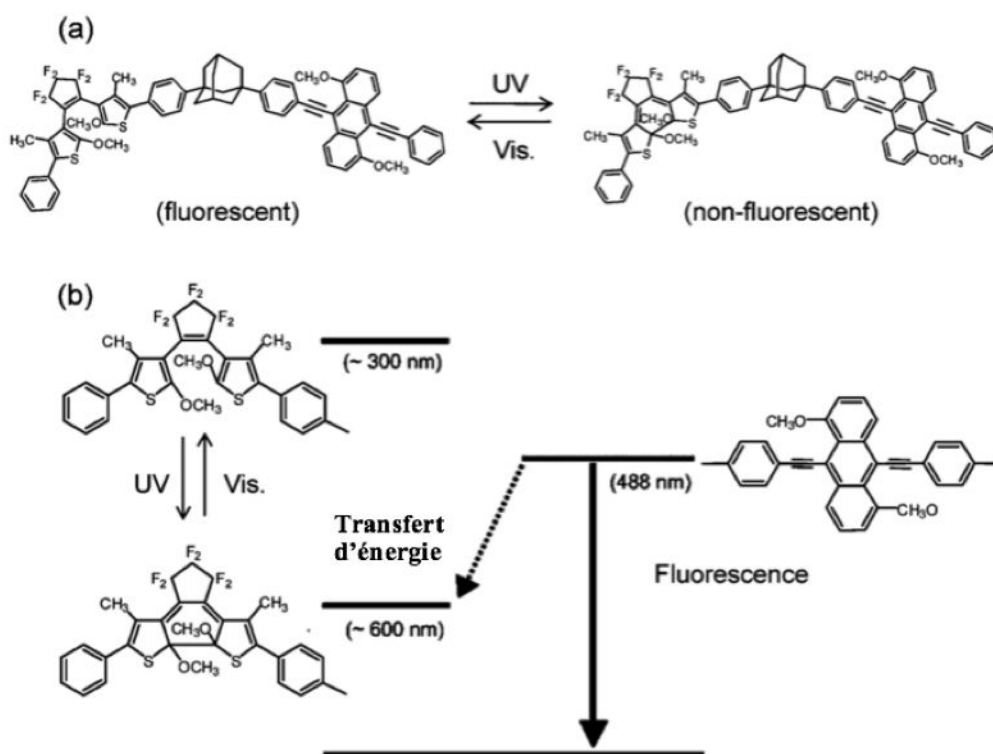


Figure 16 : a) Interrupteur de fluorescence moléculaire. b) Schéma d'énergie des composants dans (a).

Dans le même esprit, le groupe de Meerholz a aussi démontré le potentiel des DTEs pour la conception de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) (Figure 17).³⁶ En incorporant un film de XDTE, obtenu par polymérisation des unités oxétanes, entre l'anode et la couche émissive de l'OLED, l'émission peut être modulée. En effet, le DTEo a une HOMO basse en énergie et agit comme une barrière à l'injection de trou alors que le DTEc permet l'injection de trou dans la couche émissive.

511.

³⁵ Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Kawai, T.; Tamai, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843.

³⁶ Zacharias, P.; Gather, M. C.; Köhnen, A.; Rehmann, N.; Meerholz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4038.

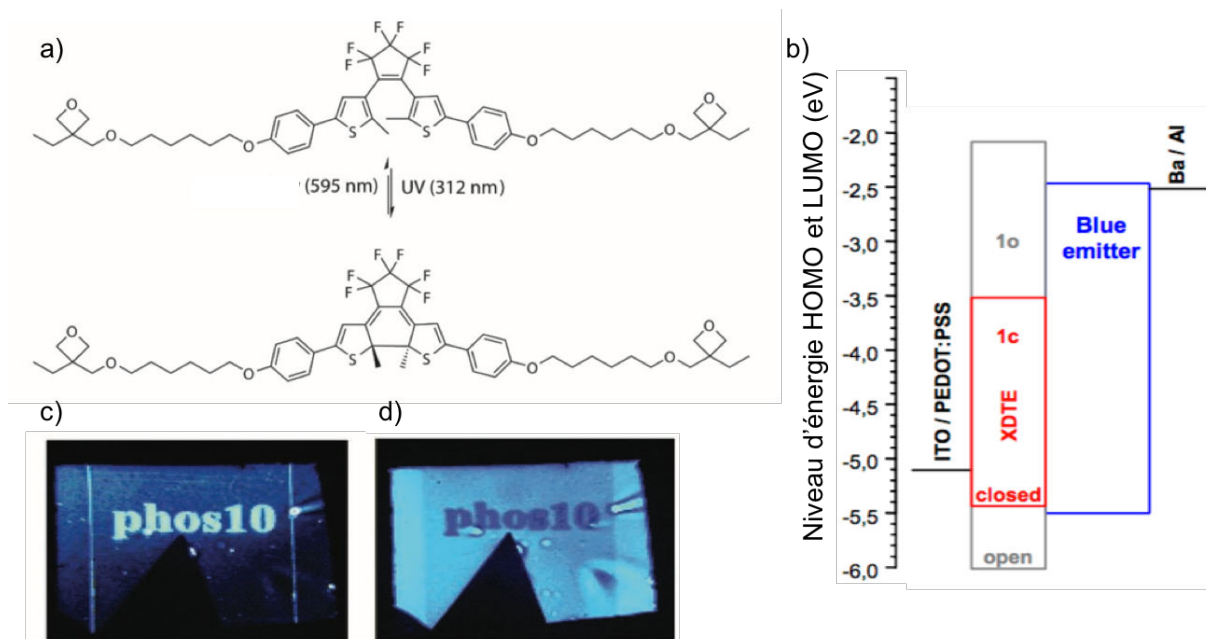


Figure 17 : OLED utilisant des DTEs pour commuter la fonction lumineuse. a) XDTE ouvert et fermé. b) schéma de l'OLED avec les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des composants. c) XDTEo, l'émission est OFF. d) XDTEc l'émission est ON.

Toujours dans le domaine des composants électroniques, le groupe de Samori a utilisé les DTEs pour la conception de transistors organiques.³⁷ En dopant une matrice de transport de trou en poly(3-héxylthiophène) avec des DTEs, le transport de trou est contrôlé par *stimuli* lumineux. Comme dans l'exemple de Meerholz,³⁶ la HOMO du DTEo est trop basse en énergie pour permettre le transport de trou alors que celle du DTEc, plus haute en énergie, permet le transport de trou dans la matrice.

Les DTEs sont donc des molécules avec deux isomères stables qui possèdent une résistance à la fatigue élevée. De plus, les différences de géométrie et de rigidité entre les deux isomères les rendent intéressants pour des applications sur surfaces métalliques.³⁸

1.4.7. Application des DTEs sur surfaces.

Les DTEs ont été étudiés sur les surfaces métalliques et dans les jonctions cassées. Le groupe de Feringa a publié en 2003 un premier exemple de DTE inséré dans une jonction cassée d'or (Figure 18a).³⁹ Cependant, seule la cycloréversion était possible. Par irradiation UV, la cyclisation ne se produisait pas. Cela est attribué à la désactivation de l'état excité de la forme

³⁷ Orgiu, E.; Crivillers, N.; Herder, M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Frisch, J.; Pavlica, E.; Duong, D. T.; Bratina, G.; Salleo, A.; Koch, N.; Hecht, S.; Samori, P. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675.

³⁸ Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M.; Feringa, B.; Rudolf, P. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407.

³⁹ Dulić, D.; van der Molen, S. J.; Kudernac, T.; Jonkman, H. T.; de Jong, J. J. D.; Bowden, T. N.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.

ouverte par l'or. Des études théoriques ont montrés que selon l'espaceur utilisé, l'interaction DTE – Au peut être atténuée.⁴⁰ En 2005, les groupes de Gust et Lindsay, en utilisant des connecteurs mercaptans, ont mesuré la résistance d'un DTE inséré entre une surface d'or et une pointe STM (Figure 18b).⁴¹ En forme ouverte, la résistance est d'environ 550 MΩ et en forme fermée, elle est seulement de 4 MΩ. En 2006, le groupe de Feringa, en changeant de connecteur par rapport au travail de 2003, observe une différence de conductance entre les deux formes de DTE par STM (Figure 18c).³² Sur les images STM (Figure 19), la différence d'intensité lumineuse ne peut pas être attribuée au changement de longueur entre le DTEo et le DTEc. Cette différence d'intensité de courant observée est donc due à la différence de conductance entre les deux isomères du DTE. Depuis, de nombreux exemples de DTEs sur surfaces métalliques ou dans des jonctions cassées ont été décrits.⁴²

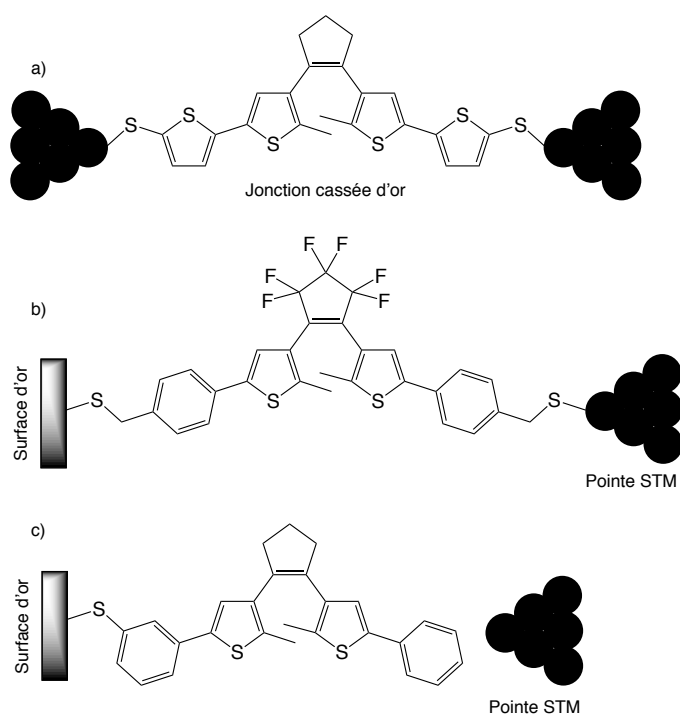


Figure 18 : a) DTE inséré dans une jonction cassée (Feringa, 2003).³⁹ b) DTE ancré sur une surface d'or et lié de manière covalente à une pointe STM (Gust et Lindsay, 2005).⁴¹ c) DTE ancré sur une surface d'or (Feringa 2006).³²

⁴⁰ Li, J.; Speyer, G.; Sankey, O. F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 248302.

⁴¹ He, J.; Chen, F.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Straight, S. D.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Li, J.; Sankey, O. F.; Lindsay, S. M. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 695.

⁴² Pour quelques exemples voir : a) Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8828 ; b) Snegir, S. V.; Yu, P.; Maurel, F.; Kapitanchuk, O. L.; Marchenko, A. A.; Lacaze, E. *Langmuir* **2014**, *30*, 13556 ; c) Toyama, T.; Higashiguchi, K.; Nakamura, T.; Yamaguchi, H.; Kusaka, E.; Matsuda, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2113.

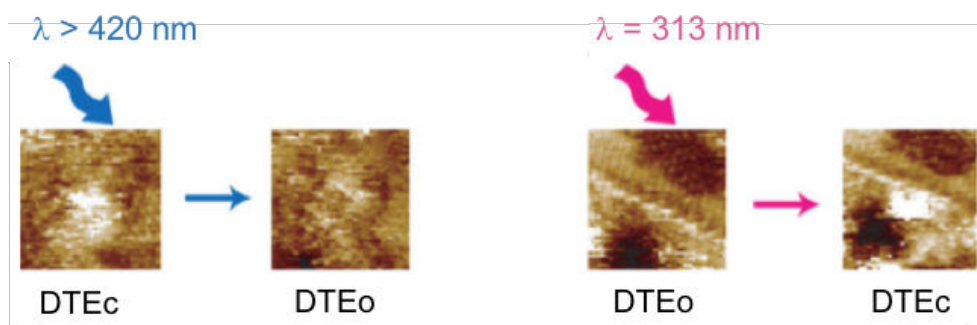


Figure 19 : Gauche : l'irradiation à 420 nm du DTEc entraîne la conversion en DTEo (Figure 18c) : l'intensité lumineuse diminue sur l'image STM. Droite : le phénomène est réversible et quand DTEo est irradié à 313 nm, il y a cyclisation et l'image STM est plus lumineuse.

1.5. Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles organiques présentant un site de coordination pour les métaux à configuration carré-plan (Ni(II))⁴³, octaédrique (Fe(II))⁴⁴ ou pyramidale à base carrée (Au(III)).⁴⁵ Elles sont présentes dans la nature⁴⁶ principalement dans l'hémoglobine (porphyrine de fer), où elles assurent la complexation de l'oxygène et son transport des poumons jusqu'au muscles, ainsi que dans la chlorophylle (chlorine de magnésium). Les porphyrines sont des molécules robustes et leur squelette est analogue à celui des phtalocyanines. Comme ces dernières, elles peuvent aussi être chimisorbées sur surface.⁴⁷

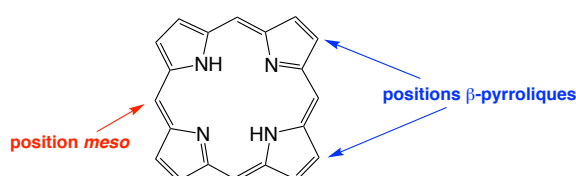


Figure 20 : Noyau porphyrinique.

Les porphyrines *meso*-fonctionnalisées, de par leur méthode de synthèse, sont plus faciles d'accès que les phtalocyanines. En effet, les phtalocyanines sont obtenues par réaction de dérivés de phtalonitrile avec un sel métallique pour donner la phtalocyanine métallée correspondante (Figure 21). Le métal a un effet de matrice pendant la réaction et améliore les

⁴³ Jentzen, W.; Simpson, M. C.; Hobbs, J. D.; Song, X.; Ema, T.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Veyrat, M.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085.

⁴⁴ Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Reed, C. A.; Robinson, W. T.; Rodley, G. A. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **1974**, *71*, 1326.

⁴⁵ Timkovich, R.; Tulinsky, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 962.

⁴⁶ Smith, K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, **1975**.

⁴⁷ Hermanns, C. F.; Tarafder, K.; Bernien, M.; Krüger, A.; Chang, Y.-M.; Oppeneer, P. M.; Kuch, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3473.

rendements de la synthèse. Il est possible d'obtenir des phtalocyanines substituées sur les groupements phényles mais pas sur les ponts azotés. Les porphyrines sont synthétisées quant à elles à partir d'une réaction de condensation d'aldéhyde avec du pyrrole décrite en 1967 par Adler et Longo (Figure 22a).⁴⁸ Depuis les porphyrines ont largement été étudiées et des méthodes de synthèses plus douces ont été développées par Lindsey (Figure 22b).⁴⁹

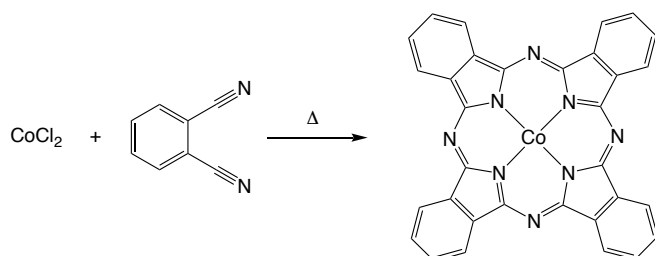


Figure 21 : Synthèse de phtalocyanine.

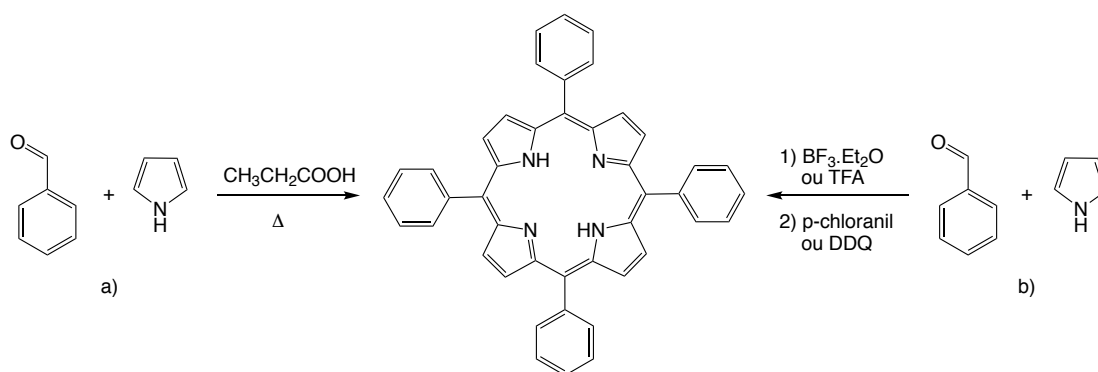


Figure 22 : Méthodes de synthèse de (a) 'Adler et Longo et (b) Lindsey.

Il est possible d'obtenir des porphyrines avec une large gamme de substituants en *meso*⁵⁰ ou de substituer les positions β -pyrroliques.⁵¹ Si les quatre positions *meso* portent les mêmes substituants, la porphyrine est de type A_4 . Si trois des positions *meso* portent le même substituant, la porphyrine est de type A_3B . L'obtention d'aldéhydes hautement substitués est possible et permet la synthèse de porphyrines substituées tout en ayant, dans le cas des porphyrines A_4 , un haut degré de symétrie et un seul isomère tant qu'il y a libre rotation autour de la liaison *meso*. En effet, dans le cas des tétraphénylporphyrines, si le phényle est substitué en *ortho* de la liaison *meso*, l'encombrement stérique empêche la libre rotation du phényle autour de la liaison *meso* générant des atropoisomères. Si le phényle est substitué en *meta*,

⁴⁸ Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.

⁴⁹ Wagner, R. W.; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069.

⁵⁰ Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300.

⁵¹ Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 344.

l'encombrement stérique est moins important donc la libre rotation autour de la liaison *meso* est possible. Il n'y a pas d'atropoisomères (Figure 23). C'est pour cette raison que les composés que nous avons choisi de synthétiser sont des tétraphénylporphyrines avec des DTEs en position *meta* des phényles.

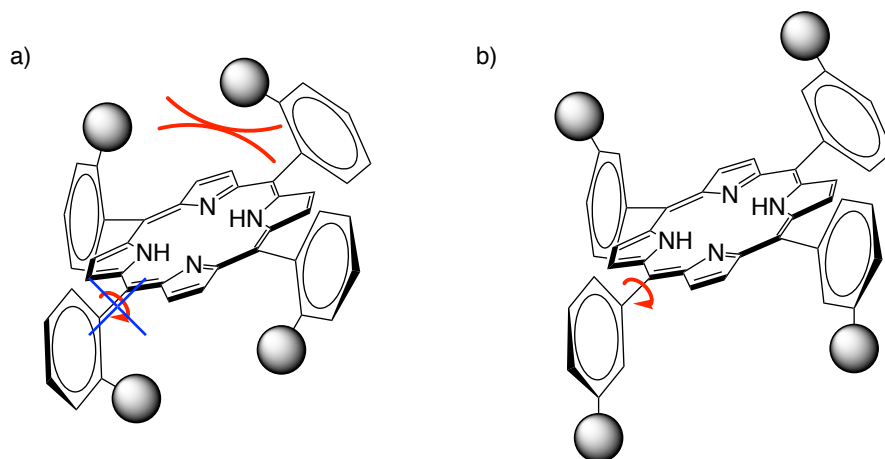


Figure 23 : a) Porphyrine portant des phényles substitués en ortho : pas de libre rotation autour de l'axe meso. b) Porphyrine portant des phényles substitués en meta : libre rotation autour de l'axe meso.

1.6. Edifices DTEs-porphyrines

1.6.1. Contrôle de la fluorescence des porphyrines par les DTEs.

L'application des DTEs pour le stockage de l'information nécessite de pouvoir lire l'état des DTEs sans perturber ce même état. En effet, la détection par spectroscopie de l'état du DTE peut souvent produire de la conversion de DTE d'une forme à l'autre car les bandes d'absorption sont les mêmes. Pour contourner ce problème, il est possible d'associer les DTEs à d'autres types de molécules n'ayant pas les mêmes spectres électroniques.

La combinaison des DTEs avec les porphyrines a été pour la première fois décrite en 2001 par le groupe de Branda (Figure 24).⁵² Au fur et mesure de la fermeture du DTE (irradiation à 313 nm), l'intensité de la fluorescence, émise à 655 nm par la porphyrine par excitation à 430 nm diminue. Quand le DTE est réouvert (irradiation à une longueur d'onde supérieure à 480 nm), l'intensité de l'émission de fluorescence revient à son point de départ.

⁵² Norsten, T. B.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1784.

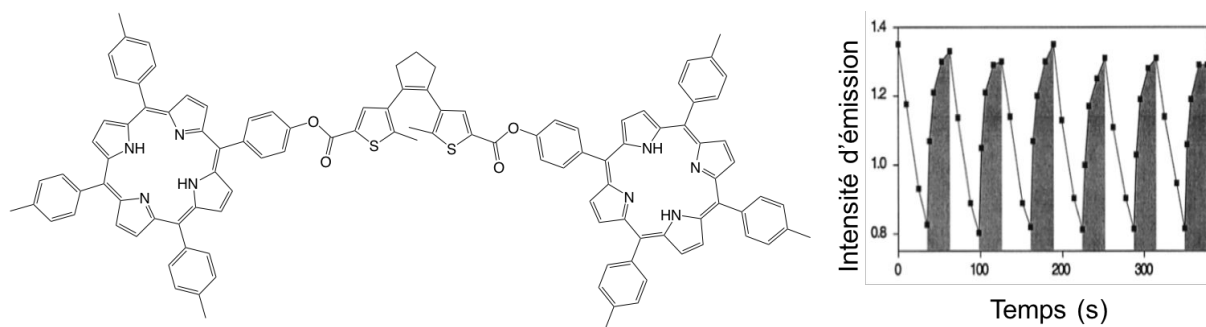


Figure 24 : Gauche : molécule synthétisée par Branda pour étudier l'annihilation de la fluorescence des porphyrines en fonction de l'état du DTE. Droite : Modulation de l'intensité d'émission durant l'irradiation à 313 nm (zone blanche) et l'irradiation > 480 nm (zone grise).

Cependant, l'irradiation prolongée à 430 nm entraîne progressivement la réouverture du DTEc en DTEo. L'irradiation à la même longueur d'onde du DTEc analogue non-substitué par les porphyrines n'entraîne aucune réouverture du DTE. Le groupe de Branda attribue ce phénomène à un transfert d'énergie entre les porphyrines et le DTEc dû au recouvrement de la bande d'absorption du DTEc (500 – 625 nm) et de la bande d'émission des porphyrines ($\lambda_{\max} = 655 \text{ nm}$).

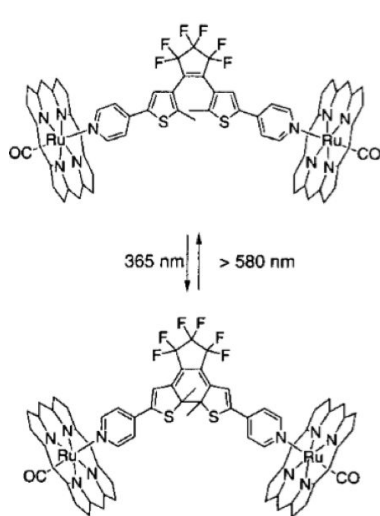


Figure 25 : Edifice supramoléculaire Porphyrine-DTE-Porphyrine.

Pour remédier à ce problème, le même groupe a publié un édifice de coordination comprenant un DTE substitué par deux fonctions pyridyles qui sont liées à deux porphyrines de ruthénium (Figure 25).⁵³ En effet, ces porphyrines de ruthénium sont phosphorescentes et non fluorescentes et la longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\max} = 730 \text{ nm}$) est assez éloignée de la bande d'absorption du DTEc (550 – 680 nm) pour éviter une réouverture du DTEc durant une longue irradiation des porphyrines à ($\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$).

Les groupes de Andréasson et Anderson ont décrit un dimère de porphyrine de zinc obtenu par formation d'une liaison de coordination entre les atomes de zinc de deux porphyrines et un DTE symétrique portant deux fonctions pyridyles.⁵⁴ Quand le DTE est ouvert, il est coordonné aux deux centres métalliques du dimère. En revanche, quand le DTE est fermé, il n'est

⁵³ Norsten, T. B.; Branda, N. R. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 347.

⁵⁴ Kärnbratt, J.; Hammarson, M.; Li, S.; Anderson, H. L.; Albinsson, B.; Andréasson, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1854.

coordiné qu'à un seul des centres métalliques. Cette différence de coordination s'explique par la différence de rigidité entre les deux formes du DTE. La coordination par le DTE ouvert provoque une torsion du dimère, ce qui réduit de 80% l'intensité de la bande d'absorption à 748 nm du dimère de porphyrine et annihile presque complètement l'émission. L'avantage de ce dernier système par rapport à celui du groupe de Branda est la possibilité de lecture de la fluorescence dans une zone d'absorption qui n'interagit pas avec le DTE.

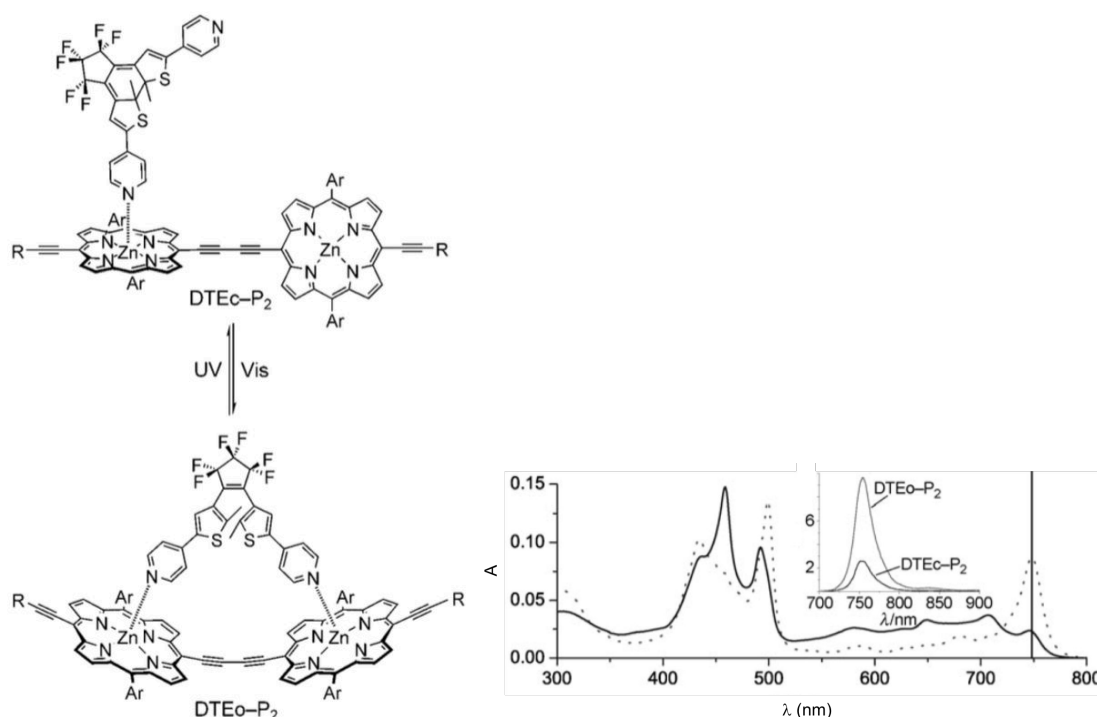


Figure 26 : Gauche : le DTEc est seulement coordonné à une porphyrine de zinc alors que le DTEo est coordonné aux deux porphyrines de zinc. Droite : spectre UV-visible de DTEo-P₂ (---) et spectre UV-vis de DTEc-P₂ (—). Encart : spectre d'émission de DTEo-P₂ et DTEc-P₂ après excitation à 748 nm.

En 2007, le groupe de Gust a également publié une triade (Figure 27) permettant de contrôler la fluorescence d'une porphyrine par un transfert d'énergie en cascade.⁵⁵ Si le fulgimide et le DTE sont cyclisés, l'excitation du fulgimide à 470 nm produit un transfert d'énergie en cascade sur la porphyrine puis le DTE ce qui prévient l'émission de la porphyrine. Si le DTE est ouvert, la deuxième étape du transfert en cascade ne se fait pas et la porphyrine fluoresce.

⁵⁵ Straight, S. D.; Liddell, P. A.; Terazono, Y.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 777

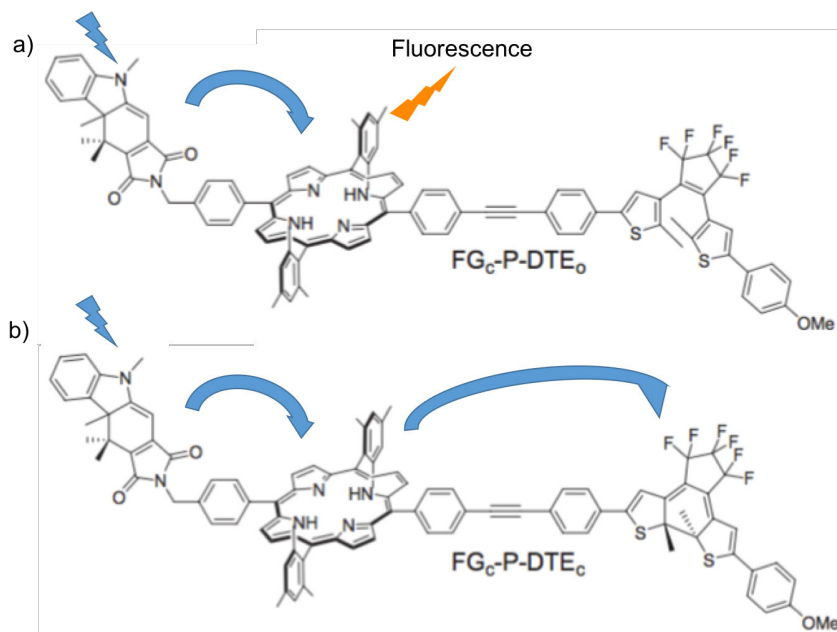


Figure 27 : a) le DTE est ouvert, la porphyrine fluoresce. b) Le DTE est fermé, il y a transfert d'énergie en cascade du fulgimide au DTE : la porphyrine ne fluoresce pas.

1.6.2. Contrôle du transfert d'électrons par les DTEs.

Les DTEs ont également servi comme interrupteurs de transfert d'électron. Dans la triade représentée la Figure 28 et synthétisée par le groupe de Gust,⁵⁶ le temps de transfert d'électron entre la porphyrine excitée et le C₆₀ est de 25 ps et il n'y a pas de transfert d'énergie entre la porphyrine et le DTE. Quand le DTE est fermé, le temps de transfert d'énergie entre la porphyrine dans un « état excité » et le DTE est de 2,3 ps. Ce temps de transfert d'énergie étant 10 fois inférieur au temps de transfert d'électron entre la porphyrine et le C₆₀, il n'y a pas de transfert d'électron entre ces deux derniers.

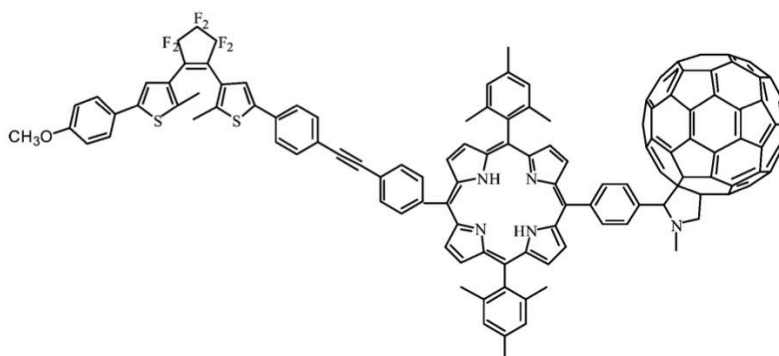


Figure 28 : Triade synthétisée par le groupe de Gust pour le contrôle de transfert d'électrons.

⁵⁶ Liddell, P. A.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7668

En 2013, le groupe de Gust a publié une tétrade comprenant une porphyrine, un C₆₀, un DTE et un dérivé de dihydroindolisine (DHI) (Figure 29).⁵⁷ Cette tétrade ne permet pas juste un simple système ON – OFF du transfert de charge entre la porphyrine et le C₆₀ en fonction de l'état des chromophores. Elle permet d'obtenir quatre degrés distincts de rendement de transfert de charge en fonction de l'intensité de l'irradiation lumineuse dans le visible (Figure 30). Quand les deux photochromes absorbent dans l'UV, le rendement de transfert de charge de la porphyrine au C₆₀ est de 83%. Cette valeur est la même que celle mesurée pour le composé modèle porphyrine-C₆₀. A partir des photochromes absorbant dans l'UV, en irradiant dans le visible (tout au-dessus de 360 nm), à 75% de l'intensité maximale possible de la source, le rendement de transfert de charge chute. Ce phénomène s'explique par la conversion partielle du DHI absorbant dans l'UV en isomère absorbant dans le visible (BT). Un état stationnaire est atteint entre la photoconversion de DHI en BT et la thermoconversion de BT en DHI avec un rendement de transfert de charge de 65%. En arrêtant l'irradiation visible, le rendement de transfert de charge maximal est retrouvé. En revanche, en irradiant dans l'UV (312 nm), les deux photochromes absorbent dans le visible, le rendement de transfert de charge atteint alors son minimum : 30%. En ajoutant la même irradiation dans le visible que précédemment, le rendement de transfert de charge croît jusqu'à 60%. Ceci est dû à la conversion partielle de DTEc en DTEo. Ce phénomène est, comme dans l'expérience précédente, réversible. En fonction de l'irradiation dans l'UV ou non, l'irradiation dans le visible a donc deux actions différentes. Quand il n'y a pas irradiation dans l'UV, la variation du rendement de transfert de charge n'est pas en phase avec la variation de lumière visible alors qu'avec l'irradiation UV, la variation du rendement est en phase.

⁵⁷ Frey, J.; Kodis, G.; Straight, S. D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 607.

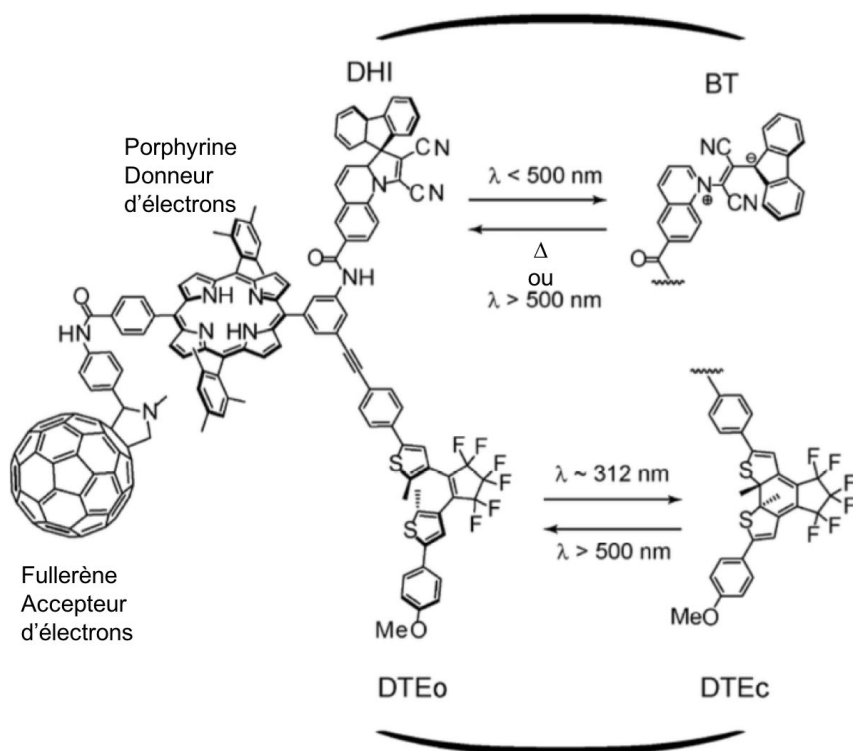


Figure 29 : Tetrade comprenant deux chromophores, une porphyrine et un C60. DHI : isomère du fulgimide absorbant dans l'UV. BT : isomère du fulgimide absorbant dans le visible. DTEo : isomère du DTE ouvert. DTEc : isomère du DTE cyclisé.

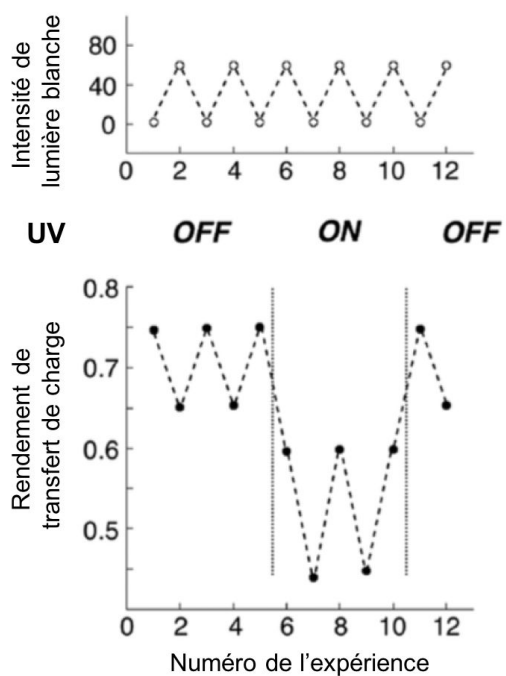


Figure 30 : Haut : variation d'intensité de la lumière blanche. Milieu : état de l'irradiation dans l'UV. Bas : rendement de transfert de charge de la porphyrine au C₆₀.

1.7. Conclusion.

Les DTEs doivent permettre, par leur robustesse et leur résistance à la fatigue, de concevoir des édifices stables et qui ne se dégradent pas dans le temps pour des applications en électronique moléculaire. L'examen de la littérature nous montre qu'en combinant les DTEs aux porphyrines, il est possible de contrôler l'émission de la porphyrine ou les transferts d'énergie ou d'électron dans les édifices donneurs - accepteurs. Les molécules cibles visent à moduler la distance porphyrine – surface métallique en utilisant les changements géométriques entre les isomères ouverts et fermés des DTEs. Dans le prochain chapitre, nous allons dans un premier temps présenter les méthodes de synthèse des DTEs les plus utilisées dans la littérature. Dans un second temps, les synthèses mises en œuvre au laboratoire seront détaillées ainsi que les problèmes rencontrés au cours de ces synthèses.

2. Synthèse des édifices tetra-DTE porphyrines

2.1. Méthodes de synthèse des DTEs : état de l'Art

La plus grande stabilité et la plus grande résistance à la fatigue des DTEs construits sur des fonctions « éthènes » cycliques a été détaillée dans les pages précédentes. Ce chapitre présente la synthèse de DTEs portant des fonctions aldéhydes et la préparation des porphyrines correspondantes ainsi que des variations d'approche synthétiques destinées à augmenter le rendement global de la préparation des édifices porphyrine-DTE. Pour une meilleure compréhension des options synthétiques utilisées, les paragraphes suivants détaillent les méthodes les plus courantes permettant d'accéder à des DTEs dont la fonction éthène est cyclique.

2.1.1. DTEs dérivés du motif anhydride maléique

Une première classe de DTEs avec des ponts à base d'anhydride maléique a été préparée dès 1988 par le groupe d'Irie (Schéma 1).⁵⁸ Le DTE est obtenu en quatre étapes en traitant du 2,3,5-triméthylthiophène **I** par du chlorométhyle éther méthylique pour donner le composé **II**. Le composé **II** est ensuite transformé en dérivé cyanométhyle **III** par traitement avec du cyanure de sodium. Pour terminer, en milieu basique, le nitrile **III** est converti en diaryléthène **IV**. L'hydrolyse des fonctions cyano donne **V**, qui porte un pont avec le motif « anhydride maléique ». Le point faible de cette approche synthétique est qu'elle ne permet que l'obtention de DTEs symétriques.

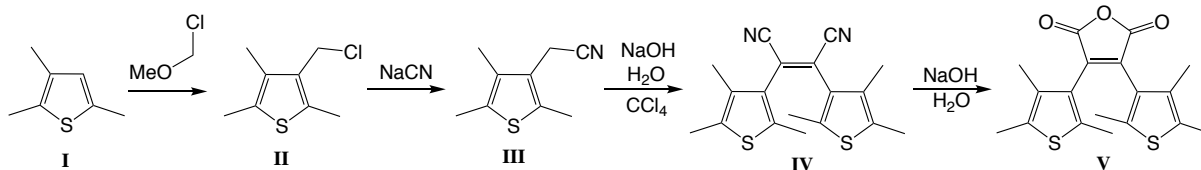


Schéma 1 : Synthèse de DTEs pontés par un anhydride maléique décrite par Irie.

Une seconde méthode décrite en 2001 par le groupe de Krayushkin permet quant à elle la synthèse de DTEs dissymétriques (Schéma 2a).⁵⁹ C'est une synthèse en deux étapes à partir

⁵⁸ Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.

⁵⁹ a) Shirinian, V. Z.; Krayushkin, M. M.; Belen, L. I.; Vorontsova, L. G.; Starikova, Z. A.; Martynkiç, A. Y.; Ivanov, V. L.; Uzhinov, B. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 77 ; b) Krayushkin, M. M.; Shirinian, V. Z.; Belen, L. I.; Shadronov, A. Y.; Vorontsova, L. G.; Starikova, Z. A. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51* (8), 1510.

de 2,5-diméthylthiophène **VI** dont l'acylation en présence de 3,4-dichlorobut-3-ènedione conduit à la dicétone **VII**. Cette dernière est oxydée en présence d'H₂O₂ pour donner le DTE **VIII**. En 2004, le même groupe a mis au point une troisième voie de synthèse (Schéma 2b).⁶⁰ Procédant à partir d'acide boronique de thiophène **X** en présence d'acide mucobromique par une réaction de type Suzuki catalysée au palladium pour donner le composé **XI** qui est ensuite oxydé pour générer le DTE **VIII** avec l'anhydride maléique comme pont. Les avantages de cette méthode sont :

- de meilleurs rendements que la méthode d'Irie ;
- des réactifs moins coûteux que dans le cas de la méthode utilisant du 3,4-dichlorobut-3-ènedione.

Attirantes pour la simplicité de leur accès synthétique, ces structures ont deux inconvénients majeurs. Le premier est la sensibilité du pont anhydride aux conditions acides.⁶¹ et le second est que la fermeture par irradiation n'est pas réalisable dans les solvants apolaires.²⁴

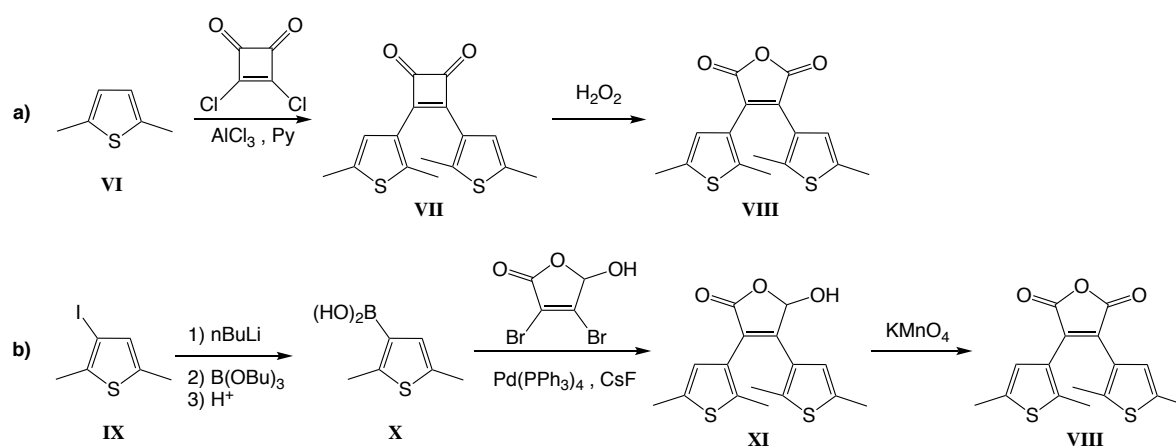


Schéma 2 : a) Synthèse de DTEs pontés par un anhydride maléique décrite par Krayushkin. b) Synthèse des DTEs pontés avec des anhydrides maléiques peu coûteuse.

2.1.2. DTE dérivés du motif cyclopentène

Une deuxième classe de DTEs pontés par un groupement cyclopentène, a été décrite en 1998 par le groupe de Feringa (Schéma 3).⁶² Une réaction de Friedel et Crafts du 2-chloro-5-méthylthiophène **XIII** avec le chlorure de glutaryle, catalysée par AlCl₃, génère le composé **XIV**, utilisé ensuite pour un couplage de McMurry intramoléculaire qui donne le composé **XV**. L'avantage de cette méthode est que les deux fonctions chlorures de **XV** peuvent être

⁶⁰ Shorunov, S. V.; Stoyanovich, F. M.; Krayushkin, M. M. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, 53, 2338.

⁶¹ H. Taniguchi, A. Shinpo, T. Okazaki, F. Matsui and M. Irie, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1992**, 1992, 1138.

⁶² Lucas, L. N.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **1998**, 2313.

substituées par le biais de réactions de couplage catalysées au palladium⁶³ pour générer une large gamme de DTEs substitués.⁶⁴

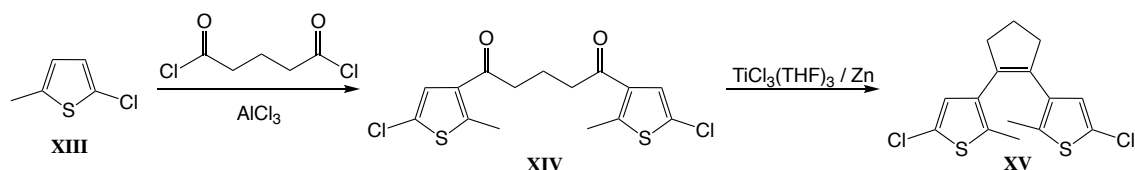


Schéma 3 : Synthèse de DTEs pontés par un cyclopentène décrite par Feringa.

Récemment, le groupe de Hecht a développé une nouvelle voie de synthèse à des analogues de DTEs (Schéma 4).⁶⁵ Le thiazoleborane **XVII** est obtenu directement à partir du thiazole hydrogéné **XVI** par l'intermédiaire d'un échange halogène/lithium. L'analogue de DTE **XVIII** est ensuite obtenu par couplage de Suzuki entre **XVII** et du 1,2-dibromocyclopentène. Si les DTEs avec des ponts cyclopentènes présentent de bonnes propriétés de cyclisation aussi bien dans les solvants polaires qu'apolaires, on note cependant que la synthèse de DTEs dissymétriques n'est pas résolue par cette approche.

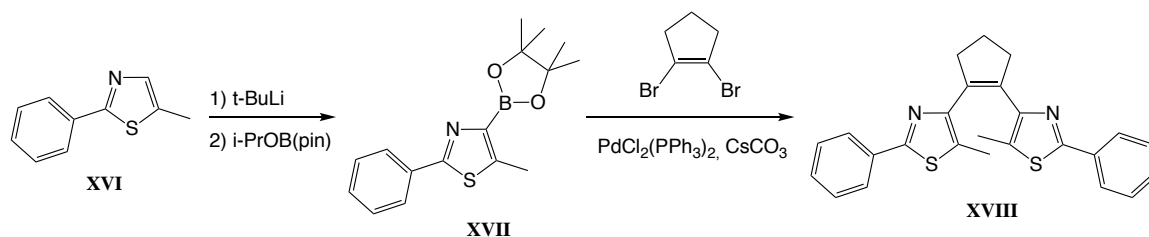


Schéma 4 : Synthèse d'analogue de DTEs pontés par un cyclopentène décrite par Hecht.

2.1.3. DTEs dérivés du motif perfluorocyclopentène

Une troisième classe de DTEs pontés par un groupement perfluorocyclopentène a été décrite en 1992 par Irie.⁶⁶ La réaction d'un organolithien, obtenue par traitement de 3-bromothiophène **XIX** avec du *n*-BuLi, sur le perfluorocyclopentène permet de préparer le DTE symétrique **XX** en une étape. Il est important de préciser que la préparation de DTEs

⁶³ a) Akazawa, M.; Uchida, K.; de Jong, J. J. D.; Areephong, J.; Stuart, M.; Caroli, G.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1544 ; b) Rameshbabu, K.; Urbas, A.; Li, Q. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3409.

⁶⁴ Lucas, L. N.; de Jong, J. J.; Esch, J. H. van; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 155.

⁶⁵ Herder, M.; Schmidt, B. M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738

⁶⁶ Hanazawa, M.; Sumiya, R.; Horikawa, Y.; Irie, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, No. 3, 206.

assymétriques est possible en deux étapes en adaptant les conditions de réaction et les rapports stoechiométriques des réactifs.

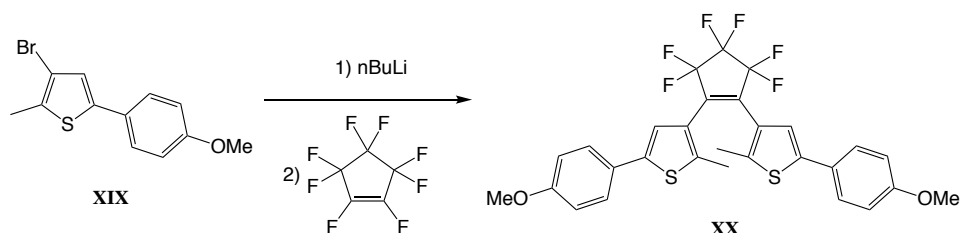


Schéma 5 : Synthèse de DTE ponté par un perfluorocyclopentène.⁶⁷

Cette réaction d'addition-élimination a été initialement décrite en 1956 par Dixon.⁶⁸ La réaction, se fait en deux temps (Schéma 6) et procède en premier lieu via une attaque du carbone nucléophile sur la double liaison du perfluorocyclopentène. Le carbanion formé est stabilisé par son interaction avec le cation lithium. L'élimination du fluorure vicinal permet de reformer la double liaison. L'addition du deuxième thiophène se fait suivant le même mécanisme. On notera que le carbanion formé lors de l'étape intermédiaire est stabilisé par le caractère fortement électronégatif des fluors voisins.

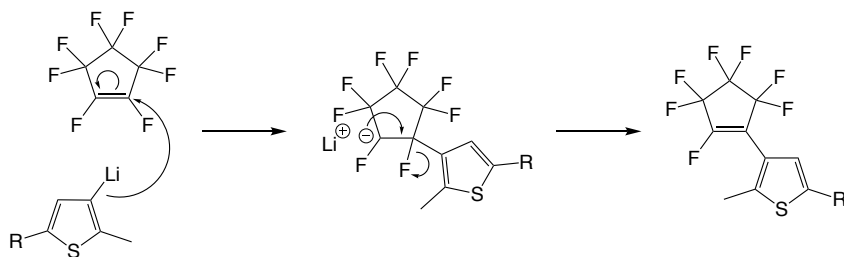


Schéma 6 : Mécanisme de la réaction d'addition élimination permettant la synthèse des DTEs à partir du thienyllithium.

Comme pour les ponts cyclopentènes évoqués précédemment et préparés par Feringa,⁶² une autre manière de préparer les DTEs avec les ponts perfluorocyclopentènes est l'utilisation de la réaction de McMurry (Schéma 7).⁶⁹

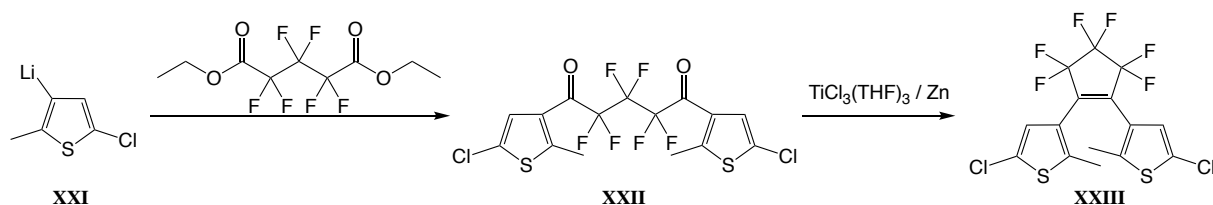


Schéma 7 : Synthèse de DTE ponté par un perfluorocyclopentène en utilisant la réaction de McMurry.

⁶⁷ Kawai, S. H.; Gilat, S. L.; Ponsinet, R.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285.

⁶⁸ Dixon, S. *J Org Chem* **1956**, *21*, 400.

⁶⁹ Lucas, L. N.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1775.

L'examen de la littérature établit donc de manière évidente qu'il n'existe pas de solution idéale conduisant à la structure DTE ponté. Chaque type de pont a ses avantages et ses inconvénients, soit du point de vue des propriétés photochromes, soit du point de vue synthétique. Si les DTEs avec des anhydrides maléiques ne présentent pas de caractéristiques de photocyclisation optimales, ceux formés avec des ponts cyclopentènes ont les mêmes caractéristiques de cyclisation que les DTEs avec des perfluorocyclopentènes. On constate également qu'à l'exception des synthèses utilisant le perfluorocyclopentène, les méthodes de synthèses conduisent majoritairement à la production de DTEs symétriques. Il est donc compréhensible que, malgré le prix élevé du perfluorocyclopentène et le fait que ce dernier soit un gaz à température ambiante, les DTEs avec des ponts perfluorocyclopentènes soient les plus utilisés dans la littérature grâce à la large gamme de composés accessibles⁷⁰ et leur robustesse. En effet, ils sont stables à l'air jusqu'à 80 °C et le pont est inerte chimiquement. Comme nous avons pour objectif la synthèse de DTEs dissymétriques (Schéma 8), nous avons donc choisi la voie de synthèse classique utilisant un pont perfluorocyclopentène.

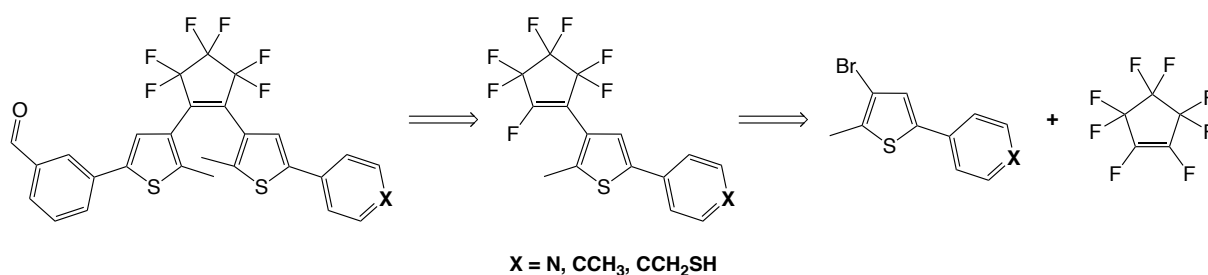


Schéma 8 : Rétrosynthèse des DTEs ciblés.

2.2. Synthèse des DTEs ciblés

Les DTEs ciblés devront tous porter une fonction benzaldéhyde en *meta* du thiophène pour être condensés avec du pyrrole dans l'étape de synthèse des porphyrines (Figure 31). Le second thiophène (en rouge sur le Figure 31) de nos DTEs porte un aryle substitué en fonction de la surface sur laquelle l'ancrage est prévu. Une fonction thiol sera préférable pour l'ancrage sur des surfaces d'or, alors que pour un ancrage sur des surfaces magnétiques telle que le cobalt, une fonction pyridine sera plus adaptée. Un composé modèle, faisant appel à un DTE portant une fonction aldéhyde et un groupement tolyle, a été choisi pour la mise au point des conditions de synthèse et les études préliminaires en solution.

⁷⁰ Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275.

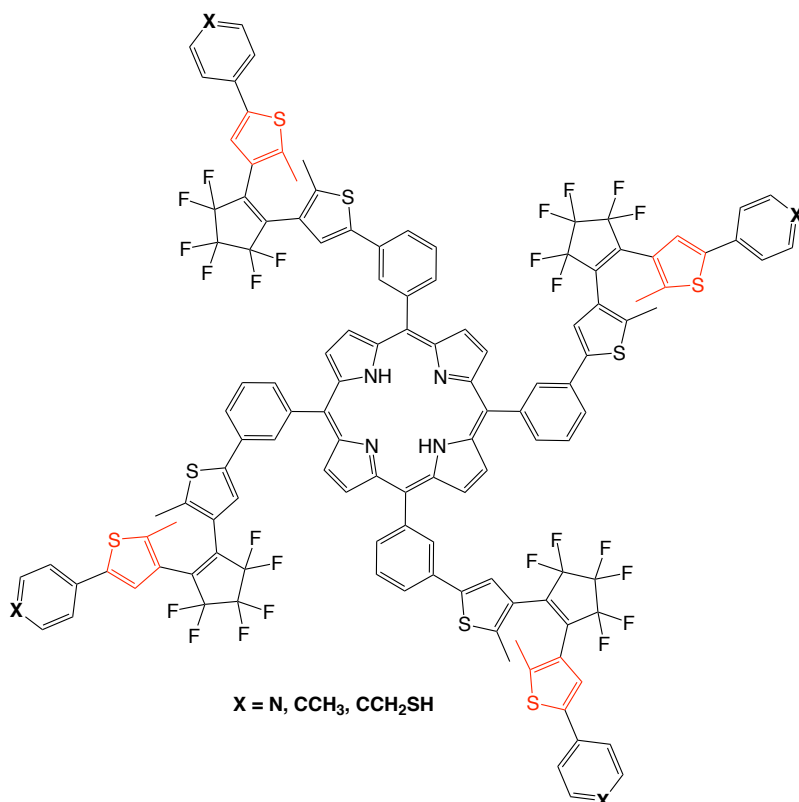


Figure 31 : Porphyrines base-libre cibles.

2.2.1. Synthèse d'un DTE dissymétrique modèle et de la porphyrine correspondante

L'ensemble de la synthèse conduisant au DTE **8** fonctionnalisé par des substituants toyles est décrit sur le Schéma 9. La première étape de la synthèse est la protection de l'aldéhyde **1** avec de l'éthylène glycol pour former l'acétal correspondant **2**⁷¹ par catalyse acide. Le produit désiré est obtenu avec un rendement de 96%. Après un échange halogène métal, le lithien correspondant est traité avec du tri-isopropylborate. Le di-isopropyle boronate obtenu est engagé *in situ* dans une réaction de couplage de Suzuki catalysée par le palladium, avec le dibromothiophène **4**. En présence de Pd(PPh₃)₂Cl₂ et de carbonate de sodium dans le THF, le thiophène **3**⁷² est obtenu avec un rendement de 73%. Le dérivé de thiophène **6**⁷³, portant un groupement toyle est quant à lui préparé par un couplage de Suzuki au palladium entre le dibromothiophène **4** et l'acide boronique **5** en présence de carbonate de sodium avec un rendement de 67%. L'étape suivante nécessite l'utilisation du perfluorocyclopentène dont la température d'ébullition est de 25 °C. Pour apprendre à manipuler ce composé, les premières

⁷¹ Sun, Y.; Ahmed, M.; Jackstell, R.; Beller, M.; Thiel, W. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 5260.

⁷² Yamamoto, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1636.

⁷³ Irie, M.; Lifka, T.; Kobatake, S.; Kato, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871.

réactions de formation de demi-DTE et de DTE ont été exécutées à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes par moi-même, encadré par le Dr. Julien Boixel au sein du groupe du Dr. Véronique Guerchais. Après un traitement de **6** par du *n*-BuLi et un échange halogène/métal, le lithien correspondant réagit avec le perfluorocyclopentène dans une réaction d'addition élimination pour donner le fluoroalcène **7**⁷⁴ avec un rendement de 53%. Après traitement par du *n*-BuLi de **3**, le lithien correspondant réagit avec **7** pour donner le DTE **8**, après déprotection de l'aldéhyde en milieu acide, avec un rendement de 48%.

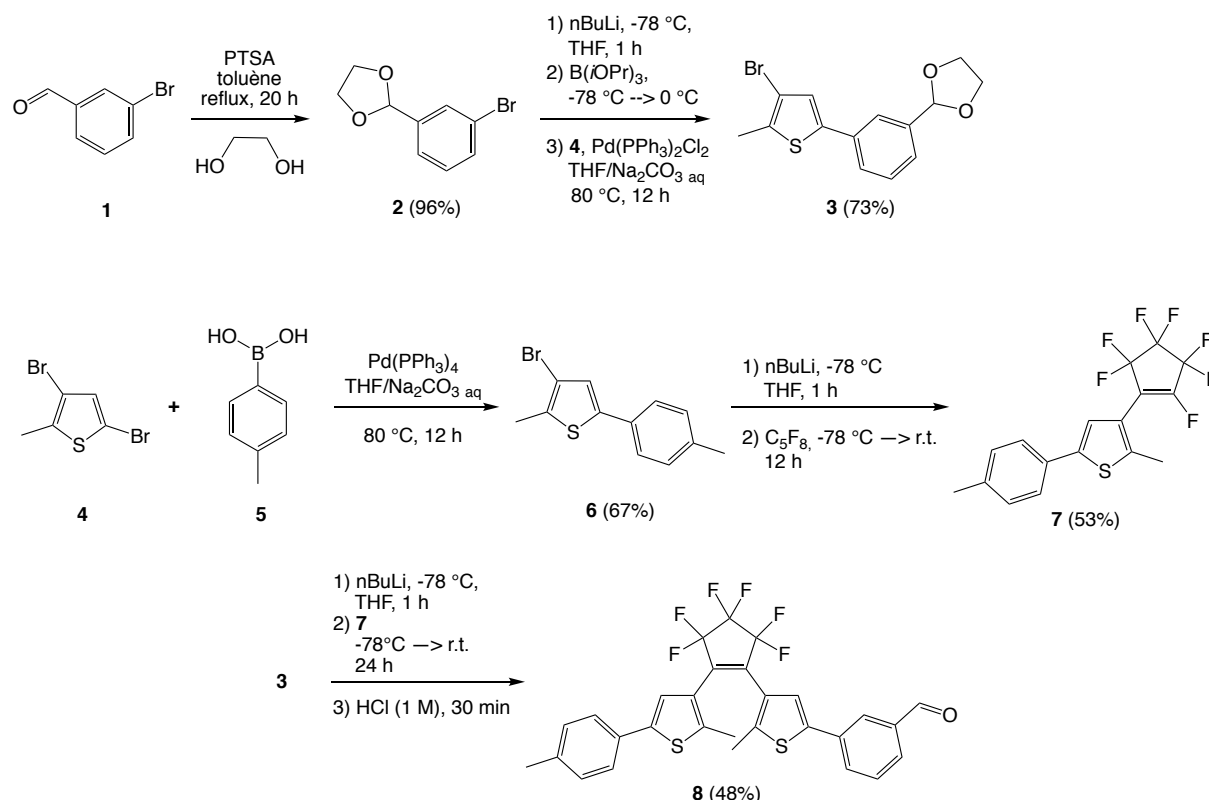


Schéma 9 : Synthèse du DTE modèle **8** avec les substituants tolyle et meta-benzaldéhyde.

Sur cette synthèse multi-étapes, les purifications des composés **3** et **8** ne sont pas simples. En effet, les produits de réactions sont principalement pollués par des traces de dérivés hydrogénés de **2** et **3** en raison de traces d'eau, toujours présentes lors des lithiations. Ces produits secondaires ont généralement une polarité très similaire à celle des composés **3** et **8** et il est donc très difficile de les séparer sur colonnes de chromatographie. De plus, en raison de solubilités similaires, les recristallisations n'ont pas non plus permis de purifier complètement **8**. Ces difficultés combinées au besoin d'avoir le composé **8** analytiquement pur pour éviter les réactions secondaires lors de la synthèse de la porphyrine, sont en grande partie responsables

⁷⁴ Pu, S.; Li, H.; Liu, G.; Liu, W.; Cui, S.; Fan, C. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1438.

des rendements modérés et des quantités modestes de produits obtenus. Il faut également noter que la fonction acétal du composé **3** n'est pas très stable et qu'il est nécessaire de protéger à nouveau les fractions partiellement déprotégées de **3** avant la synthèse du DTE **8**.

Le composé **8** a été caractérisé par RMN du proton, du carbone 13 et du fluor 19 ainsi que par spectroscopie de masse. Dans le cas des fonctions « éthènes » cycliques et perfluorées, la RMN du fluor permet aisément d'identifier les produits de réaction dissymétriques et les trois signaux en RMN ^{19}F confirment immédiatement la dissymétrie du DTE **8** (Figure 32). En RMN ^1H (Figure 33), tous les protons caractéristiques des DTEs sont présents. En effet on retrouve les deux protons des thiophènes comme deux signaux distincts à 7,23 et 7,37 ppm, ce qui est caractéristique des DTEs dissymétriques, ainsi que les protons des méthyles des mêmes thiophènes à 1,97 et 1,99 ppm. Le système AB du tolyle est également présent sous la forme de deux doublets de doublets à 7,19 et 7,43 ppm et le méthyle du tolyle apparaît à 2,37 ppm sous la forme d'un singulet. Le proton de l'aldéhyde est un singulet à 10,06 ppm. Enfin les trois signaux caractéristiques du motif phényle substitué en *meta*, le multiplet intégrant pour deux protons et les deux triplets intégrant pour un proton chacun, sont observés de 7,5 ppm à 8 ppm.

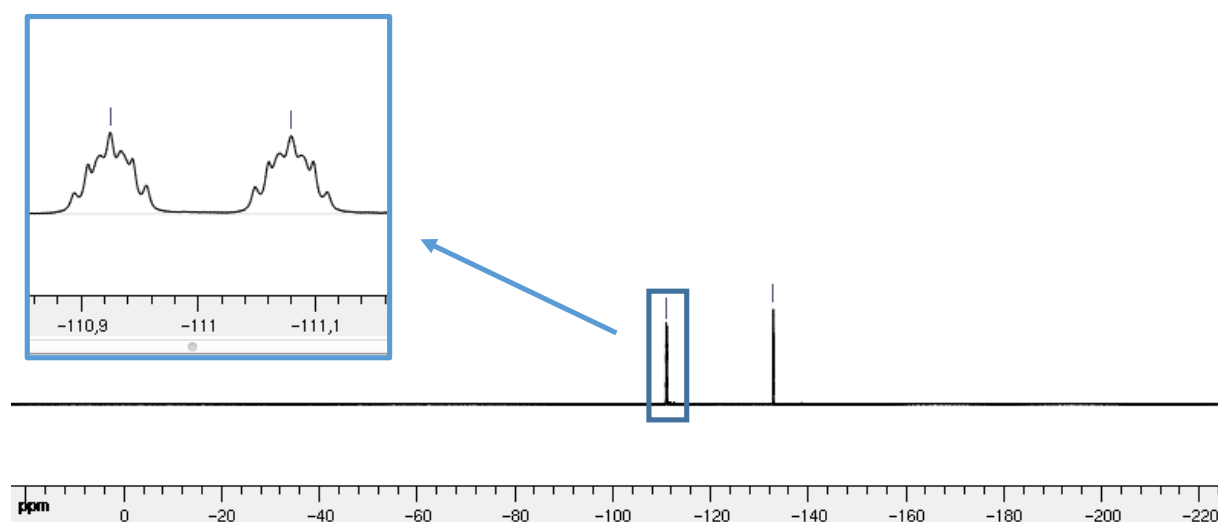


Figure 32 : Spectre RMN ^{19}F du composé **8** dans le CDCl_3 .

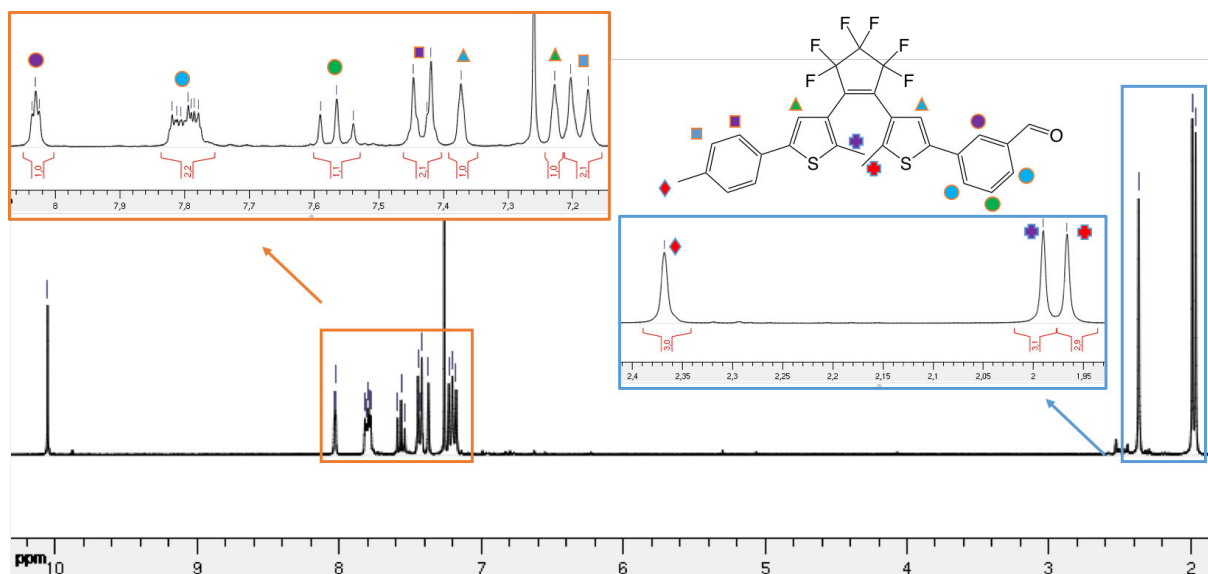


Figure 33 : Spectre RMN ^1H du composé **8** dans le CDCl_3 .

La synthèse de la porphyrine se fait ensuite dans les conditions initialement décrites par Lindsey.⁷⁵ Le pyrrole est condensé avec **8** dans une réaction acido-catalysée par $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ (Schéma 10). Après oxydation avec du *p*-chloranile, la porphyrine **9H₂** est obtenue avec un rendement de 31%. Le $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ a été choisi comme catalyseur car cet acide de Lewis est plus doux que l'acide trifluoroacétique (TFA) qui est l'autre catalyseur communément employé dans la synthèse de porphyrine.⁷⁶

La caractérisation de la porphyrine **9H₂** par RMN ^1H confirme la symétrie D_{4h} de la porphyrine. En effet, les protons β -pyrroliques et les protons des pyrroles, intégrant pour respectivement 8 et 2 protons, apparaissent à 8,99 et à -2,65 ppm sous la forme de singulet et les signaux des DTEs conservent les mêmes signatures que pour le DTE **8**. Le composé **9H₂** a aussi été caractérisée par RMN ^{19}F , RMN ^{13}C et spectrométrie de masse.

⁷⁵ Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.

⁷⁶ Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.

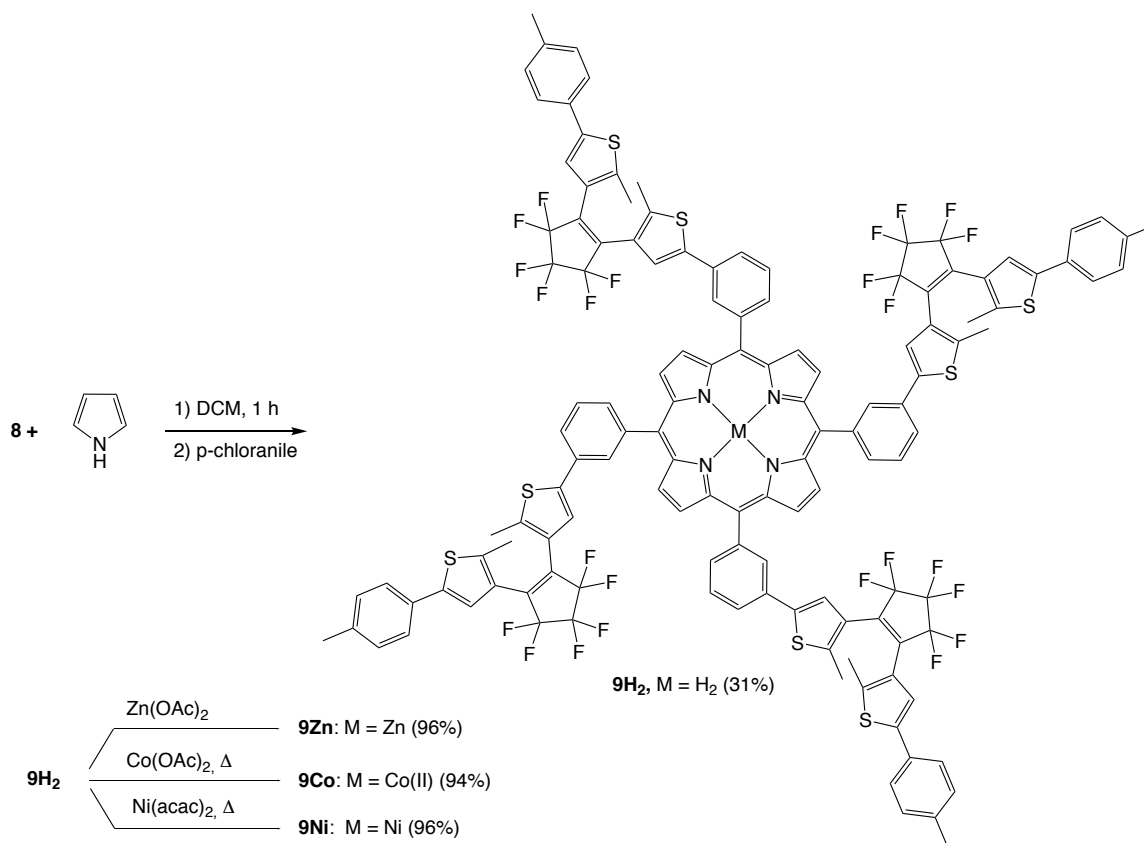


Schéma 10 : Synthèse de la porphyrine 9H_2 , puis métallations de 9H_2 pour obtenir 9Zn , 9Ni et 9Co .

La porphyrine base libre 9H_2 a ensuite été métallée avec du zinc, du cobalt et du nickel pour donner respectivement 9Zn , 9Co et 9Ni . Les deux porphyrines diamagnétiques (9Zn et 9Ni) ont été caractérisées par RMN ^1H , RMN ^{19}F et spectroscopie de masse alors que la porphyrine paramagnétique 9Co a été uniquement caractérisée par spectroscopie de masse.

2.2.2. Synthèse du DTE portant la fonction pyridyle et de la porphyrine correspondante

La voie de synthèse pour obtenir une DTE avec un substituant pyridyle 12 (Schéma 11) est similaire à celle utilisée pour préparer 8 . Il faut noter que le rendement de réaction pour demi-DTE 11^{77} à partir du composé 10^{78} est faible. Cela peut s'expliquer par la présence du groupement pyridyle qui est électroattracteur et qui désactive partiellement l'organolithien, en comparaison avec le groupement tolyle présent dans le composé 6 . La porphyrine 13H_2 est synthétisée par réaction du pyrrole avec l'aldéhyde 12 en utilisant la méthode de synthèse décrite par le groupe d'Iengo pour la synthèse d'une porphyrine portant des groupements

⁷⁷ Kawai, S. H.; Gilat, S. L.; Lehn, J.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2359.

⁷⁸ Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J.-M. *Chem. – Eur. J.* **1995**, 275.

pyridyles en position *meso*.⁷⁹ Cette méthode consiste à réaliser la condensation du pyrrole et de l'aldéhyde catalysée au TFA dans le CH₂Cl₂ à 0 °C en 20 minutes. En effet, à température ambiante, les fonctions pyridyles, par réaction acido-basique au sens de Lewis et respectivement de Brønsted avec le catalyseur, en présence de BF₃·Et₂O ou le TFA, empêchent la formation de porphyrinogène. Il est probable que cela soit dû à un changement de constante d'équilibre acido-basique des espèces qui, à température ambiante favorise la réaction de l'acide avec les fonctions pyridyles, et à 0 °C favorise la réaction de condensation entre le pyrrole et l'aldéhyde. La réduction du temps de réaction de 1 heure à 20 minutes permet d'augmenter le rendement de la réaction, suggérant que le produit désiré est le produit cinétique. Des complications lors purifications successives n'ont pas permis de caractériser intégralement **13H₂**. La porphyrine **13H₂** a cependant été métallée avec du nickel pour donner **13Ni** qui après purification a pu être caractérisée par RMN ¹H et HRMS.

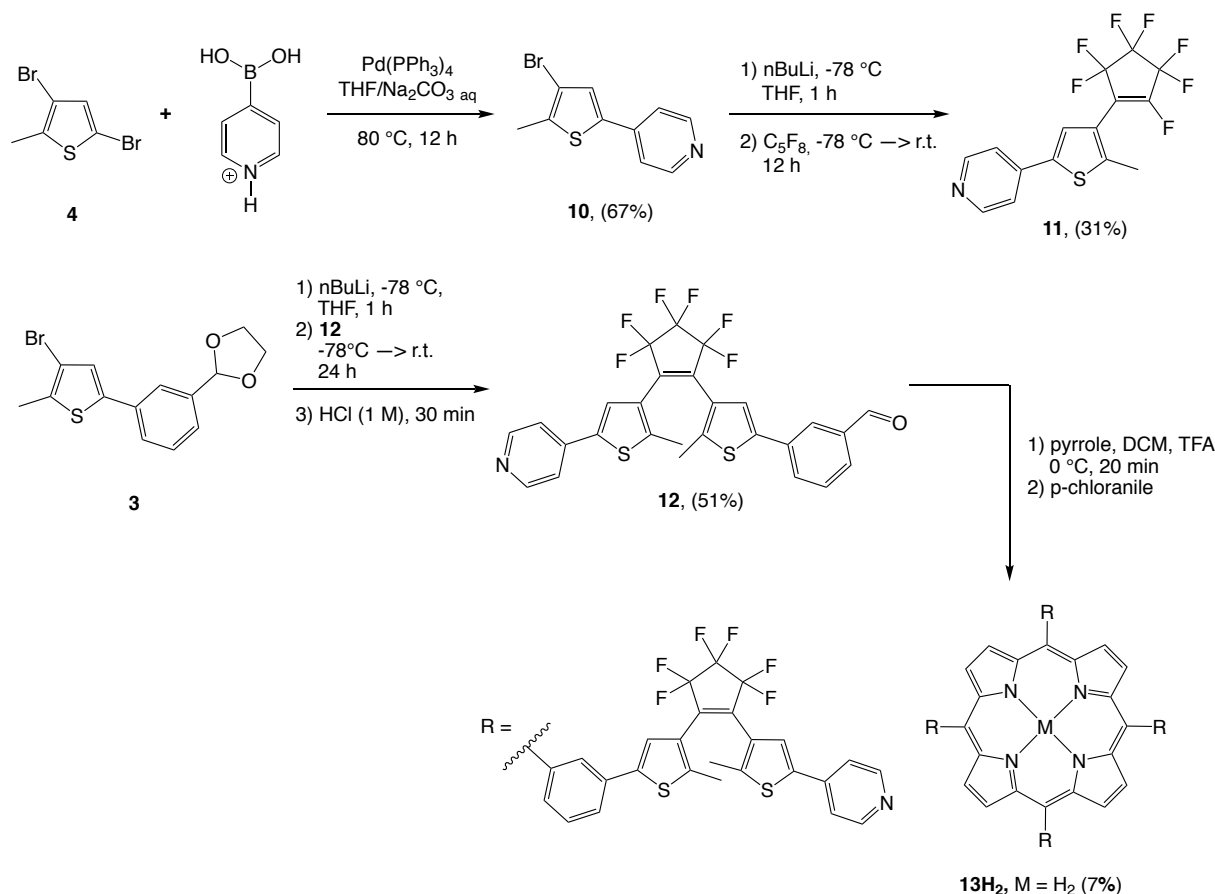


Schéma 11 : Synthèse de la porphyrine **13H₂**, avec des substituants pyridyles.

⁷⁹ Boccalon, M.; Ingo, E.; Tecilla, P. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 4056

2.2.3. Synthèse de la porphyrine portant des fonctions thiols

2.2.3.1. Synthèse d'un DTE portant des fonctions alcools

Pour la synthèse de la porphyrine fonctionnalisée avec des thiols, la première voie de synthèse envisagée passait par la formation d'une porphyrine avec des groupements alcool qui auraient ensuite été convertis en thiol (Schéma 12). Après un échange halogène-métal sur l'alcool protégé **14**⁸⁰, le lithien correspondant est traité avec du tri-isopropyleborate pour former le boronate correspondant. Ce dernier est engagé dans une réaction de couplage de Suzuki catalysée au palladium *in situ* avec le dibromothiophène **4** pour donner le dérivé de phénylthiophène **15**⁸¹ avec un rendement de 71%. Un second échange halogène-métal réalisé sur le composé **15** permet d'accéder au lithien correspondant qui réagit avec **16** dans une réaction d'addition-élimination pour générer le DTE protégé. En présence de *p*-toluènesulfonate de pyridinium (PPTS), les fonctions acétals et THP sont éliminées pour obtenir les fonctions alcool et aldéhyde de **17** avec un rendement de 27%. La synthèse de la porphyrine nécessite de réintroduire un groupe protecteur sur la fonction hydroxyle de l'alcool benzylique **18**. La présence simultanée de la fonction aldéhyde a orienté notre choix vers une protection sous forme d'ester benzylique. Il faudrait ensuite, une fois la porphyrine synthétisée, hydrolyser l'ester pour obtenir à nouveau l'alcool benzylique, puis convertir les quatre fonctions alcool en thiol (Schéma 13). Cette voie de synthèse n'a pas été menée jusqu'au bout pour les raisons synthétiques suivantes :

- les rendements obtenus pour la synthèse de **17** sont faibles ;
- les rendements de synthèses des porphyrines en général le sont tout autant ;
- les dernières deux étapes, pour la synthèse du produit final, demandent la conversion de quatre fonctions sur chaque molécule. Il y a un risque d'avoir un mélange de porphyrines inséparables pour des raisons de polarité proche entre chaque molécule (tetra-thiol, tri-thiol mono-alcool, ...).

⁸⁰ Lee, Y.; Silverman, R. B. *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 8407.

⁸¹ Kawai, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4445.

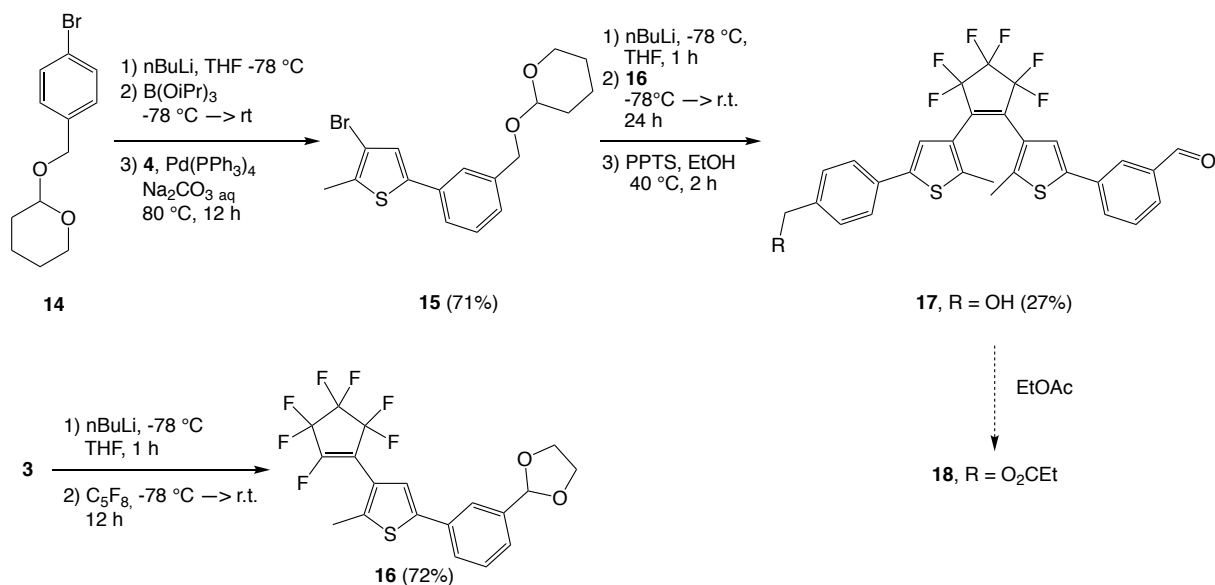


Schéma 12 : Synthèse du DTE **17** avec les substituants alcool benzyle et aldéhyde. L'étape menant au DTE **18** n'a pas été effectuée.

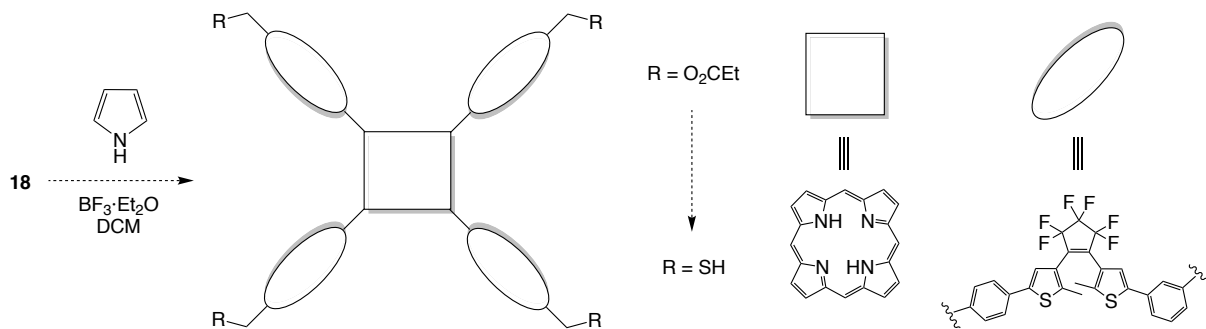


Schéma 13 : Etapes restantes pour la synthèse de la tétraDTE-porphyrine fonctionnalisée avec des thiols.

Devant les difficultés rencontrées pour obtenir la porphyrine avec des groupements thiols, des voies alternatives de synthèses ont été explorées et sont décrites brièvement dans les pages qui suivent. Malheureusement, aucune de ces approches alternatives n'a conduit à la porphyrine substituée par des thiols.

2.2.3.2. Synthèse d'un DTE portant des fonctions thiols protégées

Le groupement para-méthoxybenzyle (PMB) permet de protéger les alcools et les thiols⁸² en milieu basique et a l'avantage de pouvoir être déprotégé en présence de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) dans le DCM et l'eau.⁸³ La voie de synthèse présentée sur le Schéma 14 a donc été explorée. La première étape est la protection de la fonction thiol du 4-bromobenzyle mercaptan **19** par le 1-chlorométhyle-4-méthoxybenzène (PMBCl) en

⁸² Mukherjee, S.; Huo, L.; Thibodeaux, G. N.; van der Donk, W. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6188.

⁸³ Horita, K.; Yoshioka, T.; Tanaka, T.; Oikawa, Y.; Yonemitsu, O. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3021.

présence de NaH. Le composé protégé **20**, obtenu avec un rendement de 94%, est utilisé pour préparer le thiénylène **21** correspondant par la même réaction que pour le thiénylène **15** et avec un rendement de 74%. Le DTE **22** est ensuite synthétisé avec un rendement de 64% dans les mêmes conditions que **17**, à l'exception de la déprotection réalisée avec du HCl_{aq} à la place du PPTS. La synthèse de la porphyrine a été essayée trois fois sans succès. Après oxydation au DDQ, qui doit aussi déprotéger le groupement thiol, une bande de Soret très faible en intensité est visible par spectroscopie UV-visible au milieu d'une bande d'absorption de très forte intensité dans l'UV. La présence de la porphyrine n'a toutefois pas pu être confirmée par analyse en chromatographie sur couche mince et les tentatives de purification n'ont pas permis d'isoler le produit désiré.

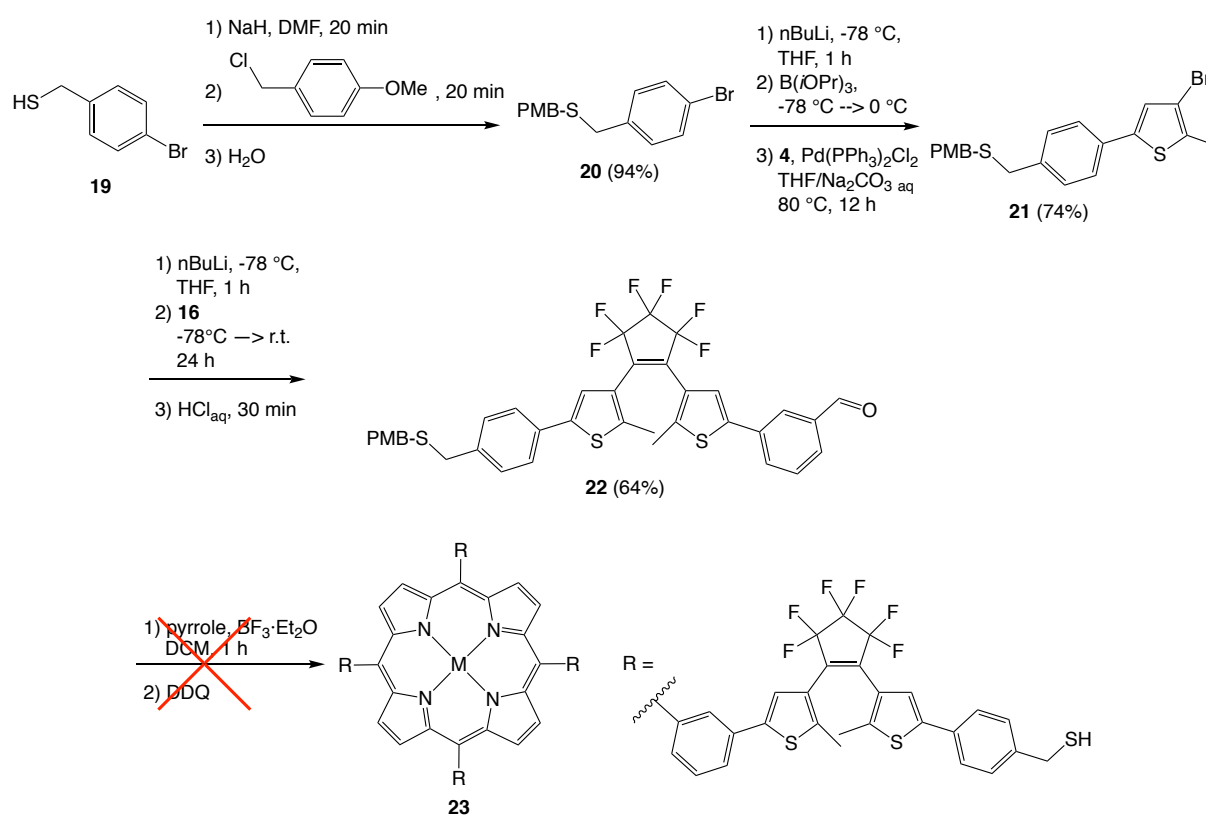


Schéma 14 : Synthèse du DTE **22** thiol protégé - aldéhyde et échec de la synthèse de la porphyrine **23** à partir du DTE **22**.

A ce stade, il est nécessaire de préciser que nos collaborateurs physiciens ont besoin de quantités assez importantes de produit pour effectuer les tests de dépôt sur surface, d'autant que ces dépôts ont été initialement envisagés par sublimation, les DTEs et les porphyrines ayant montré leurs résistances aux températures élevées sous ultra-vide. Les problèmes rencontrés dans chaque synthèse freinent donc la production en « grande quantité » des trois porphyrines cibles. Principalement en raison des purifications compliquées du composé **8**, des rendements de synthèse des composés **12** et **17** assez faibles et du fait que la porphyrine **23** reste

inaccessible, de nouvelles alternatives de synthèse ont été explorées pour résoudre ces problèmes.

2.2.3.3. Alternatives de synthèses explorées

Différentes voies de synthèses ont été envisagées et vont être brièvement évoquées ici. En premier lieu, pour augmenter les quantités de produit obtenus, il a été envisagé de synthétiser en grande quantité une porphyrine portant un demi-DTE et de tétra-fonctionnaliser cette « plateforme ». Cette « plateforme » **25** a été préparée par condensation de l'aldéhyde **24**, obtenue après déprotection du composé **16** en milieu acide, avec du pyrrole dans les conditions classiques de Lindsey (Schéma 15). Malgré un traitement préalable de la porphyrine **25** par deux équivalents de *n*-BuLi pour éviter les échanges acido-basiques entre les protons des pyrroles de la porphyrine et le lithien formé par traitement du xylele thiophène **26** par du *n*-BuLi et l'utilisation d'un large excès (12 équivalents) du même thiophène **26**, la tétra-fonctionnalisation de **25** a donné la porphyrine **27** avec un rendement de 4% au mieux (Schéma 16). Les xylyles ont été utilisés ici pour des raisons de disponibilité au laboratoire. Les premiers essais de synthèse n'étant pas très concluants, il a été décidé de s'orienter vers une voie de synthèse alternative.

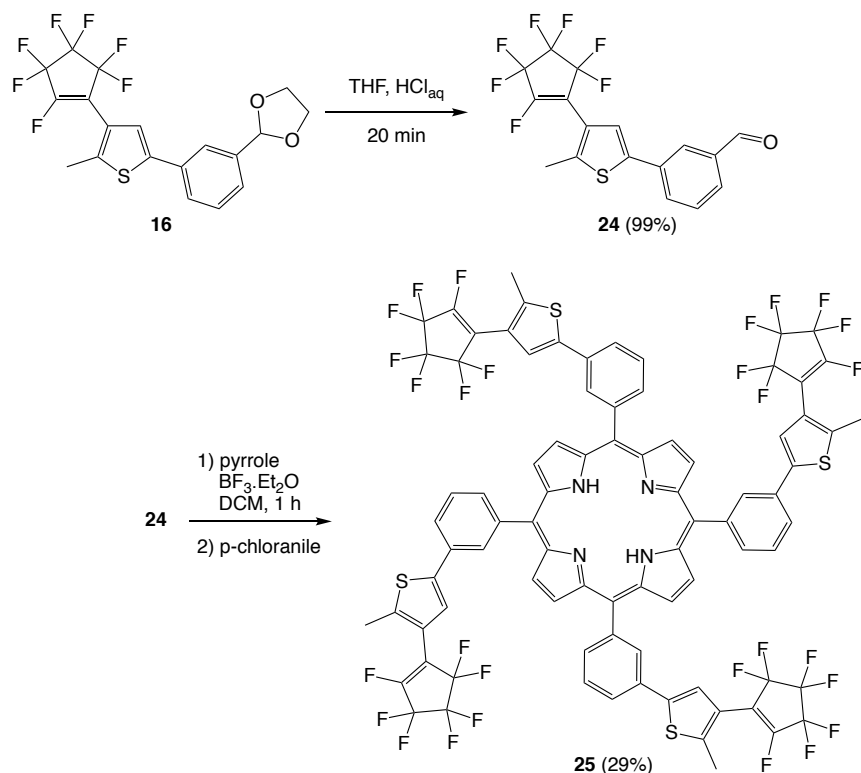


Schéma 15 : Synthèse de la porphyrine **25** fonctionnalisée par quatre demi-DTE.

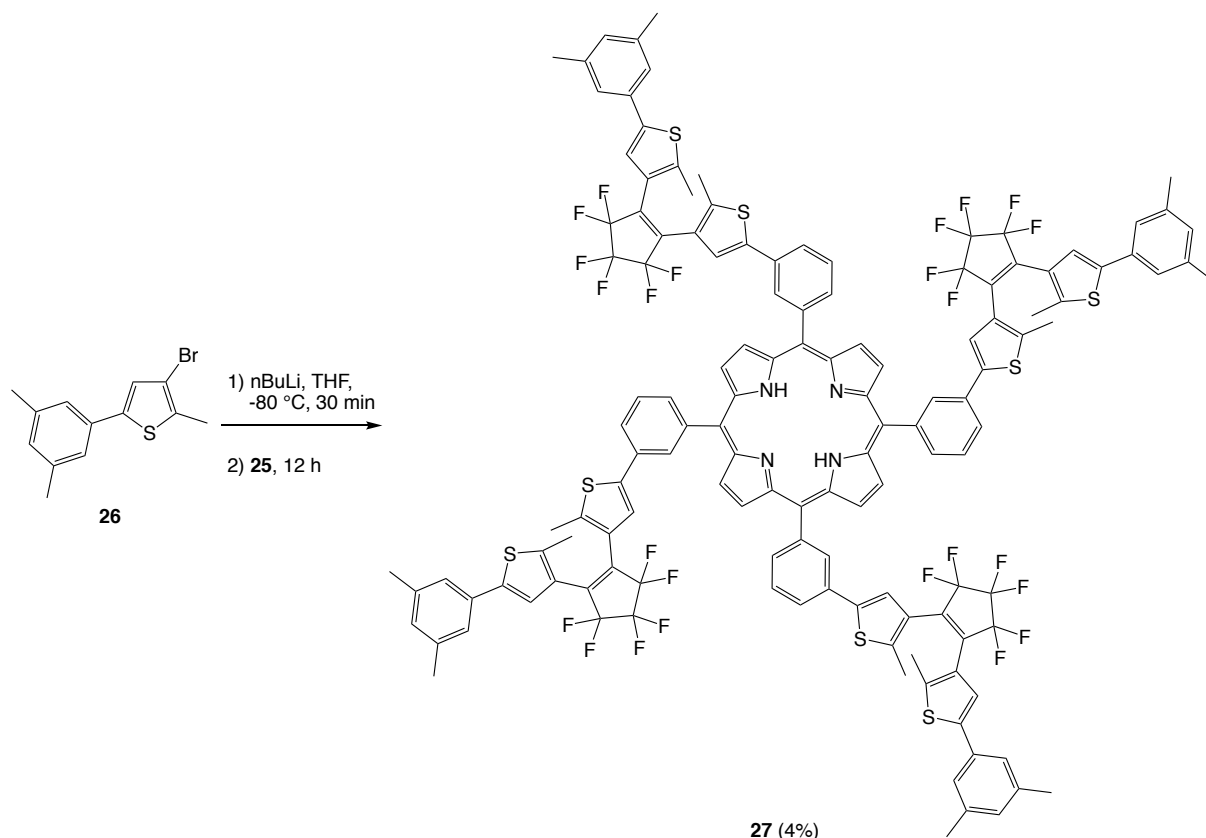


Schéma 16 : Tétra-fonctionnalisation de la porphyrine **26** pour donner la porphyrine **27**.

Les échanges halogène-métal au cours de la synthèse empêchent l'utilisation d'un groupement thioester pour la synthèse de la porphyrine **23** alors que la fonction thioester pourrait être très précieuse. Cette fonction stabilise la fonction thiol relativement sensible durant la synthèse et les thioesters sont connus pour se cliver spontanément lors de leur chimisorption sur des surfaces d'or.³² L'objectif était de préparer le composé **28** pour obtenir, après boronation, le boronate **29** (Schéma 17). Ce dernier composé **29** pourrait ensuite être engagé dans des réactions de couplage de Suzuki au palladium *in situ* avec divers bromoaryles afin d'accéder à une large gamme de DTEs asymétriques, notamment le DTE fonctionnalisé par un thioester.

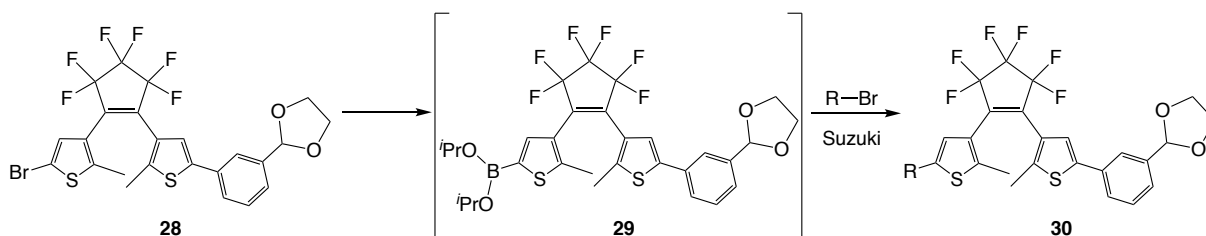


Schéma 17 : Stratégie alternative pour obtenir le DTE fonctionnalisé avec des thioester.

Pour obtenir le composé **28**, la synthèse présentée sur les Schéma 18 et 19 a été mise en œuvre. Le composé **31**⁸⁴ est préparé en quatre étapes lors d'une réaction *one-pot* à partir du composé **4**, qui après un échange halogène-métal, est engagé dans une S_N2 avec du chlorure de triméthylsilyle. Le composé obtenu est converti *in situ* en organolithien, qui réagit avec du perfluorocyclopentène pour donner le composé **31**. Le DTE **32** est préparé par réaction de l'organolithien du composé **3** avec le composé **31**. La bromation du DTE **32** pour obtenir le DTE **28** a été réalisé dans deux conditions différentes (Schéma 19). La bromation réalisée en présence de dibrome à 0 °C dans le CH₂Cl₂ pendant une heure ne donne pas le produit mais le composé **33**. Devant ce résultat inattendu, la bromation a été réalisé avec de la NBS, toujours à 0 °C dans le CH₂Cl₂. Dans ces conditions, le composé **28** a été formé minoritairement au milieu des produits majoritaires **34** et **35** (Schéma 19). Des recherches bibliographiques, plus approfondies on fait apparaître que l'ouverture d'acétals par le Br₂⁸⁵ à 0 °C ou par la NBS⁸⁶ à reflux du CCl₄ a été décrite dans les années 70. Cette réaction est aussi utilisée dans la chimie des sucres.⁸⁷

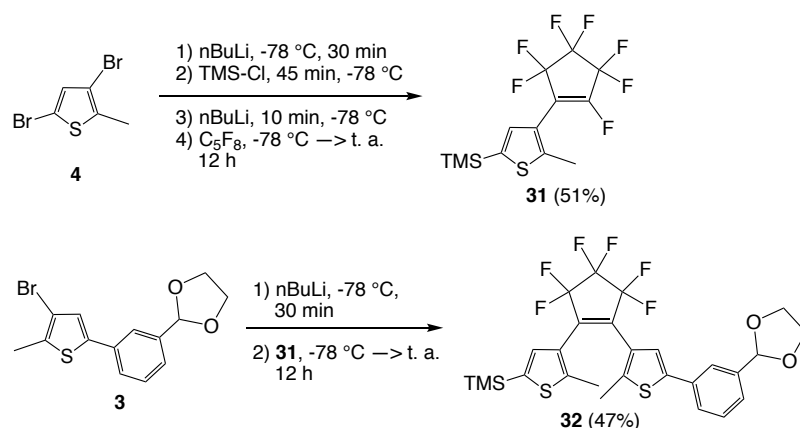


Schéma 18 : Synthèse du DTE 32 fonctionnalisé avec un TMS est un acétal.

⁸⁴ Aubert, V.; Ishow, E.; Ibersiene, F.; Boucekkine, A.; Williams, J. A. G.; Toupet, L.; Métivier, R.; Nakatani, K.; Guerchais, V.; Le Bozec, H. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1320.

⁸⁵ Venkataramu, S.; Cleveland, J.; Pearson, D. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3083.

⁸⁶ Hullar, T. L.; Siskin, S. B. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 225.

⁸⁷ Binkley, R.; Goewey, G.; Johnston, J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 992.

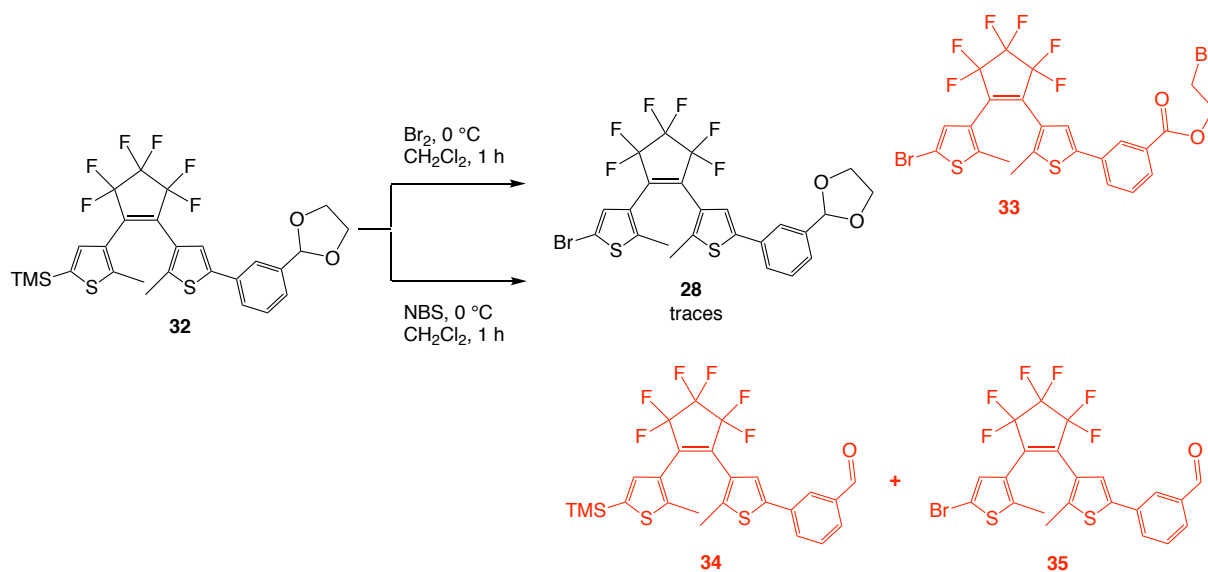


Schéma 19 : Tentative de synthèse du DTE 28.

L'arylation direct de thiophène en *ortho* du soufre par de la catalyse au palladium a été largement exploitée ces quinze dernières années. La synthèse proposée Schéma 20 nous est apparue être une alternative intéressante à explorer. Le choix des réactions s'est porté sur deux réactions classiques et utilisant des ligands faciles d'accès pour réaliser des essais sur le 2-méthylthiophène. Des tentatives ont été faites avec le *p*-bromotoluène et le bromure de *p*-bromobenzyle. Seule la réaction avec le *p*-bromotoluène a donné le produit désiré. Dans le cas du bromure de *p*-bromobenzyle, le produit cible n'a jamais pu être identifié après réaction. Finalement, la porphyrine **23**, avec quatre DTEs substitués par des fonctions thiols, n'a pu être pour l'instant obtenue.

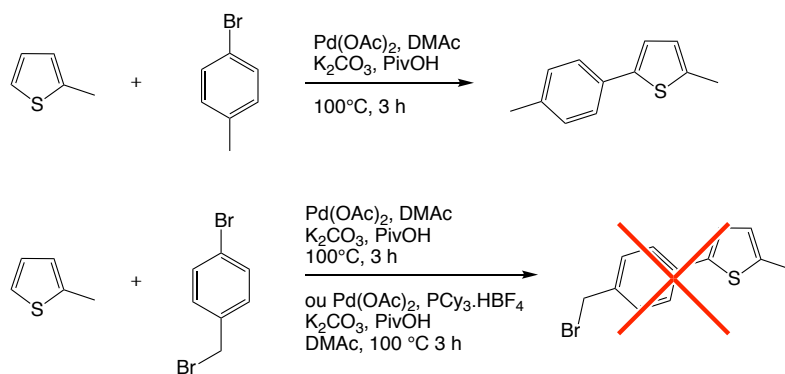


Schéma 20 : Essai d'arylation direct sur du 2-méthylthiophène. DMAc = diméthylacétamide.

2.3. Conclusion

La synthèse d'une nouvelle famille de porphyrine substituée en position *meso* par quatre unités DTEs avec des ponts perfluorés a été réalisée. Ces synthèses ne sont pas triviales pour diverses raisons : la synthèse des dérivés tolyles n'est pas aisée pour des raisons de purifications

alors que la synthèse des dérivés pyridyles a des rendements globalement faibles. Les molécules **9H₂**, **9Ni**, **9Zn**, **9Co** (dérivés tolyles) et **13Ni** (dérivé pyridyle) ont été caractérisées par RMN ¹H, RMN ¹⁹F et HRMS. La synthèse de la porphyrine **23** (dérivé thiol), n'a pas encore été achevée. En effet, les synthèses se sont avérées moins accessibles qu'il n'y paraissait. Pour contourner les problèmes de synthèse rencontrés, diverses voies de synthèse ont été explorées, principalement pour préparer la porphyrine **23**. Cependant, jusqu'à présent aucune de ces voies de synthèse n'a permis de préparer la porphyrine **23** isolée et propre.

3. Propriétés photochromes des édifices tetra-DTE porphyrines de $9H_2$: Photoisomérisation de $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$.

3.1. Photoisomérisation de $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$

La cyclisation et la cycloréversion des unités DTEs des composés $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$ ont été étudiées par spectroscopies UV-visible et RMN 1H . Ces études ont été réalisées à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes au sein du laboratoire du Dr. Véronique Guerchais sous la supervision du Dr. Julien Boixel.

3.1.1. Suivi de la photoisomérisation par spectroscopie UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible des molécules en forme ouverte est la superposition des spectres d'absorption UV-visible de l'unité porphyrinique et celui des unités DTEs (Figure 34, spectre rouge). L'unité DTEo est caractérisée par une bande d'absorption dans l'UV se situant entre 280 et 310 nm et l'unité DTEc est, elle, caractérisée par trois bandes d'absorption, deux dans l'UV aux alentours de 320 nm et 380 nm et la troisième dans le visible aux alentours de 580 nm. Le cœur porphyrinique est caractérisé par une bande de Soret absorbant environ à 420 nm et des bandes Q, au nombre de quatre pour la porphyrine base libre et au nombre de deux pour les porphyrines métallées, absorbant entre 500 et 650 nm.

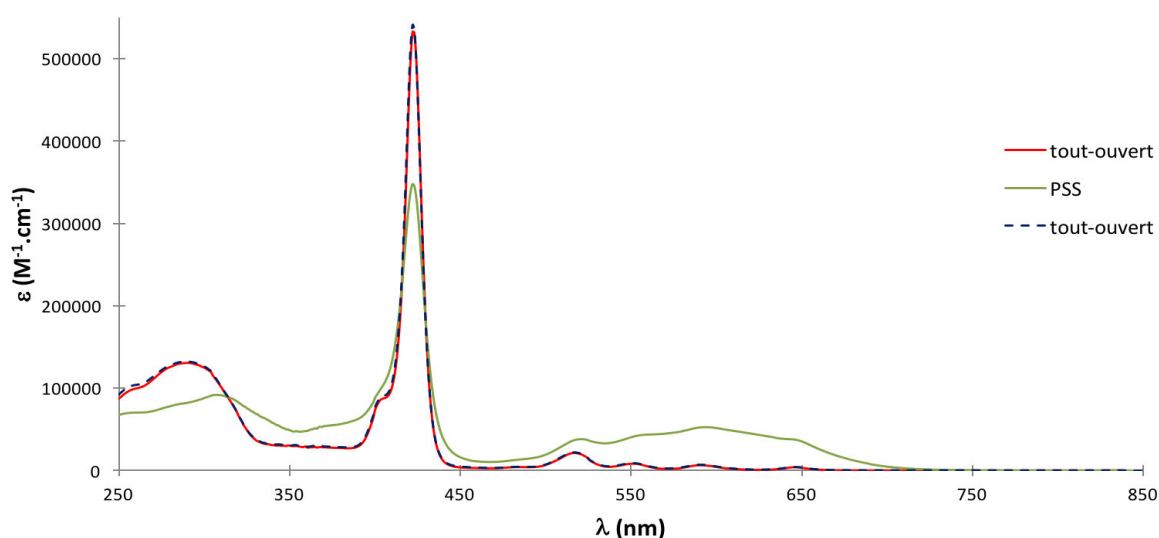


Figure 34 : Spectres d'absorption UV-visible de $9H_2$ dans le DCM. Spectre avant irradiation (rouge). Une fois le PSS atteint (vert). Après réouverture (bleu).

La cyclisation des DTEs se fait sous irradiation à 320 nm à l'aide d'une lampe à tungstène équipée d'un monochromateur. L'irradiation est poursuivie jusqu'à atteindre l'état photostationnaire (PSS), qui est le ratio maximal de DTEc/DTEo durant le processus de cyclisation. L'existence d'un état photostationnaire est due à la compétition entre l'absorption aux alentours de 290 nm attribuée aux $\pi-\pi^*$ des DTEs ouverts et l'absorption aux alentours de 320 nm des DTEs fermés. Le spectre d'absorption UV-visible des molécules au PSS montre les bandes d'absorptions des DTEs ouverts et des DTEs fermés.

3.1.1.1. Cas de **9H₂**, **9Ni** et **9Zn**

Sous irradiation à 320 nm, les changements d'intensité des bandes d'absorptions caractéristiques des DTEs sont observables au moyen d'un suivi UV-visible (Figure 34). Au fur et à mesure de l'irradiation à 320 nm la bande d'absorption à 291 nm caractéristique des DTEs ouverts diminue alors que les bandes caractéristiques de la forme DTEc à 307 nm et 593 nm apparaissent puis s'intensifient. Le PSS de **9H₂** est atteint après 25 minutes d'irradiation. La même solution est ensuite irradiée à 580 nm et le processus inverse (ouverture de la forme DTEc) est observé par suivi UV-visible. La bande à 291 nm s'intensifie quand les bandes à 307 nm et 593 nm diminuent jusqu'à disparaître. Après 110 minutes, le spectre d'absorption UV-visible est identique au spectre de la solution à $t = 0$. Il est notable que le passage de la forme ouverte à la forme fermée des DTEs a une influence nette sur le spectre électronique de la porphyrine. On constate un effet hypochrome sur la bande de Soret lors de la cyclisation et un effet hyperchrome lors de la cycloréversion pour revenir à la bande de Soret originale.

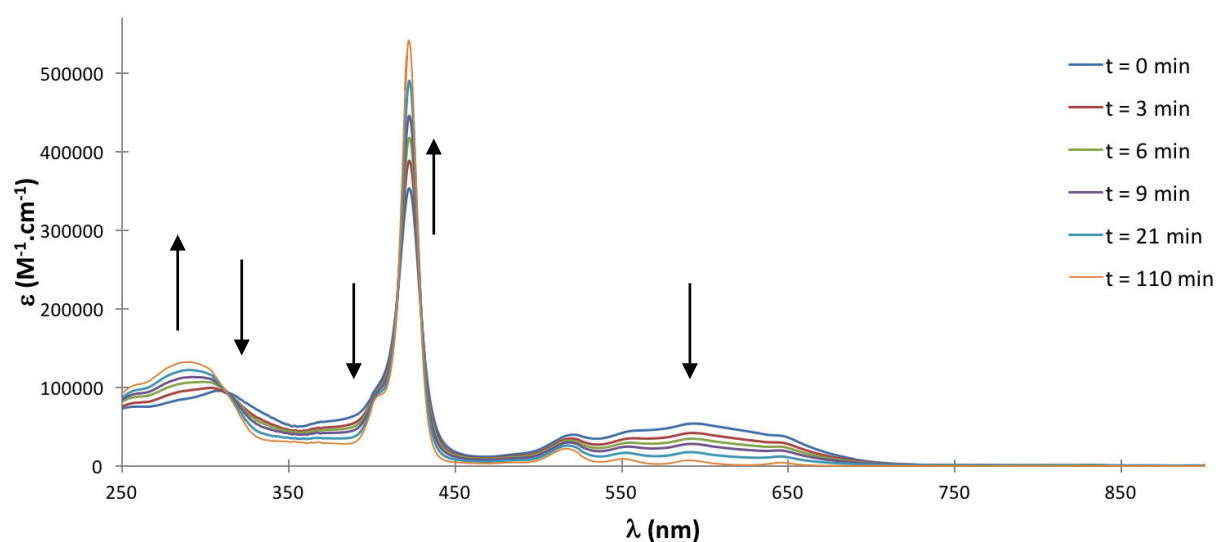


Figure 35 : Spectre d'absorption UV-visible de **9H₂** dans le DCM pendant la cycloréversion (irradiation à 580 nm). Après 110 min, tout les DTEs sont ouverts.

Pour **9Ni**, la fermeture des DTEs est à nouveau mise en évidence par la diminution caractéristique de la bande d'absorption à 292 nm et l'apparition des bandes à 310 nm et 589 nm (Figure 36). Le PSS est atteint après 120 min d'irradiation à 320 nm avec la lampe à tungstène. Le temps dont nous disposons pour réaliser les études à Rennes étant limité, le cycle complet, fermeture puis réouverture des DTEs, a été réalisé avec la Rayonet® à 350 nm ($P = 213 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)(Figure 37a). La Rayonet® est un puit dont la paroi est équipée de 16 lampes UV irradiant à 350 nm (Figure 37b). Avec ce dispositif, le PSS est atteint en 5 secondes puis le DTE est ré-ouvert par irradiation à 580 nm pour un retour à la forme de départ sans dégradation. La bande de Soret de **9Ni** subit une diminution d'intensité durant l'irradiation UV puis retrouve son intensité d'origine après irradiation à 580 nm (Figure 38). La cycloréversion permet de retrouver le spectre d'absorption UV-visible original. En irradiant trop longtemps **9Ni** à la Rayonet®, les DTEs se dégradent. Cette dégradation est visible par la baisse d'intensité de la bande d'absorption caractéristique du DTE cyclisé (Figure 38 ligne verte). Cet effet est dû à la puissance de la Rayonet® car aucune dégradation n'a été constatée en irradiant avec la lampe à tungstène, même après irradiation prolongée au-delà du PSS.

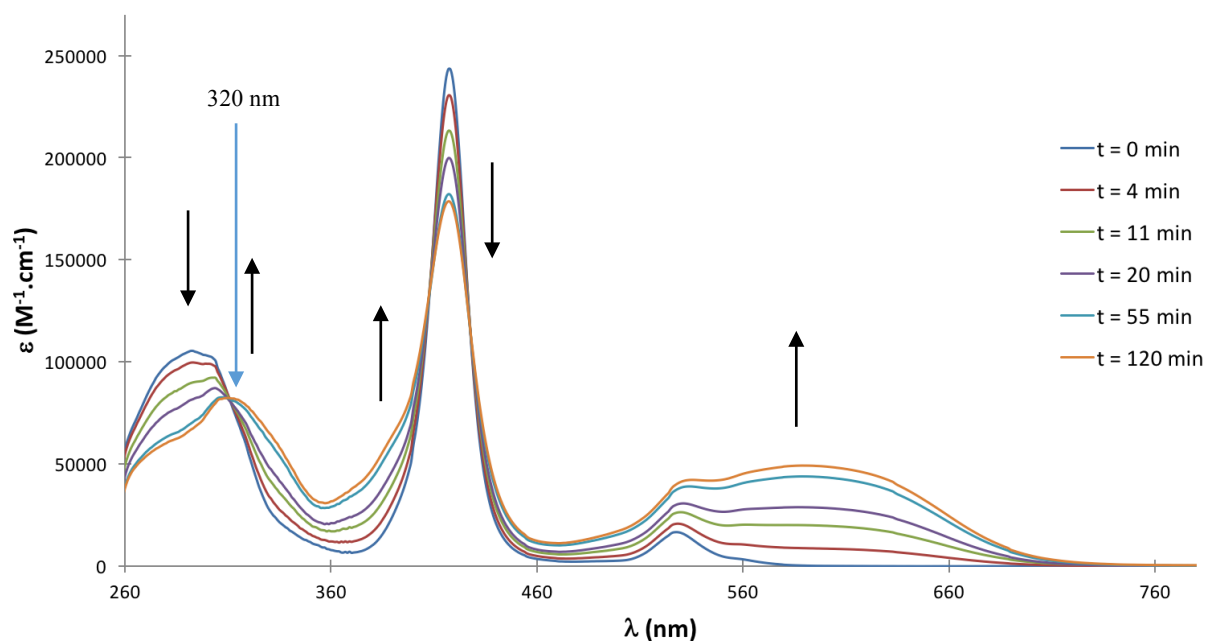


Figure 36 : Spectre d'absorption UV-visible de **9Ni** dans le DCM pendant la cyclisation (irradiation à 320 nm). Après 120 min, le PSS est atteint.

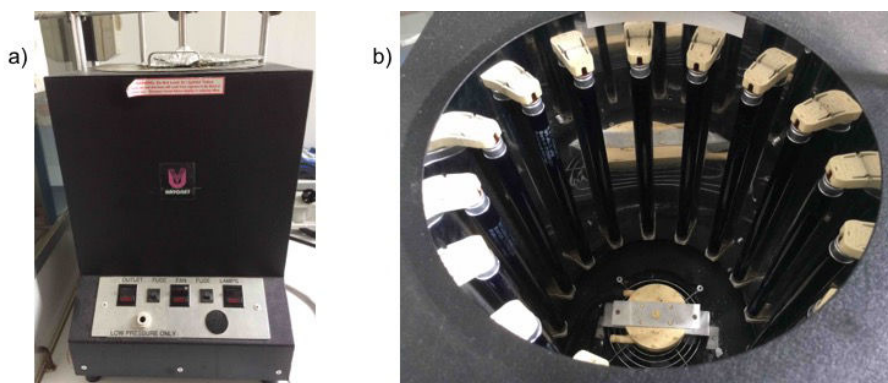


Figure 37 : a) Rayonet® 300 nm. b) Vu du puit de la Rayonet®.

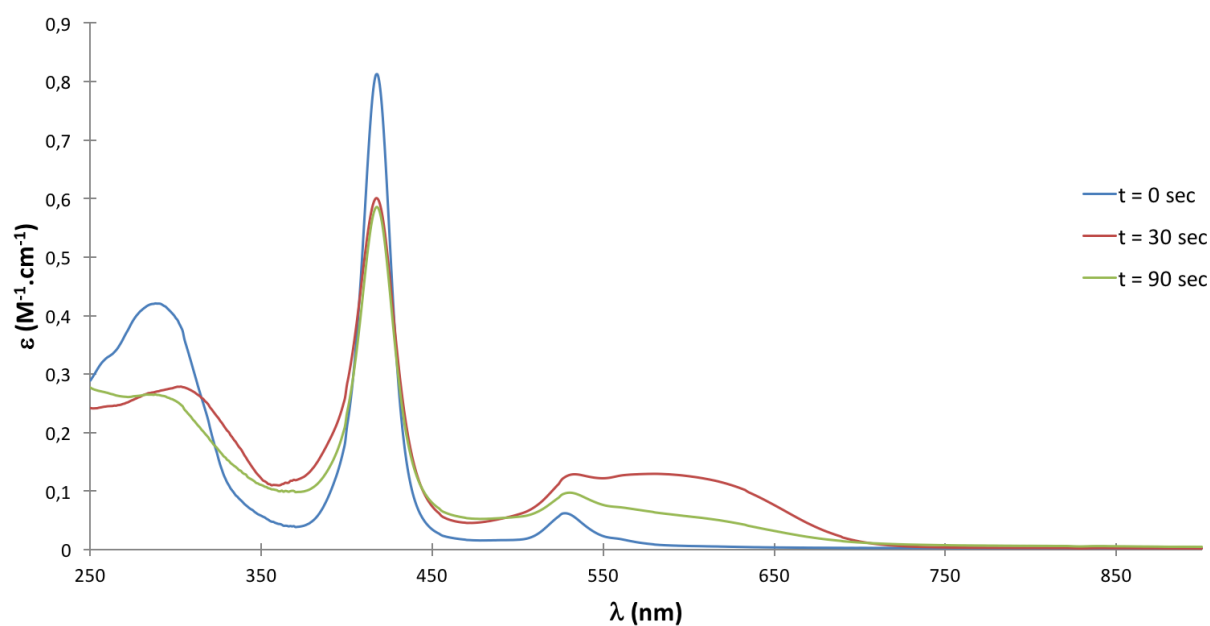


Figure 38 : Spectre d'absorption UV-visible de 9Ni dans le DCM. Spectre avant irradiation (bleu). Une fois le PSS atteint (rouge). Dégradation des DTEs quand l'irradiation est trop longue (vert).

Pour 9Zn, le cycle de fermeture-réouverture est observé grâce au comportement des bandes caractéristiques des DTEo à 290 nm et des DTEc à 311 et 592 nm (Figure 39). Comme pour les deux précédents composés, une diminution nette de l'intensité de la bande Soret du noyau porphyrinique est observée après irradiation à 300 nm.

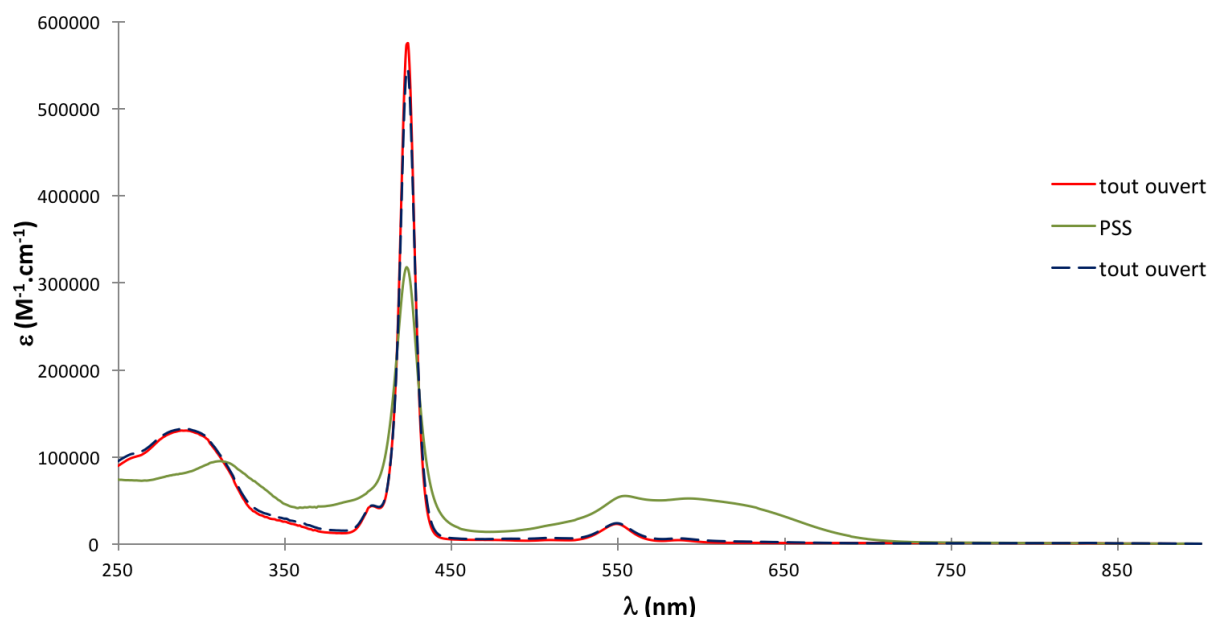


Figure 39 : Spectre d'absorption UV-visible de **9Zn** dans le DCM. Spectre avant irradiation (bleu). Une fois le PSS atteint (rouge). Après réouverture (vert).

3.1.1.2. Cas de **9Co**

Pour **9Co**, dans un premier temps le suivi de cyclisation a été réalisé avec une solution non dégazée (Figure 40). Un comportement différent de **9H₂**, **9Ni** et **9Zn** a alors été observé. La cyclisation des DTEs est caractérisée par la diminution de la bande d'absorption à 290 nm et l'augmentation de la bande d'absorption à 591 nm. Une fois le PSS atteint après 160 min, une bande d'absorption grandit à 441 nm et la bande de Soret à 414 nm continue de diminuer en intensité jusqu'à pratiquement disparaître. Un deuxième « PSS » est atteint. En irradiant à 580 nm, la cycloréversion se produit et la bande d'absorption caractéristique du DTEc décroît pendant que la bande caractéristique du DTEo croît. Cependant, la bande de Soret de la porphyrine initiale n'est pas retrouvée mais la nouvelle bande d'absorption à 441 nm gagne en intensité. De plus, les courbes d'ouverture du DTE ne passent pas par le point isobestique des courbes de cyclisation. Une nouvelle espèce s'est donc formée par irradiation prolongée après le PSS. Il semblerait que le cobalt ait changé de degré d'oxydation : du Co(II) à Co(III).^{88,89} En effet, le déplacement bathochrome de 27 nm et l'allure du spectre correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature pour une porphyrine de cobalt (III).^{88,89} L'expérience a été reconduite en milieu dégazé et le cycle attendu a été observé (Figure 41).

⁸⁸ Xia, W.; Salmeia, K. A.; Vagin, S. I.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4384.

⁸⁹ Fodor, M. A.; Horváth, O.; Fodor, L.; Grampp, G.; Wankmüller, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 110.

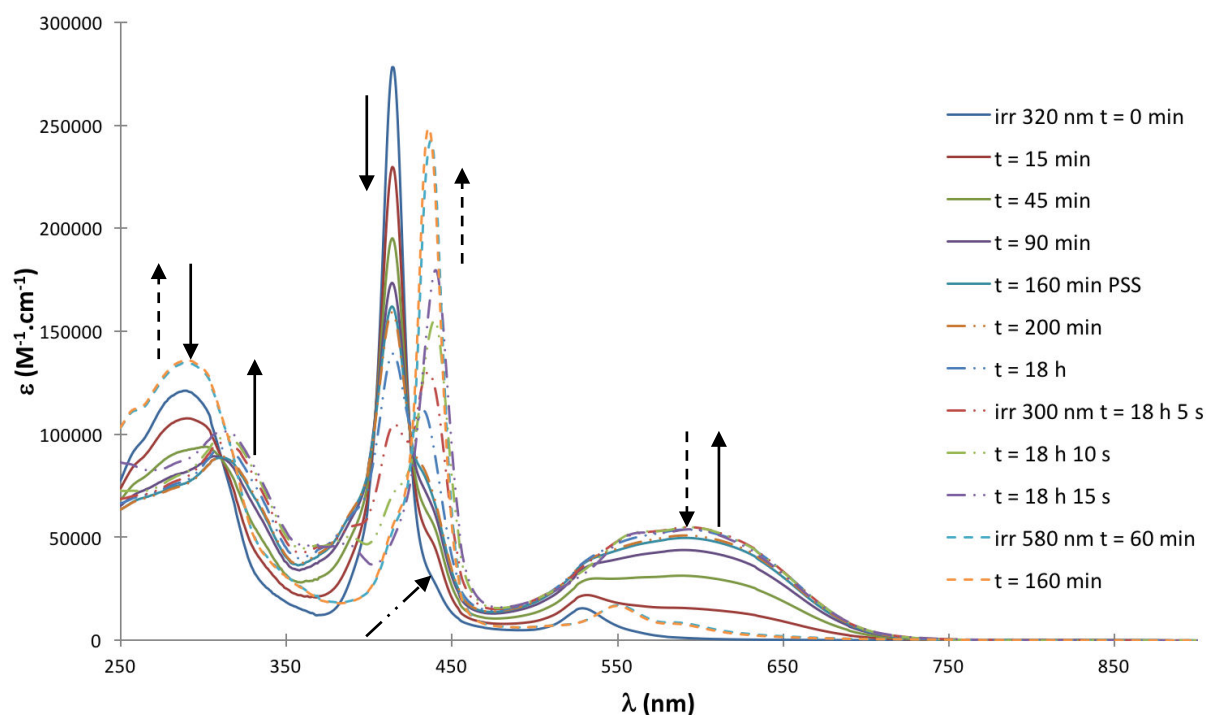


Figure 40 : Spectre d'absorption UV-visible de **9Co** dans le DCM non dégazé. Spectres jusqu'au PSS (—). Une fois le PSS atteint, apparition de la nouvelle espèce (· · ·). Pendant la cycloréversion jusqu'à réouverture complète des DTEs (- -).

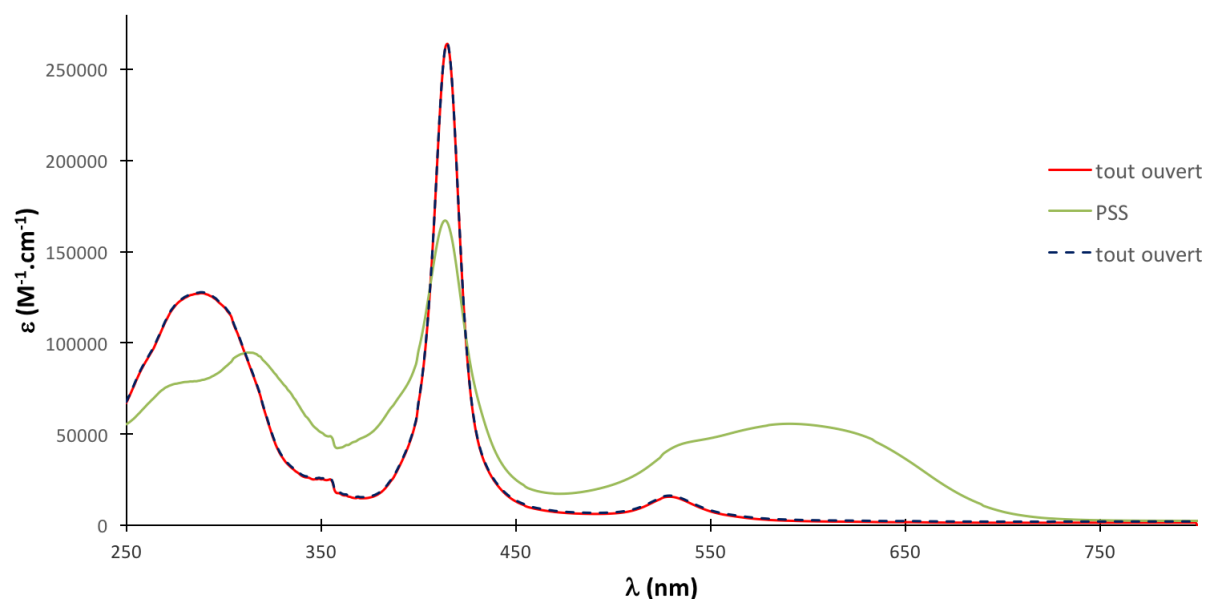


Figure 41 : Spectre d'absorption UV-visible de **9Co** dans le DCM dégazé. Spectre avant irradiation (bleu). Une fois le PSS atteint (vert). Après réouverture (orange).

3.1.2. Suivi de la photoisomérisation par RMN ^1H

Le suivi RMN ^1H a été réalisé dans le CD_2Cl_2 pour les trois composés diamagnétiques **9H₂**, **9Ni** et **9Zn**. Le pourcentage de conversion DTEo \rightarrow DTEc est calculé en comparant l'intégrale du proton d'un des deux thiophènes en forme fermée à l'intégrale des protons β -pyrroliques qui est toujours constante (8 H). Le signal du proton aromatique des thiophènes en

forme fermés est absent du spectre quand les DTEs sont ouverts et intègre pour 4 H, entre 6,6 ppm et 7 ppm si la cyclisation atteint 100%. Le PSS est atteint quand le ratio entre les protons β -pyrroliques et les protons aromatiques des thiophènes en forme fermés n'évolue plus. Au PSS, un mélange d'isomères avec des DTEs ouverts et fermés est présent.

Pour **9H₂**, sous irradiation à 300 nm, les signaux des protons des thiophènes à 7,18 et 7,46 ppm diminuent en intensité au profit de l'apparition de signaux à 6,66 et 6,88 ppm, caractéristiques de DTEs fermés (Figure 42). Le système AB du tolyle est déblindé de 6,97 et 7,27 ppm à respectivement 7,19 et 7,44 ppm. De même, un léger blindage est observé pour les protons β -pyrroliques : de 8,95 à 8,90 ppm. Dans la région aliphatique (Figure 43), il y a diminution des signaux des méthyles des DTEs ouverts à 2,00 ppm et l'apparition de signaux à 2,21 et 2,31 ppm pendant la photocyclisation des DTEs. Le méthyle du tolyle est déblindé de 2,18 à 2,35 ppm. Le blindage des protons du thiophène et le déblindage des protons des méthyles des thiophènes sont les marques caractéristiques en RMN ¹H de la fermeture des DTE. Le PSS est atteint avec 62% de conversion DTEo → DTEc.

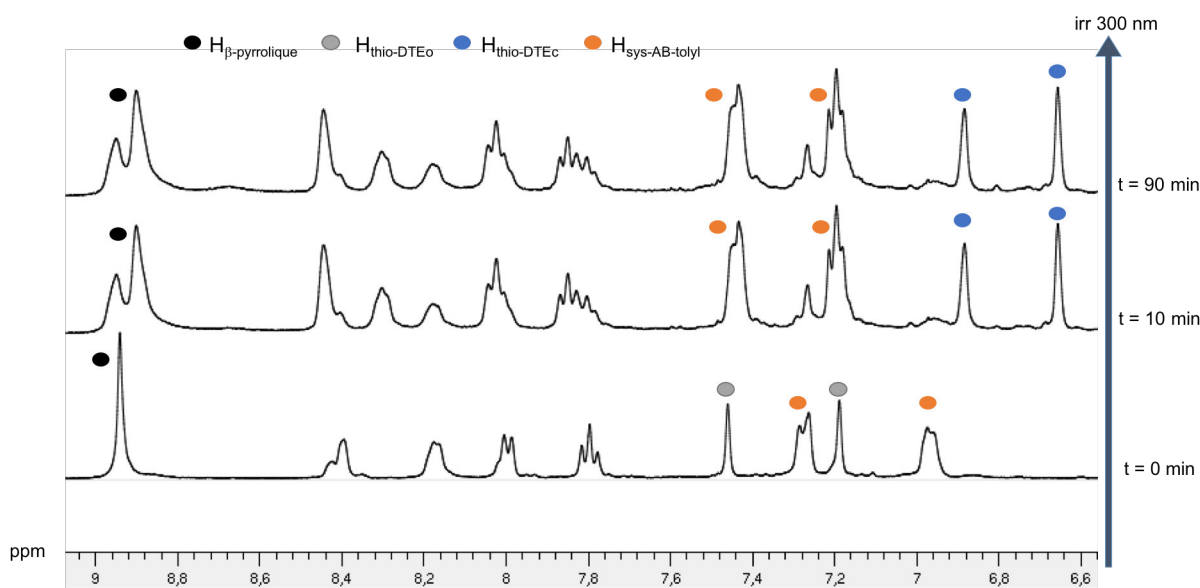


Figure 42 : Suivi par RMN ¹H de la photocyclisation de **9H₂**, région aromatique, dans le CD₂Cl₂ par irradiation à la Rayonet® 300 nm.

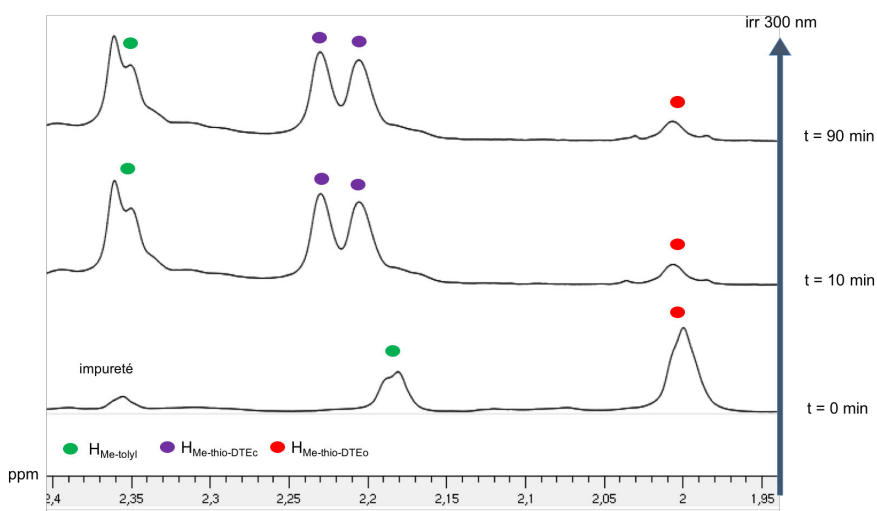


Figure 43 : Suivi par RMN ^1H de la photocyclisation de 9H_2 , région aliphatique, dans le CD_2Cl_2 par irradiation à la Rayonet® 300 nm. $t = 0$ min (—), $t = 10$ min (—), $t = 90$ min (—).

Pour 9Ni , sous irradiation à 300 nm, les signaux des protons des thiophènes à 7,19 et 7,41 ppm diminuent en intensité au profit de l'apparition de signaux à 6,63 et 6,80 ppm, caractéristiques de DTE fermés (Figure 44). Il y a aussi un déblindage du système AB du tolyle de 7,09 et 7,35 ppm à respectivement 7,19 et 7,43 ppm. Ce déblindage est dû au changement d'environnement électronique des protons du tolyle. Un léger blindage des protons β -pyrroliques de 8,82 à 8,78 ppm est observé. Le blindage des protons du thiophène est caractéristique de la fermeture de DTE. Dans la région aliphatique, il y a diminution des signaux des méthyles des DTEs ouverts à 1,96 et 1,98 ppm et apparition de signaux à 2,19 et 2,21 ppm pendant la photocyclisation des DTE. Le méthyle du tolyle est déblindé de 2,28 à 2,37 ppm (Figure 45). Le PSS est atteint à 75% de DTE fermés.

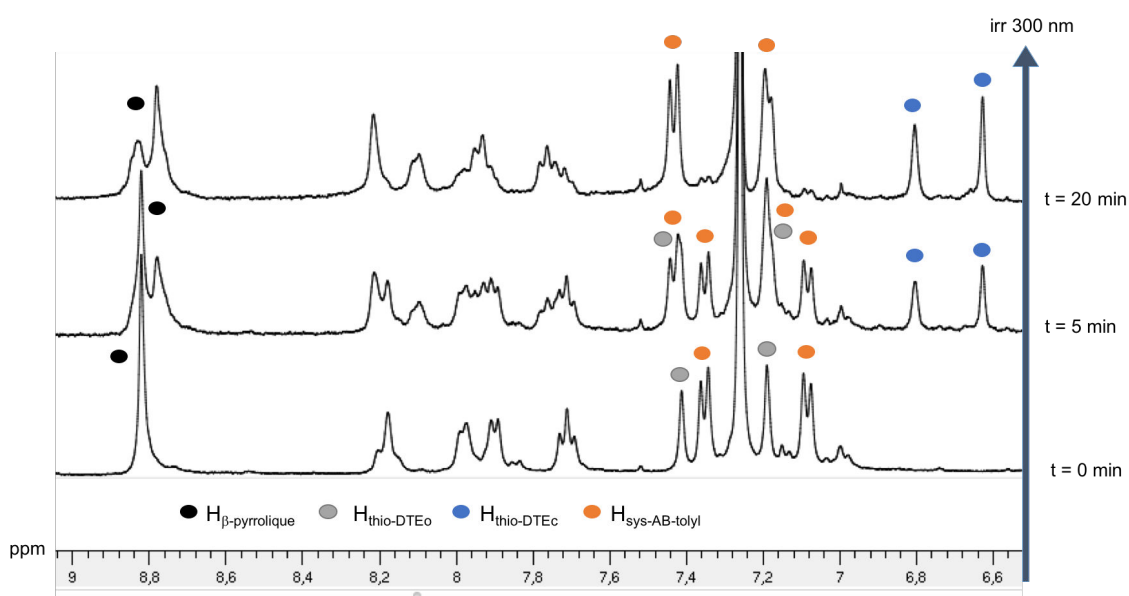


Figure 44 : Suivi par RMN ^1H de la photocyclisation de 9Ni , région aromatique, dans le CDCl_3 sous irradiation à 300 nm.

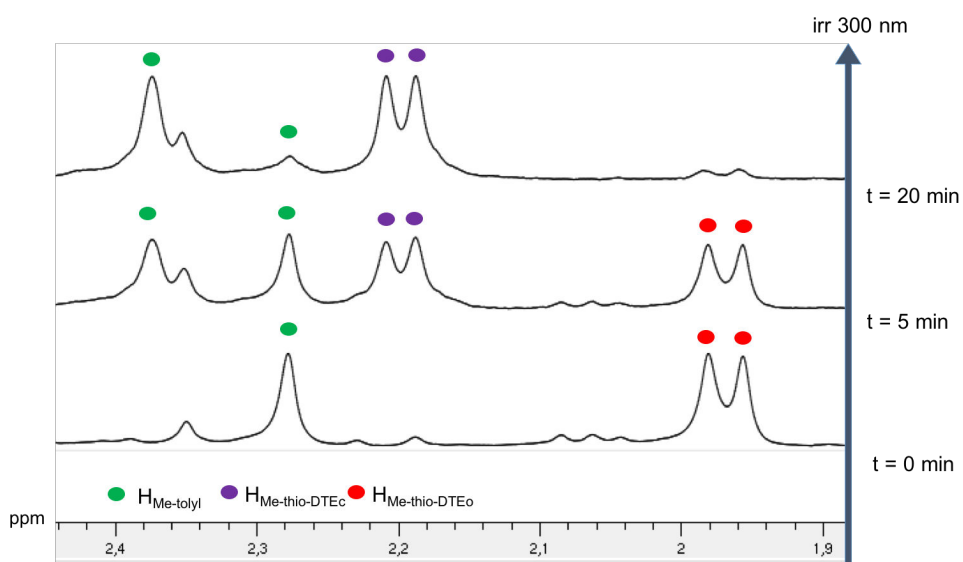


Figure 45 : Suivi par RMN ^1H de la photocyclisation de **9Ni**, région aliphatique, dans le CDCl_3 sous irradiation à 300 nm.

Pour **9Zn**, au fur et à mesure de l'irradiation à 300 nm, les pics de protons des thiophènes à 7,19 et 7,50 ppm diminuent en intensité, tandis que de nouveaux signaux apparaissent à 6,63 et 6,85 ppm, caractéristiques des thiophènes des DTE fermés (Figure 46). A nouveau, les marques caractéristiques de la cyclisation des DTEs sont présentes sur le spectre RMN. Le PSS est atteint à 88% de DTE fermés. Un déblindage du système AB du tolyle est observé aussi de 7,03 et 7,32 ppm à respectivement 7,20 et 7,44 ppm. Dans la région aliphatique, il y a diminution des signaux des méthyles des DTEs ouverts à 1,97 et 2,00 ppm et l'apparition de signaux à 2,20 et 2,23 ppm pendant la photocyclisation des DTEs. Le méthyle du tolyle est déblindé de 2,13 à 2,37 ppm.

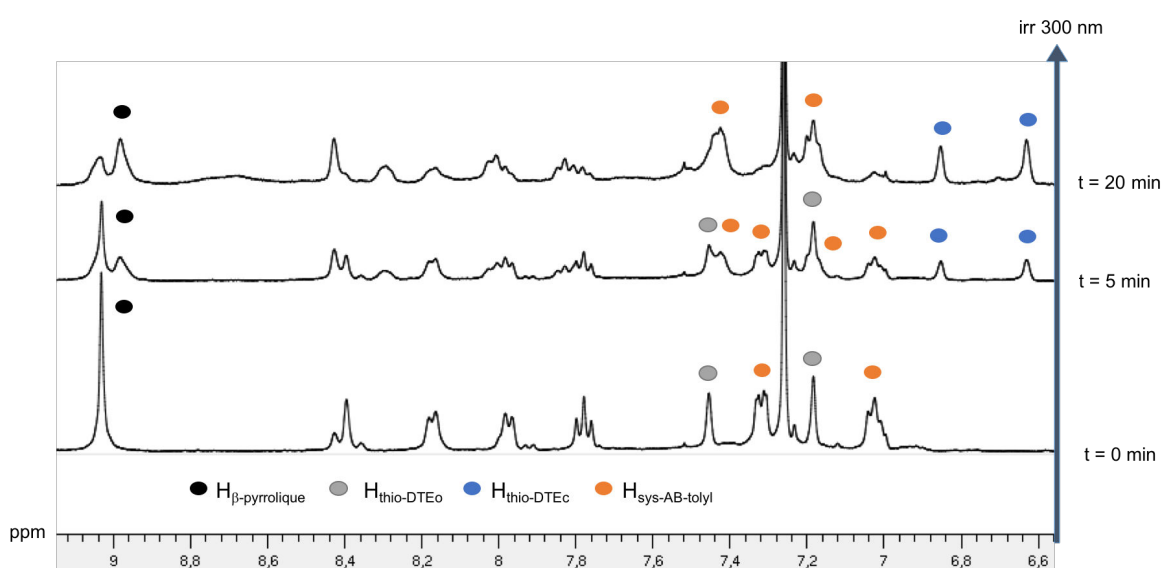


Figure 46 : Suivi par RMN ^1H de la photocyclisation de **9Zn**, région aromatique, dans le CDCl_3 à 300 nm.

3.1.3. Discussion

Les résultats obtenus pour l'étude de la photocyclisation et la cycloréversion de **9H₂**, **9Ni**, **9Zn**, **9Co** montrent que la fonction « interrupteur » des unités DTEs de ces composés est bien active (Tableau 2). Le pourcentage de conversion le plus faible est celui de **9H₂** avec 62%, puis **9Ni** a un taux de conversion de 75% et enfin le maximum de conversion atteint 88% pour **9Zn**. L'examen des intégrations suggère qu'à 62% de conversion, il y a probablement un mélange de trois isomères (Figure 47). Deux isomères avec deux DTEs fermés et deux ouverts en position *meso* 5 et 10 (isomère *cis*) ou en position *meso* 5 et 15 (isomère *trans*) et un isomère avec trois DTEs fermés et un ouvert.

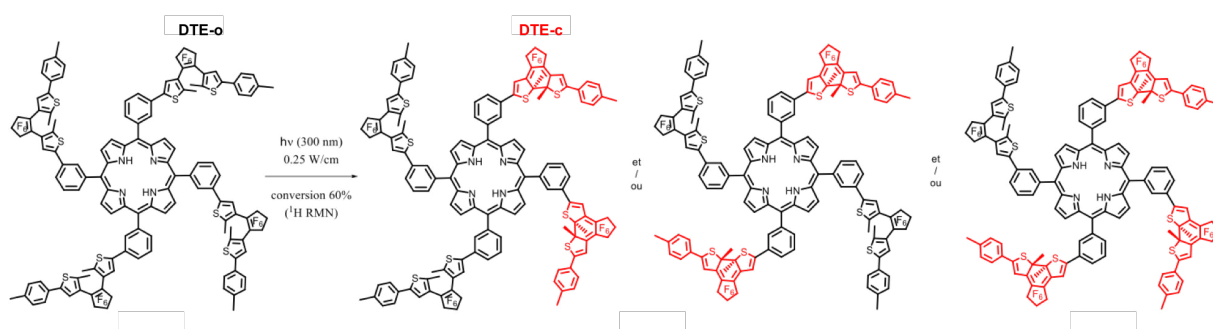


Figure 47 : Exemple d'espèce en solution après 62% photocyclisation (PSS) de **9H₂**.

Tableau 2 : Caractéristiques spectrales des molécules **9H₂**, **9Ni**, **9Zn**, **9Co** ouvertes et fermées et % de conversion aux PSSs.

composé	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm] (ϵ [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) Forme ouverte	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm] Forme fermée (PSS) ^b	% conversion ^b DTE(o)→DTE(c)
9H₂	291 ($1,3 \cdot 10^5$) 422 ($5,3 \cdot 10^5$) 517 ($2,1 \cdot 10^4$) 551 ($8,2 \cdot 10^3$) 590 ($6,3 \cdot 10^3$) 646 ($3,9 \cdot 10^3$)	291, 307, 422, 593	62
9Ni	292 ($1,1 \cdot 10^5$) 418 ($2,4 \cdot 10^5$) 528 ($1,7 \cdot 10^4$) 553 ($5,1 \cdot 10^3$)	292, 310, 417, 589	75
9Zn	290 ($1,3 \cdot 10^5$) 424 ($5,8 \cdot 10^5$) 549 ($2,3 \cdot 10^4$) 586 ($4,1 \cdot 10^3$)	290, 311, 423, 592	88
9Co^c	290 ($1,2 \cdot 10^5$) 414 ($2,8 \cdot 10^5$) 529 ($1,5 \cdot 10^4$) 2eme bande Q non visible	290, 312, 414, 591	Suivi impossible en RMN ¹ H

a) Mesure d'absorbance en solution dans le DCM. b) Estimé par l'intégration des signaux des protons β -pyrroliques et des protons des thiophènes cyclisés. c) Solution dégazée.

Ces résultats sont intéressants au regard de la littérature car en 2001, les groupes d'Irie et d'Osuka ont publié des édifices composés d'un DTE intercalé entre deux porphyrines (Figure 48).⁹⁰ Le but de leurs travaux était l'étude de l'impact de la distance porphyrines – DTE sur la cyclisation de l'unité DTE. Dans cette étude, tous les espaceurs utilisés étaient des aromatiques ou des éthynyles de manière à ce que l'édifice soit un système π conjugué lorsque le DTE est cyclisé. Leurs travaux ont amené ces auteurs à la conclusion que si le DTE est séparé des porphyrines par un espaceur court la cyclisation ne se produit pas par irradiation lumineuse dans l'UV. A l'inverse, quand le DTE est séparé par un espaceur long, la cyclisation se produit.

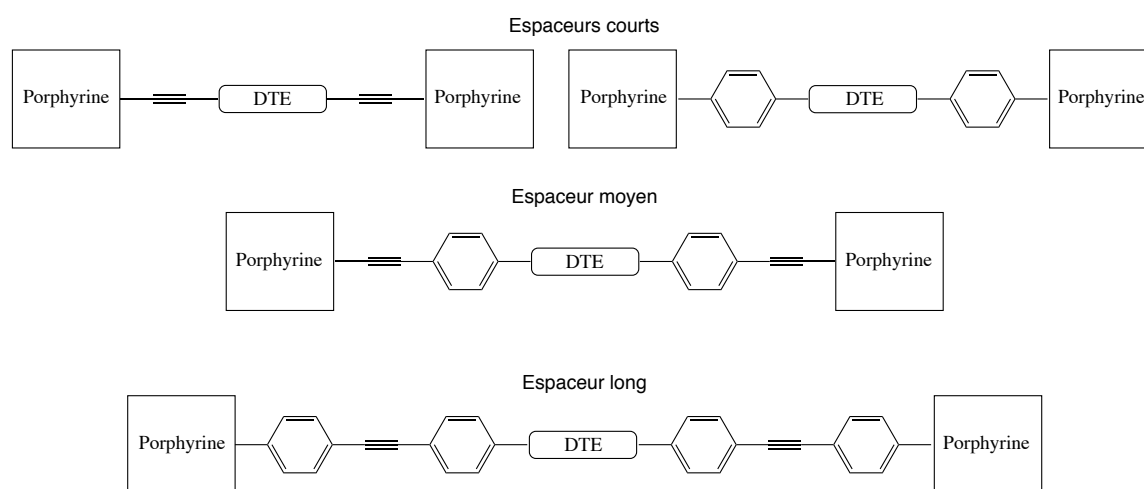


Figure 48 : Triades schématisées synthétisées par le groupe d'Irie avec les trois longueurs d'espaceur différentes.

L'inhibition de la cyclisation des DTEs est attribuée à la proximité des porphyrines et à un transfert d'énergie efficace du DTEo à la porphyrine quand l'espaceur est court. Réciproquement, quand l'espaceur est long, les porphyrines sont trop éloignées pour qu'un transfert d'énergie soit efficace. Dans le cas de l'espaceur de longueur moyenne, le groupe d'Irie observe une diminution de l'intensité d'absorption de la bande de Soret des porphyrines, lors de la cyclisation du DTEo, et cet effet hypochromique est attribué à des interactions électroniques entre les porphyrines et le DTEc. L'ensemble de ces résultats contrastent avec les résultats obtenus avec les composés **9M**. En effet, malgré un espaceur court, la cyclisation et la cycloréversion se font dans les quatre molécules et les interactions électronique porphyrine – DTEc sont bien observées par l'effet hypochrome de la bande de Soret. Il est possible d'envisager une explication à cette différence de résultats :

- Dans les édifices des groupes d'Irie et d'Osuka, le transfert d'énergie entre les DTEs et les porphyrines ne s'effectue pas par proximité spatiale (transfert d'énergie de

⁹⁰ Osuka, A.; Fujikane, D.; Shinmori, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913.

type Förster) mais par le système π (transfert de type Dexter) (Figure 49). Ainsi, la substitution en *meta* sur nos molécules ne permettant pas de transfert d'énergie à travers les liaisons via un système conjugué, la cyclisation des DTEs est effective.

Il est également intéressant de voir que la métallation par le nickel et par le zinc augmente significativement le taux de conversion des DTEs. En effet, les propriétés électroniques des porphyrines sont largement modifiées en fonction du métal situé au centre de la porphyrine. Les porphyrines bases libres ont plutôt un caractère d'accepteur d'énergie⁹¹ alors que les porphyrines de zinc sont connues comme de bons donneurs d'énergie ou d'électrons.⁹² Cela paraît être une explication plausible à l'augmentation du taux de cyclisation des molécules **9Ni** et **9Zn** par rapport à **9H₂**.

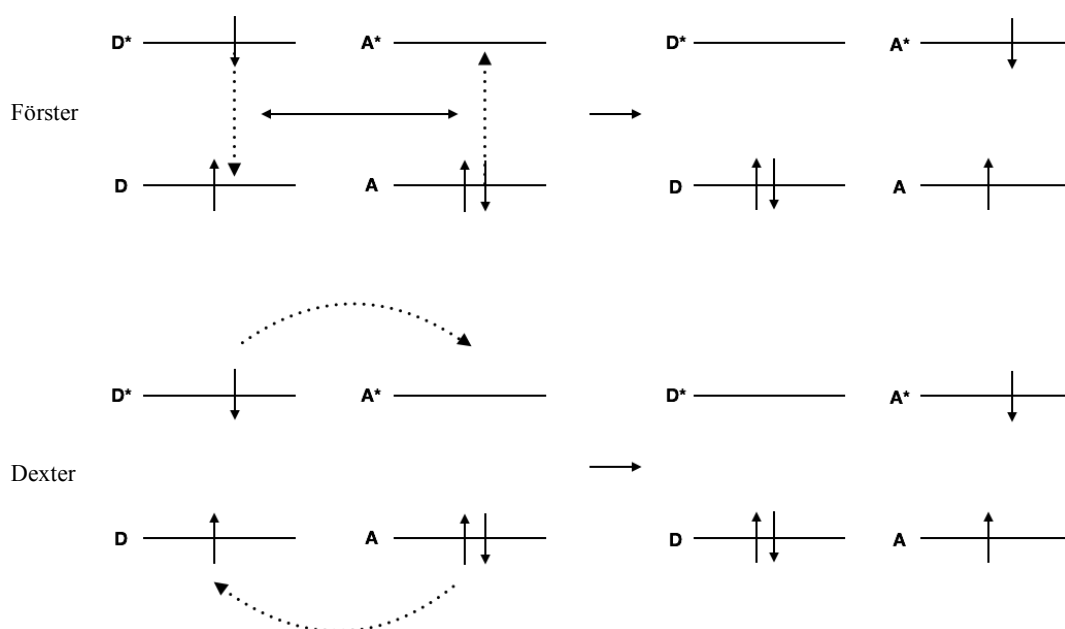


Figure 49 : Schéma des deux différents types de transferts d'énergie non radiatif entre deux chromophores. Haut : transfert à travers l'espace de type Förster. Bas : transfert au travers des orbitales de type Dexter.

3.2. Fluorescence des porphyrines **9H₂**, **9Ni** et **9Zn**

Comme la montré la partie 1.6.1, les DTEs peuvent servir à contrôler la fluorescence de porphyrines dans des édifices covalents ou supramoléculaires. La fluorescence de **9H₂**, **9Ni** et **9Zn** a donc été étudiée en collaboration avec Agostino Galanti, doctorant au laboratoire du

⁹¹ Asano-Someda, M.; van der Est, A.; Krüger, U.; Stehlik, D.; Kaizu, Y.; Levanon, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6704.

⁹² a) Chitta, R.; Sandanayaka, A. S. D.; Schumacher, A. L.; D'Souza, L.; Araki, Y.; Ito, O.; D'Souza, F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6947 ; b) Iehl, J.; Vartanian, M.; Holler, M.; Nierengarten, J.-F.; Delavaux-Nicot, B.; Strub, J.-M.; Van Dorsselaer, A.; Wu, Y.; Mohanraj, J.; Yoosaf, K.; Armaroli, N. *J Mater Chem* **2011**, *21*, 1562 ; c) Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22

Professeur Paolo Samorì. Le composé **9Ni** n'étant pas émissif, quel que soit l'état des DTEs, il était impossible d'observer un quelconque changement au niveau de son propre spectre d'émission. Seuls les composés **9H₂** et **9Zn** qui présentent, quant à eux, chacun deux bandes d'émissions, respectivement à 651 et 719 nm pour **9H₂** et 592 et 641 nm pour **9Zn** dans le cyclohexane, ont montré des changements au niveau des spectres d'émission.

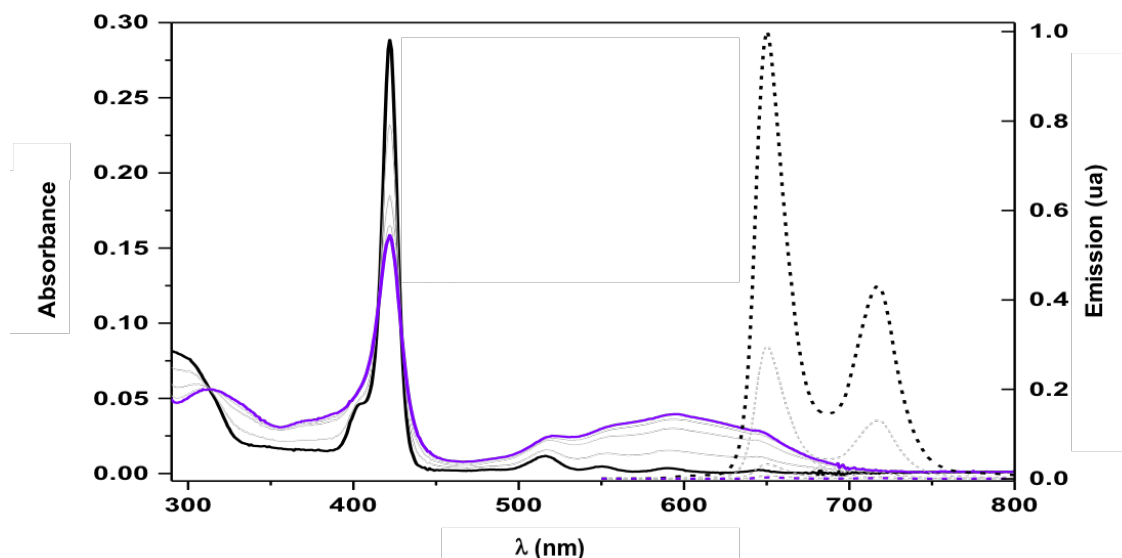


Figure 50 : Spectre d'absorption et d'émission de **9H₂** dans le cyclohexane. (—) spectre d'absorption tout ouvert. (—) spectre d'absorption après irradiation à 312 nm. (- -) spectre d'émission de la porphyrine tout ouvert ($\lambda_{exc} = 429$ nm). (- -) spectre d'émission après irradiation à 312 nm ($\lambda_{exc} = 429$ nm).

Pour **9H₂**, dans le cyclohexane, il y a extinction quasi-totale de l'émission de la porphyrine ($\lambda_{ex} = 429$ nm), après irradiation à 312 nm du DTEo, lorsque le PSS est atteint (Figure 50). Après irradiation à 530 nm, l'émission initiale est retrouvée une fois que les DTEs sont à nouveau complètement ouverts (Figure 51). Par contre, dans le 1,3,5-trichlorobenzène, après irradiation prolongée à 312 nm, une nouvelle espèce se forme. Elle est caractérisée par une bande de Soret à 455 nm et une seule bande Q qui dénote une augmentation de la symétrie de l'ensemble. Ce gain en symétrie, ainsi que la couleur verdâtre de la solution fait penser à une porphyrine protonée. Cette hypothèse a été vérifiée en ajoutant ensuite un excès d'ammoniaque dans la solution. Le spectre original de **9H₂** est retrouvé. Cette photoprotonation a déjà été observée dans les solvants chlorés comme le dichlorométhane et le chloroforme.⁹³

⁹³ Leray, I.; Valeur, B.; Paul, D.; Regnier, E.; Koepf, M.; Wytko, J. A.; Boudon, C.; Weiss, J. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 280.

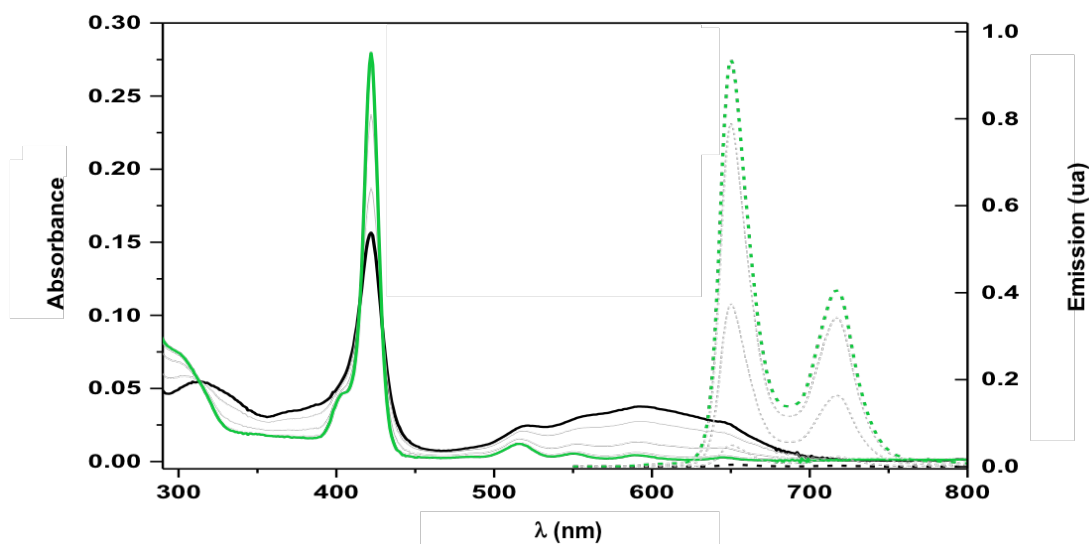


Figure 51 : Spectre d'absorption et d'émission de **9H₂** dans le cyclohexane. (—) spectre d'absorption au PSS. (—) spectre d'absorption après réouverture des DTEs avec une source de lumière verte (environ 560 nm). (- -) spectre d'émission de la porphyrine au PSS ($\lambda_{exc} = 429$ nm). (- -) spectre d'émission de la porphyrine après réouverture des DTEs ($\lambda_{exc} = 429$ nm).

Pour **9Zn**, dans le cyclohexane, il y a aussi extinction totale de l'émission ($\lambda_{ex} = 421$ nm), après irradiation à 312 nm, lorsque le PSS est atteint (Figure 52). Après irradiation à 530 nm, l'émission initiale est retrouvée une fois que les DTEs sont à nouveau complètement ouvert. Des tests de fatigue sont en cours cependant, le cycle d'extinction de fluorescence a déjà été reproduit deux fois sans constater une quelconque dégradation de **9Zn** (Figure 53).

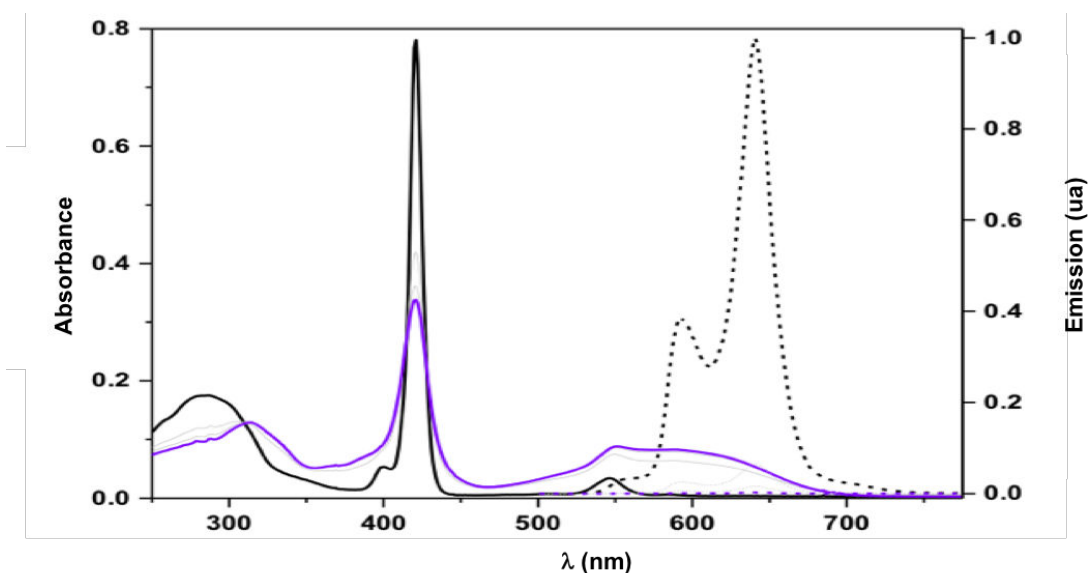


Figure 52 : Spectre d'absorption et d'émission de **9Zn** dans le cyclohexane. (—) spectre d'absorption tout ouvert (—) spectre d'absorption au PSS après irradiation à 312 nm. (- -) spectre d'émission de la porphyrine tout ouvert ($\lambda_{exc} = 421$ nm). (- -) spectre d'émission de la porphyrine au PSS ($\lambda_{exc} = 421$ nm).

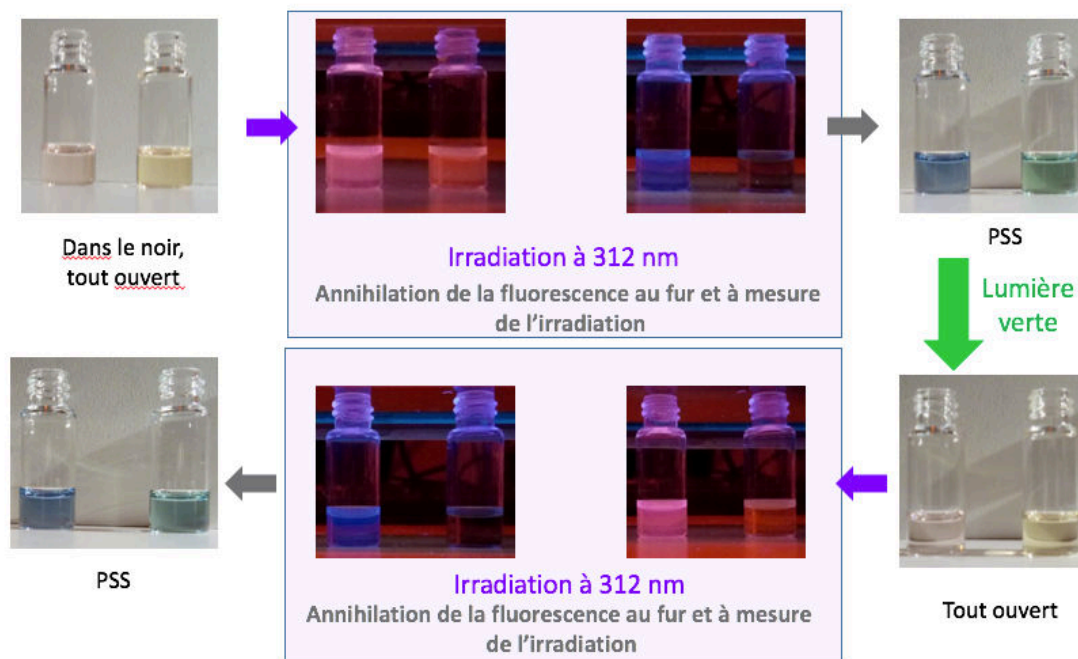


Figure 53 : Sur toutes les photos : pilulier de gauche : solution de **9Zn** dans du 1-phényloctane ; pilulier de droite : solution de **9Zn** dans du 1,3,5-trichlorobenzène. Lampe émettant à 312 nm : puissance de $2,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. Lampe émettant de la lumière verte : puissance de 57 mW.cm^{-2} .

Pour les composés **9H₂** et **9Zn**, l’extinction de fluorescence, quand le PSS est atteint, peut s’expliquer par un transfert d’énergie intramoléculaire. Le recouvrement spectral de la bande d’absorption du DTEc et de la bande d’émission des porphyrines permet, en effet, ces transferts d’énergie intramoléculaires. Ces recouvrements de bandes d’absorption des DTEs fermés et des bandes d’émission des porphyrines ont déjà été observés par d’autres groupes.^{56,94} Il est notable que l’extinction est totale pour **9Zn** alors qu’elle n’est que quasi-totale pour **9H₂**. Ceci s’explique par le taux de cyclisation plus élevé (88%) de **9Zn** comparé à celui de **9H₂** (62%). C’est-à-dire que la fluorescence résiduelle est attribuée à des espèces avec des DTEs ouverts. Il faut noter ici qu’une extinction aussi prononcée, de la fluorescence de porphyrine par des DTEs, que celle de **9Zn** n’avait jamais été décrite dans la littérature. Cela peut être attribué au nombre de DTEs (quatre) autour du noyau porphyrinique.

3.3. Etudes sur surfaces

Des dépôts de dérivés porphyriniques sur surface d’or ont été réalisées au sein du laboratoire du Dr. Eric Beaurepaire à l’IPCMS à Strasbourg. Dans un premier temps, l’objectif principal est de déterminer les méthodes de dépôts permettant d’observer des molécules isolées

⁹⁴ Kim, H. J.; Jang, J. H.; Choi, H.; Lee, T.; Ko, J.; Yoon, M.; Kim, H.-J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2411.

sur les surfaces. Culturellement et historiquement, l'équipe du Dr. Beaurepaire appartient à la communauté de l'ultra-vide et du dépôt par sublimation et il leur a été nécessaire de s'initier à plusieurs méthodes de dépôts en solution. Dans un premier temps, nous allons décrire ces méthodes puis dans un second temps, discuter des résultats obtenus pour le dépôt de 9H_2 et de tétraphénylporphyrine (TPP) avec les différentes méthodes.

3.3.1. Méthodes de dépôt sur surface

La sublimation en ultra-vide (Ultra-High Vacuum (UHV)) est une technique qui consiste à déposer un produit donné sous forme de poudre au fond d'une nacelle en molybdène d'un volume de $0,5 \text{ cm}^3$. La nacelle est placée entre des électrodes permettant de passer une grande quantité de courant continu (10 V, 0-60 A). La résistance de la nacelle est à l'origine de l'échauffement de la poudre jusqu'à sublimation de cette dernière. La sublimation s'accompagne d'une augmentation de la pression dans la chambre (de 2.10^{-8} Torr à 5.10^{-8} Torr). Une sonde mesure alors en temps réel le flux et l'épaisseur de produit déposé sur la surface métallique. Cette méthode de dépôt est largement utilisée dans la littérature et permet de dépôt d'une large gamme de molécules, tel que des phtalocyanines, des porphyrines, des fullerènes, sur des substrats (Au, Co, ...)

Une autre technique permet de déposer des couches minces sur des substrats en verre. Cette technique se nomme le spin-coating ou encore dépôt à la « tournette ». Dans une boîte à gants, une solution à faible concentration (5.10^{-5} M) de produit est déposée au centre d'un substrat qui tourne à haute vitesse. En raison de la force centrifuge qui s'exerce sur la solution, celle-ci se répartit sur toute la surface de verre. Le solvant peut ensuite être évaporé pour obtenir une monocouche ou une couche mince de produit sur le substrat.

Enfin, le dip-coating est la dernière méthode de dépôt qui a été testée avec nos molécules. Cette technique, utilisant des interactions faibles (van der Waals, électrostatiques, liaisons H) entre les molécules et une surface, permet également le dépôt des monocouches de produit sur un substrat métallique. Le substrat est trempé dans une solution très diluée (10^{-7} M) de produit à déposer sur la surface. Le substrat est ensuite retiré de la solution et le solvant résiduel est évaporé pour laisser place à un dépôt qui, dans le meilleur des cas, aura l'aspect d'une monocouche de densité variable.

3.3.2. Dépôts de $9H_2$ sur des substrats

Des porphyrines et des DTEs ayant déjà été déposés indépendamment sur des surfaces métalliques par sublimation en ultra vide, les premières tentatives de dépôts sur surface ont été faites en utilisant cette méthode. Malheureusement, le produit se décompose avant d'atteindre les conditions de sublimation.

Le dépôt par spin-coating, à partir d'une solution de $9H_2$ dans le chloroforme, a permis d'obtenir des amas de produit de dimension $L \times l \times h$ d'environ $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ sur un substrat de verre. Cependant, les images AFM sont globalement de faible qualité en raison de la présence de résidus moléculaires sur la surface. Ces résidus devraient être éliminables ultérieurement par UHV à température ambiante. L'étude du comportement des amas en fonction de l'irradiation lumineuse ou visible devrait néanmoins fournir des indications sur le comportement en phase solide de nos composés.

Les résultats les plus prometteurs pour l'observation de molécules isolées sur surface ont été obtenus par dipcoating. Le dépôt a été fait à partir d'une solution de $9H_2$ dans le chloroforme sur un substrat Si/SiO₂/Au. Des mesures préliminaires par microscopie à effet tunnel (STM) sous UHV suggèrent que la surface est recouverte de monocouches incomplètes avec des trous atteignant quelques dizaines de nanomètres de diamètre après recuit en UHV à 150 °C pendant une heure. Il semble que les molécules mobiles soient directement sur le plan de la surface. La prochaine expérience à réaliser serait de mesurer la variation de hauteur des plans moléculaires en fonction de l'état du DTE. Des expériences à basse température pourraient également permettre de limiter la mobilité des molécules sur la surface pour obtenir des images à résolution moléculaire.

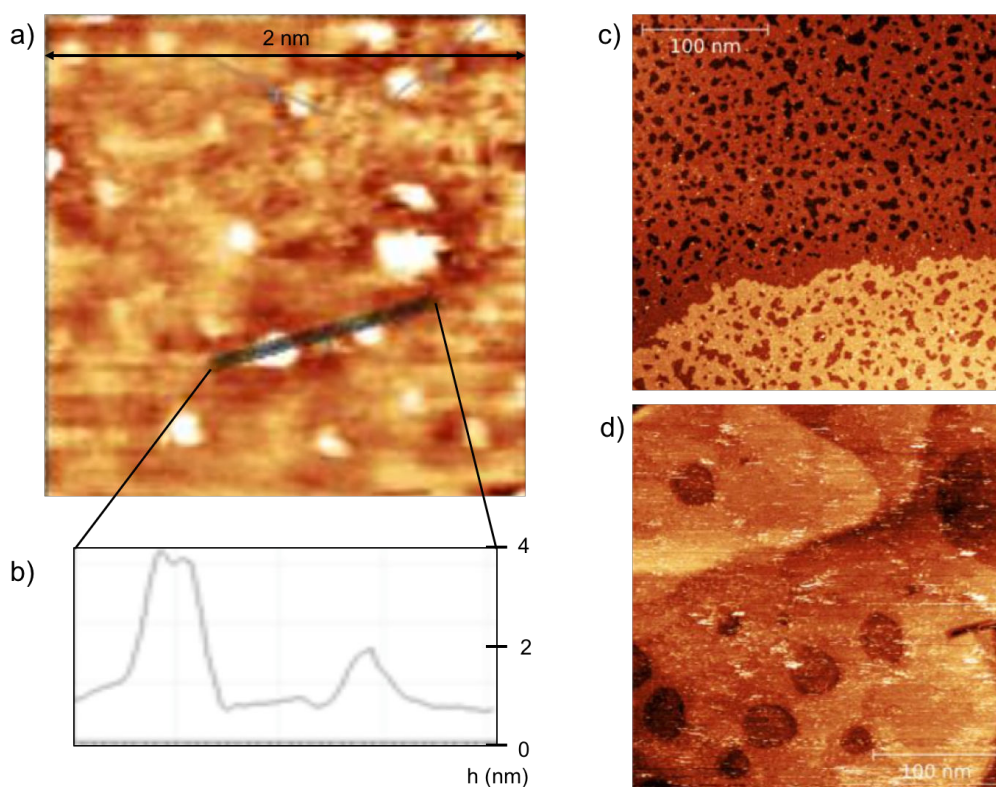


Figure 54 : a) Image AFM d'un dépôt de $9H_2$ sur surface de verre par spin-coating. Les amas de $9H_2$ sont les tâches très lumineuses. b) Profil et mesure de la hauteur d'un amas de $9H_2$. La tâche très lumineuse sur l'image représente un amas de 4 nm de hauteur. c) Image STM d'un dépôt de $9H_2$ sur surface d'or par dip-coating. Il y a différents niveaux de couche de molécule sur la surface. d) Image STM du même dépôt après recuit en UHV à 150 °C pendant une heure et monocouche à faible densité de $9H_2$.

A l'heure actuelle, les essais de dépôts pour obtenir des molécules isolées sur surface sont réalisés avec de la TPP pour éviter d'utiliser trop de $9H_2$ qui est beaucoup plus compliqué à synthétiser et présente une plus grosse valeur ajoutée. Dans le même but, le laboratoire du Dr. Eric Beaurepaire est en train d'acquérir un appareil de dépôt par électrospray qui permet l'observation de molécules isolés sur surface.⁹⁵

3.3.3. Conclusion

La photocyclisation et la cycloréversion des molécules $9H_2$, $9Ni$, $9Zn$ et $9Co$ (pour $9Co$, uniquement par spectroscopie UV-visible) ont été étudiés par spectroscopie UV-visible et par RMN 1H et la fonctionnalité du mode « ON – OFF » des DTEs a pu être mise en évidence. De plus, les études photochimiques des porphyrines en fonction de l'état ouvert ou fermé des DTEs ont permis de mieux comprendre les interactions électroniques existant entre les DTEs et le noyau porphyrinique ainsi que l'influence du lien qui les relie. Les résultats obtenus mettent en

⁹⁵ Hinaut, A.; Pawlak, R.; Meyer, E.; Glatzel, T. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 1927.

avant l'impact de la métallation sur la cyclisation des DTEs avec un taux de conversion maximal de 88% obtenu pour **9Zn**.

Quand les DTEs sont fermés, la fluorescence de **9H₂** et **9Zn** est annihilée et une forte diminution de l'intensité d'absorption de la bande Soret est observée pour les deux composés. Comparé aux édifices DTE-porphyrine dans la littérature, le motif tetraDTEs-porphyrine est à ce jour celui qui a la meilleure extinction de fluorescence. En prélude aux études de **9H₂** sur surface, les méthodes de dépôt de molécules uniques sur surface sont en cours d'évaluation.

En parallèle de la conception des édifices tetraDTEs-porphyrine qui sont dans l'attente de méthodes de dépôt efficace pour être étudiés, il a été décidé de préparer des molécules analogues aux édifices d'Irie avec des espaceurs courts pour vérifier le caractère général de l'influence des porphyrines métallées lors de la cyclisation et de la cycloréversion des DTEs. Le chapitre suivant décrit la synthèse d'édifices simples constitués de deux porphyrines et d'un DTE liés par des espaceurs éthyyles et leur étude par photochimie, électrochimie et spectroélectrochimie.

4. Edifice DTE-bis(porphyrines) : synthèse, caractérisations, études photochimiques et électrochimiques

Le Chapitre 3 a mis en évidence la possibilité de cycliser des DTEs liés par un espaceur court à une porphyrine. Il a aussi été remarqué que la métallation de la porphyrine permettrait l'augmentation du taux de cyclisation des DTEs. En partant de cette dernière hypothèse, nous avons décidé de synthétiser un analogue (Figure 55a) du DTE-bis(porphyrine base libre) d'Irie⁹⁰ avec l'espaceur éthyne (Figure 55b) pour vérifier s'il est possible de généraliser l'impact de noyau porphyrinique métallé comme facteur prépondérant à la cyclisation des DTEs. Il est important de rappeler que l'édifice d'Irie avec l'espaceur éthyne ne permet pas la cyclisation du DTE. Si la cyclisation s'avère effective dans notre molécule avec un métal tel que le zinc, l'impact du métal sur la cyclisation sera confirmé. De plus, si la cyclisation est bien possible, il sera intéressant d'étudier le comportement électronique des porphyrines en fonction de l'état du DTE (ouvert ou fermé).

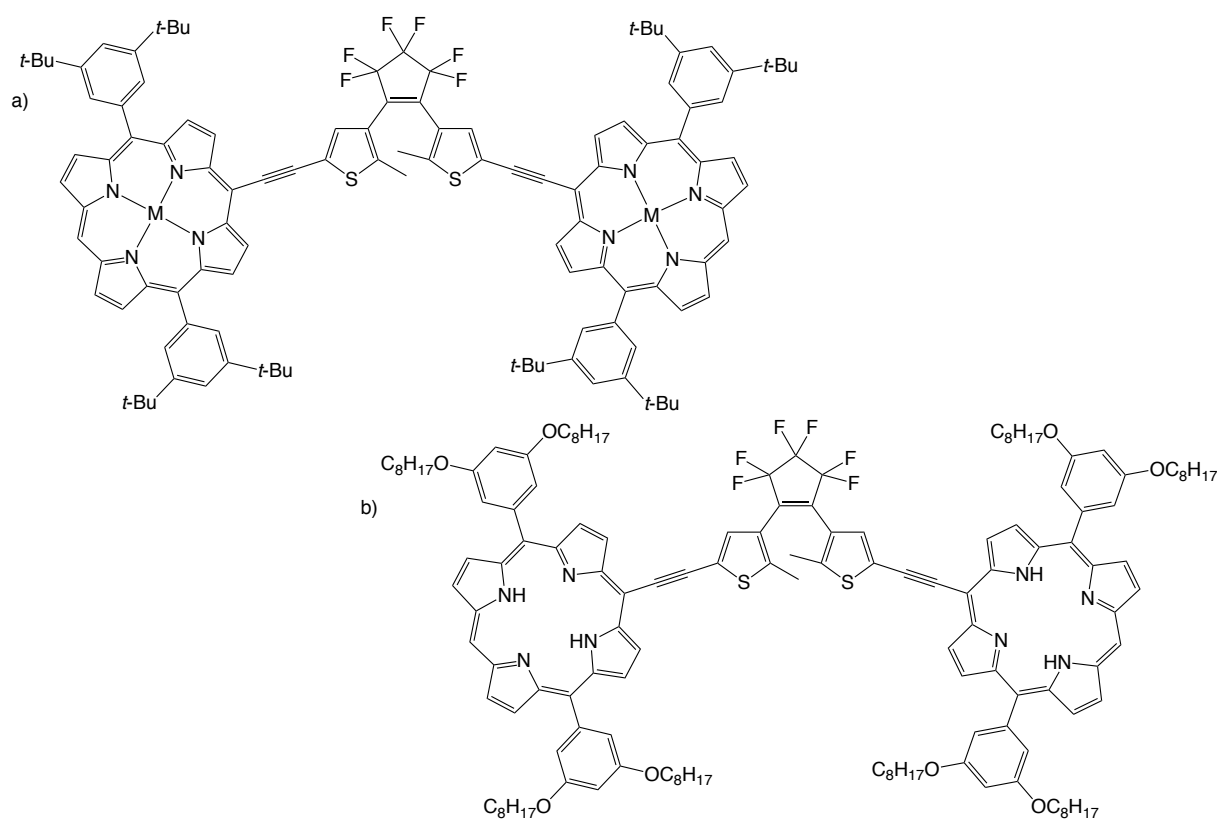


Figure 55 : a) Edifice DTE-bis(porphyrine) ciblé avec $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{H}_2$. b) DTE-bis(porphyrine base libre) d'Irie avec l'espaceur éthyne.

4.1. Mode de communications dans les édifices multi-porphyriniques

La communication électronique entre deux ou plusieurs porphyrines d'une même architecture moléculaire a été largement étudiée au cours des vingt dernières années et la nature des liens entre les porphyrines permet de moduler leur degré de communication.⁹⁶ L'association de porphyrines dans des édifices moléculaires peut se faire par des liaisons covalentes, des liaisons de coordination ou des interactions faibles. En fonction des modes d'association, les interactions électroniques entre les porphyrines sont modulées. Ces interactions électroniques peuvent avoir lieu à l'état fondamental et sont alors observées par spectroscopie UV-visible ou par électrochimie. Parfois l'existence d'interactions entre les chromophores se révèle après excitation de ces derniers et les transferts d'énergie ou d'électron à partir des états excités sont alors étudiés par fluorescence soit en mode statique, soit résolue dans le temps. Quelques exemples des différentes façons d'observer la communication entre deux porphyrines seront présentés ci-après.

4.1.1. Etude de la communication électronique par spectroscopie UV-visible ou électrochimie

La communication électronique entre les porphyrines peut être dû à une proximité spatiale de ces derniers ou à un système conjugué liant les deux chromophores. Dans le cas des édifices liés par des liaisons covalentes, la longueur de l'espaceur entre les porphyrines change dramatiquement les propriétés électroniques de l'édifice. Comme le montre les résultats décrits par le groupe de Thérien pour un dimère de porphyrines de zinc dans lequel les chromophores sont liés par un éthyne (Figure 56a), quand l'espaceur est court et conjugué, l'extension de conjugaison modifie fortement les propriétés électroniques des porphyrines dans le dimère.⁹⁷ En effet, la bande de Soret des porphyrines est éclatée et déplacée vers le rouge et les bandes Q montrent un déplacement bathochrome. Ces effets sont attribués au couplage électronique des porphyrines à travers éthyne.

⁹⁶ Pour quelques revues, voir : a) Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. Noncovalent Multiporphyrin Assemblies. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Ed.; Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 6; p 1 ; b) Gust, D.; Moore, T. A.; Intramolecular Photoinduced Electron-Transfer Reactions of Porphyrins. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Ed.; Academic Press: San Diego, **2000**; Vol. 8; p 153 ; c) Nakamura, Y.; Aratani, N.; Osuka, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (6), 831 ; d) Tanaka, T.; Osuka, A. *Chem Soc Rev* **2015**, 44 (4), 943.

⁹⁷ Lin, V. S.-Y.; DiMagno, S. G.; Therien, M. J. *Science* **1994**, 264, 1105.

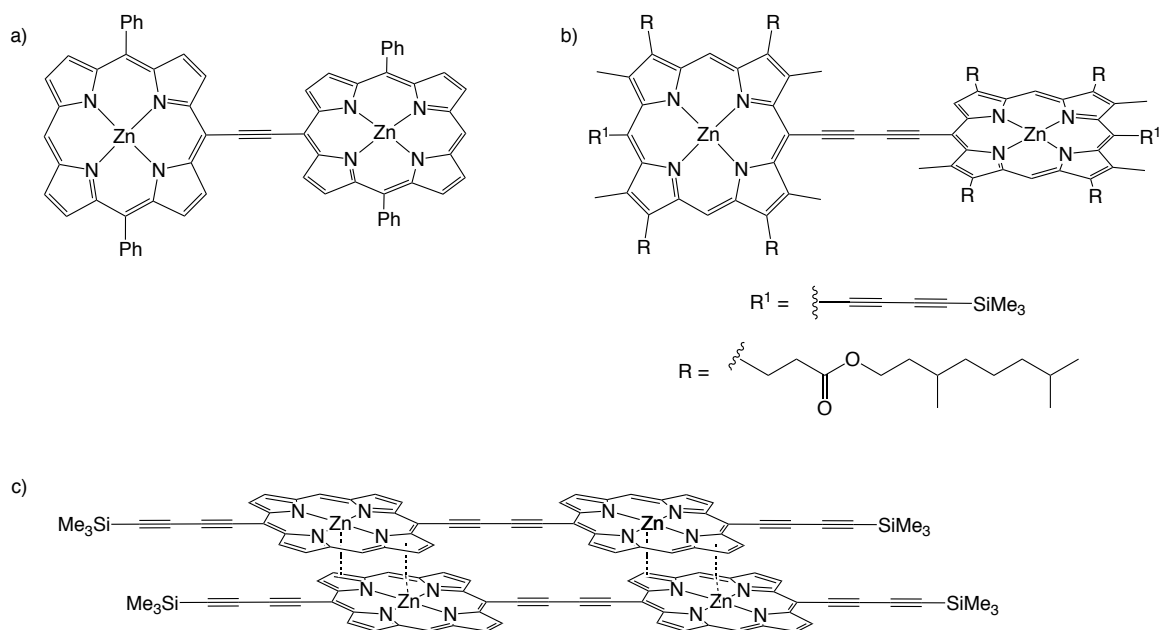


Figure 56 : a) Dimère de porphyrines de zinc synthétisé par Therien. b) Dimère de porphyrines de zinc synthétisé par Anderson. c) Agrégat des dimères de Anderson bloquant la libre rotation des porphyrines.

Un autre espaceur, le butadiyne, permet aussi de favoriser la communication électronique entre deux porphyrines d'un dimère. En utilisant ce type d'espaceur dans un dimère de porphyrines de zinc (Figure 56b), Harry Anderson a montré que le couplage électronique est plus fort s'il est possible de bloquer les porphyrines pour qu'elles soient coplanaires.⁹⁸ Ainsi, le dimère formé par agrégation (Figure 56c) montre un couplage électronique très intense entre les porphyrines comparées au dimère seul.

Les interactions électroniques entre deux porphyrines peuvent aussi être détectées par électrochimie. Au laboratoire, il a été montré que dans des dimères de porphyrines de nickel, liés via un complexe carbénique de palladium (Figure 57), la première vague d'oxydation des porphyrines est dédoublée, témoignant de la communication électronique entre les deux porphyrines.⁹⁹ Avec différents types de carbènes¹⁰⁰, des groupes chélatants comme une

⁹⁸ Anderson, H. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972.

⁹⁹ Haumesser, J.; Gisselbrecht, J.-P.; Weiss, J.; Ruppert, R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11653.

¹⁰⁰ Haumesser, J.; Gisselbrecht, J.-P.; Karmazin-Brelot, L.; Bailly, C.; Weiss, J.; Ruppert, R. *Organometallics* **2014**, *33*, 4923.

énaminocétone¹⁰¹ ou des dérivés de phosphore¹⁰² ainsi qu'un pont amine,¹⁰³ ce même type de signature redox est observé.

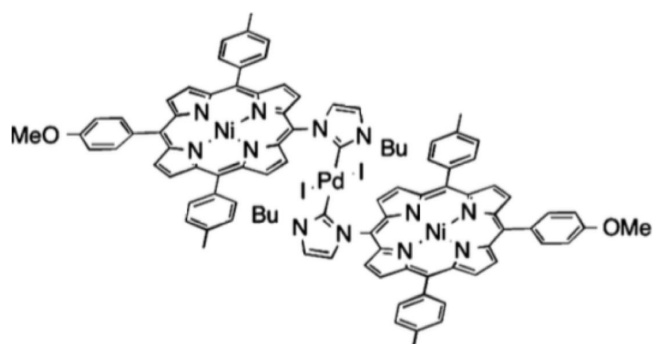


Figure 57 : Dimères de porphyrines liés par du palladium.

En 2007, des travaux du laboratoire ont aussi permis de démontrer par électrochimie la communication électronique entre deux porphyrines de nickel arrangées de manière cofaciale par un calixarène (édifice de type « Pac-Man ») (Figure 58).¹⁰⁴ Quand les porphyrines sont à l'état neutre, elles s'empilent face à face avec une distance de 3,27 Å, qui est caractéristique des interactions de van der Waals. Après oxydation successive des deux porphyrines, une ouverture de la structure Pac-Man est induite par la répulsion électrostatique entre les radicaux cations porphyriniques.

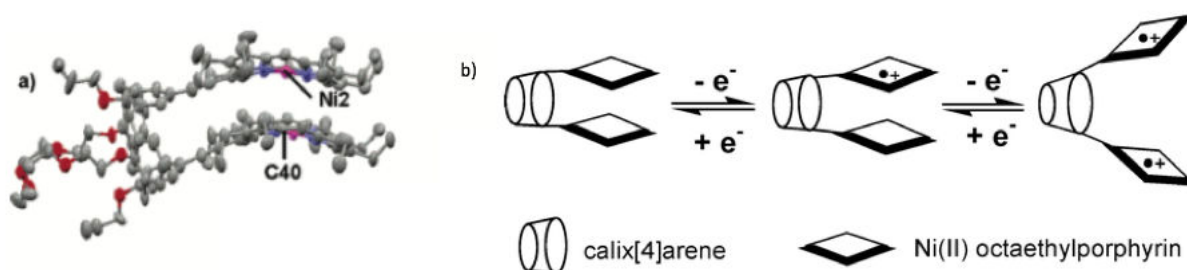


Figure 58 : a) Structure cristallographique du "Pac Man" à l'état fondamentale. Les deux porphyrines sont cofaciales. b) Schéma de l'arrangement des porphyrines en fonctions de leurs état redox.

¹⁰¹ Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; Callot, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6168.

¹⁰² Matano, Y.; Matsumoto, K.; Hayashi, H.; Nakao, Y.; Kumpulainen, T.; Chukharev, V.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1825.

¹⁰³ Merahi, K.; Pereira, A. M. V. M.; Jeandon, C.; Ruhlmann, L.; Cavaleiro, J. A. S.; Neves, M. G. P. M. S.; Orio, M.; Turek, P.; Choua, S.; Ruppert, R. *J. Porphy. Phthalocyanines* **2016**, *20*, 1233.

¹⁰⁴ Pognon, G.; Boudon, C.; Schenk, K. J.; Bonin, M.; Bach, B.; Weiss, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (11), 3488.

4.1.2. Etude du transfert d'énergie par spectroscopie de fluorescence

L'architecture de type « Pac-Man » a aussi été utilisée au laboratoire pour étudier le transfert d'énergie entre deux porphyrines distinctes : une octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP) et une triphénylporphyrine de zinc (ZnPp) (Figure 59).¹⁰⁵ Dû aux différences de structure électronique des deux porphyrines, un transfert d'énergie de type Förster à lieu de ZnOEP à ZnPp. Ce transfert d'énergie a été mis en évidence par la seule présence de la signature d'émission de ZnPp dans le spectre d'émission de l'édifice, et ce quelques soient les longueurs d'ondes d'excitation, alors que le spectre d'absorption de l'édifice est la somme des spectres des deux porphyrines ZnPp et ZnOEP.

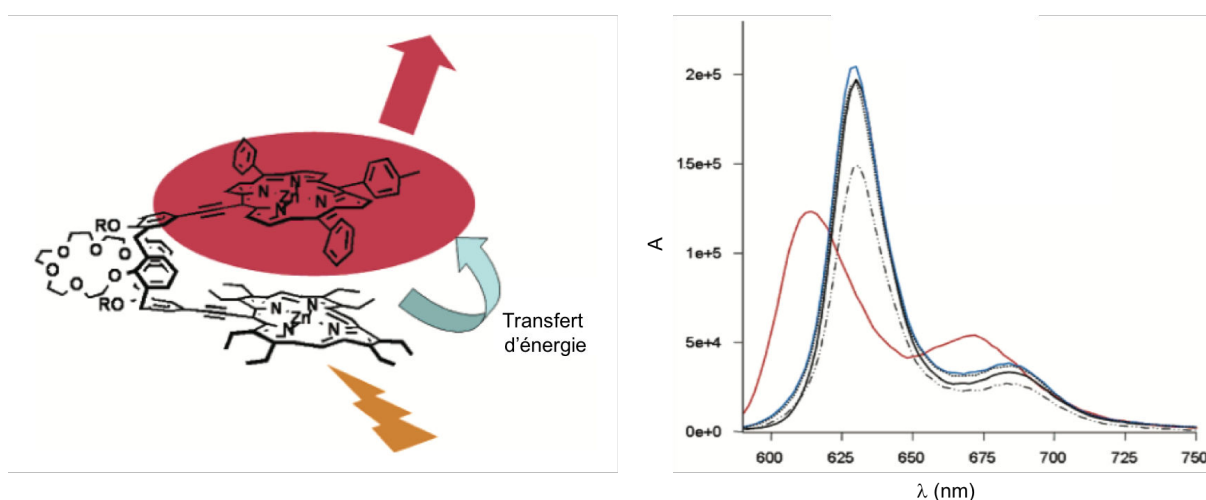


Figure 59 : Gauche : Edifice avec deux porphyrine cofacial permettant le transfert d'énergie de ZnOEP à ZnPp (rouge). Droite : Spectre d'émission de : ZnOEP, $\lambda_{ex} = 553 \text{ nm}$ (—), ZnPp, $\lambda_{ex} = 575 \text{ nm}$ (—), dimère, $\lambda_{ex} = 553 \text{ nm}$ (- · · -), $\lambda_{ex} = 565 \text{ nm}$ (···), $\lambda_{ex} = 575 \text{ nm}$ (—).

Le groupe de Lindsey a investigué le mécanisme de transfert d'énergie (Förster ou Dexter),¹⁰⁶ dans un assemblage covalent et linéaire d'une porphyrine de zinc liée par un aryl-éthynyl-aryl à une porphyrine base libre (Figure 60a). La vitesse de transfert d'énergie très rapide a permis au groupe de Lindsey de déterminer que le transfert d'énergie ne se fait pas par un mécanisme spatial de type Förster qui devrait être 25 fois plus lent que celui observé, mais par le système conjugué de l'espaceur. De plus, en contraignant la torsion des édifices avec des groupements mésityles dans l'espaceur (Figure 60b), une diminution de la vitesse de transfert d'énergie est observée. Cette diminution est attribuée à une plus grande difficulté des

¹⁰⁵ Pognon, G.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 785.

¹⁰⁶ a) Hsiao, J.-S.; Krueger, B. P.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Delaney, J. K.; Mauzerall, D. C.; Fleming, G. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Donohoe, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181 ; b) Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57.

porphyrines à être coplanaire avec l'espaceur mésityle. Ce résultat confirme que le transfert d'énergie se fait bien par le système conjugué et, comme dans les exemples de Therien et Anderson décrits auparavant, que le caractère coplanaire des structures est important pour la communication électronique entre les chromophores.

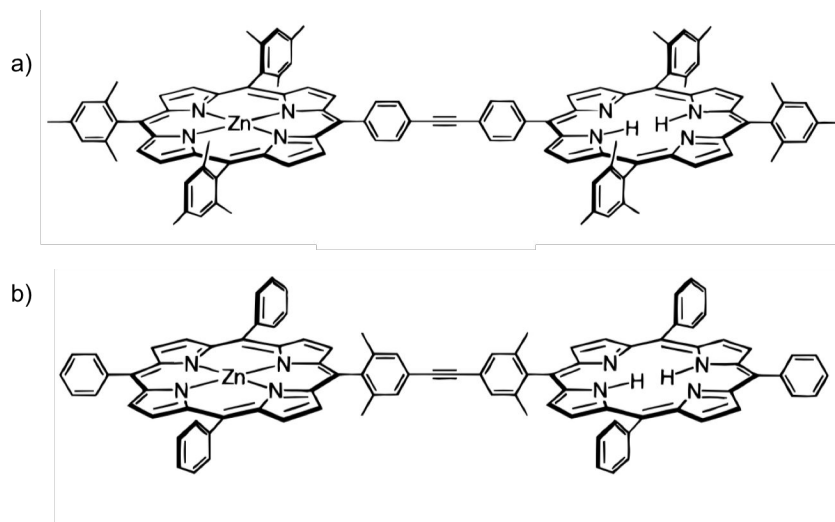


Figure 60 : a) Dimère comprenant une porphyrine base libre et une porphyrine de zinc séparées par un espaceur long conjugué. b) Espaceur mésityle pour perturber l'arrangement coplanaire des porphyrines.

L'élaboration d'autres fils étendus de porphyrines¹⁰⁷ ou d'édifices porphyriniques¹⁰⁸ bi-dimensionnels a permis au groupe de Lindsey de concevoir des systèmes de transfert d'énergie à longue distance entre un borodipyrométhène (Bodipy), qui est un donneur d'énergie absorbant à une longueur d'onde où les porphyrines n'absorbent pas, et une porphyrine base-libre, qui est un accepteur d'énergie et émet l'énergie reçu du Bodipy sous forme de fluorescence (Figure 61). L'efficacité de transfert d'énergie, par un mécanisme de type Dexter, dans ce fil moléculaire est de 76%.

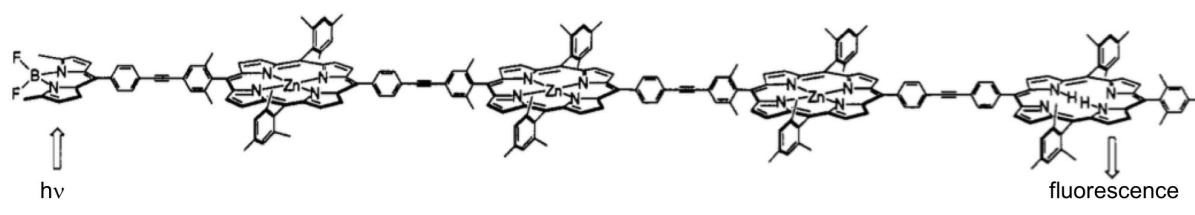


Figure 61 : Exemple de fil porphyrinique permettant le transfert d'énergie d'un BDPY à une porphyrine base-libre.

¹⁰⁷ Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759.

¹⁰⁸ Wagner, R. W.; Seth, J.; Yang, S. I.; Kim, D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5042.

En ajoutant un interrupteur à cet édifice, une porte optoélectronique a été élaborée.¹⁰⁹ Un édifice moléculaire en « T » permet le contrôle de la fluorescence de la porphyrine base libre (H₂P) grâce à l'état redox d'une porphyrine de magnésium (MgP) adjacente (Figure 62). Le transfert d'énergie de la porphyrine de zinc (ZnP) à MgP étant plus rapide que celui de ZnP à H₂P, si MgP est à l'état neutre, un transfert d'énergie a bien lieu, en passant par MgP, jusqu'à H₂P qui fluoresce tandis que si MgP est à l'état radical cation, l'énergie reçue par MgP est libérée par désactivation non-radiative ; H₂P ne fluoresce pas.

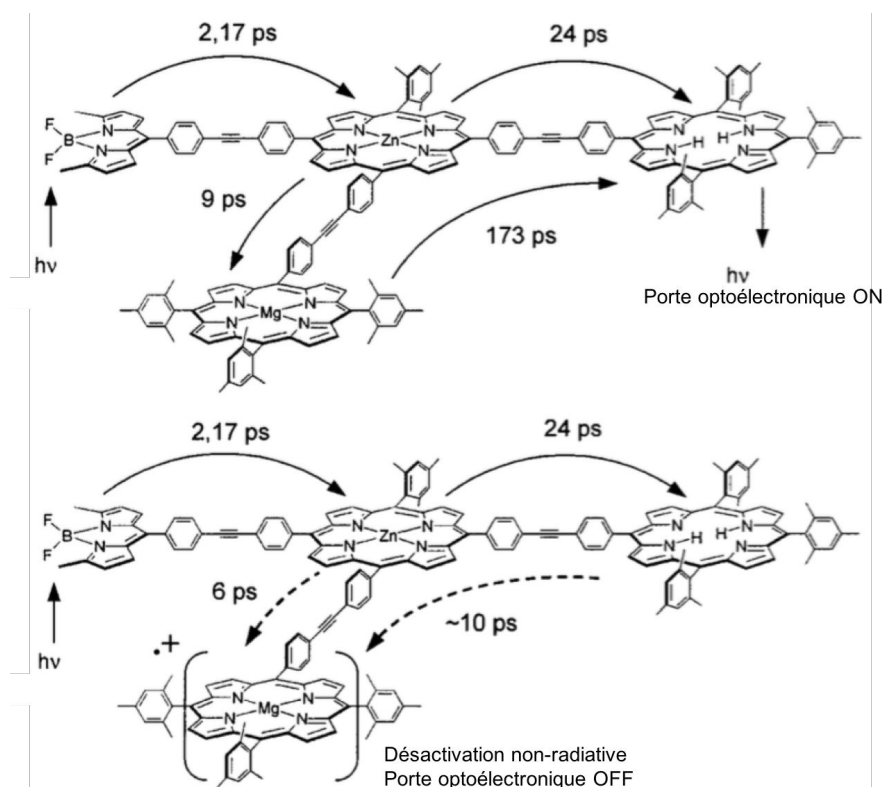


Figure 62 : Haut : porte optoélectronique ON, la porphyrine base-libre fluoresce. Bas : porte optoélectronique OFF, la porphyrine base-libre n'émet pas. Les flèches en pointillés représentent le transfert final d'énergie quand MgP est oxydé.

Les édifices multiporphyriniques, conçus avec des espaceurs appropriés, permettent donc d'observer la communication électronique entre des porphyrines aux structures électroniques différentes. Cette communication peut être analysée par diverses méthodes d'analyses dont l'électrochimie.

Comme présenté dans le chapitre 3 (section 3.1.3), le groupe d'Irie a observé, en utilisant l'espaceur approprié, une influence de la forme du DTE sur l'état électronique des

¹⁰⁹ Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; Seth, J.; Palaniappan, V.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996.

porphyrines adjacentes.⁹⁰ Cependant, aucune communication électronique entre les deux porphyrines n'a été rapportée.

Compte tenu de l'effet observé de la métallation des porphyrines dans les composés décrits dans les chapitres qui précèdent, il a été décidé d'étudier de plus près l'effet des métaux sur la cyclisation des DTEs. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, le pourcentage de DTEc au PSS augmente significativement entre la molécule base libre **9H₂** (62%) et celles métallées **9Ni** (75%) et **9Zn** (88%). Afin de vérifier que ce sont bien les métaux qui sont à l'origine de cette augmentation, nous avons synthétisé un analogue (Figure 63) de l'édifice d'Irie ayant pour espaceur des éthyne en le métallant avec du zinc et du nickel. Le deuxième but, si la cyclisation des systèmes métallés est bien effective, est d'observer s'il y a une différence de communication électronique entre les porphyrines selon l'état ouvert ou fermé du DTE.

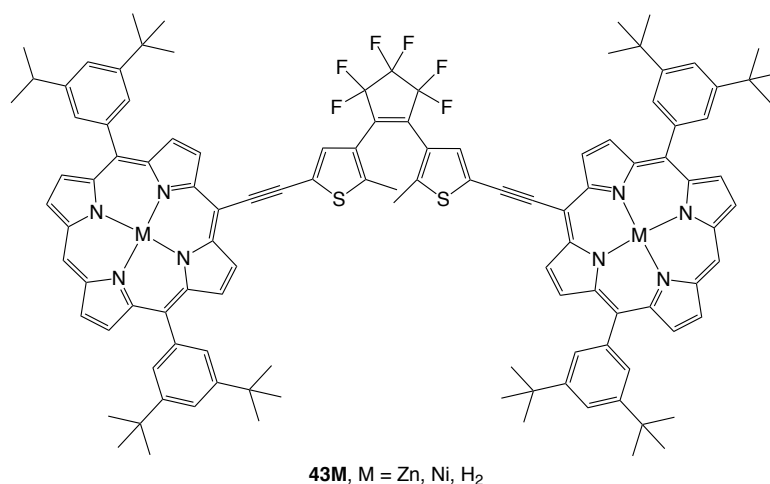


Figure 63 : Edifice porphyrine-DTE-porphyrine **43M** lié par des ponts éthyne analogue à l'édifice d'Irie.

4.2. Synthèse des édifices porphyrines-DTE-porphyrines

La synthèse du DTE **38**, qui a été décrite par le groupe de Irie en 2001 lors de leur travail sur les triades porphyrine-DTE-porphyrine,⁹⁰ se fait par la voie présentée Schéma 21. Au laboratoire, cependant, le DTE **37** (Schéma 22) avait déjà été synthétisé pour un autre projet. La méthode de synthèse décrite par Coudret a donc été adaptée pour obtenir le DTE **38**.¹¹⁰ Après un échange halogène-métal sur le 2,4-dibromothiophène **4**, le lithien correspondant est converti en chlorure de triméthylsilyl. Toujours *in situ*, et après un deuxième échange halogène métal, le produit réagit avec du perfluorocyclopentène pour générer le DTE **36**. Ce dernier réagit avec du dibrome pour donner le DTE **37**. L'étape suivante est un couplage de

¹¹⁰ Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581.

Sonogashira catalysé au palladium entre **37** et du triméthylsilylacétylène pour donner le DTE **38**. Après déprotection des fonctions alcynes, **39** est engagé dans un couplage de Sonogashira avec la bromoporphyrine **42**¹¹¹ disponible au laboratoire, pour générer le DTE-bis(porphyrine) métallée au zinc **43Zn** (Schéma 23). **43Zn** a ensuite été démétallée pour donner **43H₂** (analogue de l'édifice d'Irie), puis remétallée en présence de Ni(acac)₂ pour donner **43Ni**.

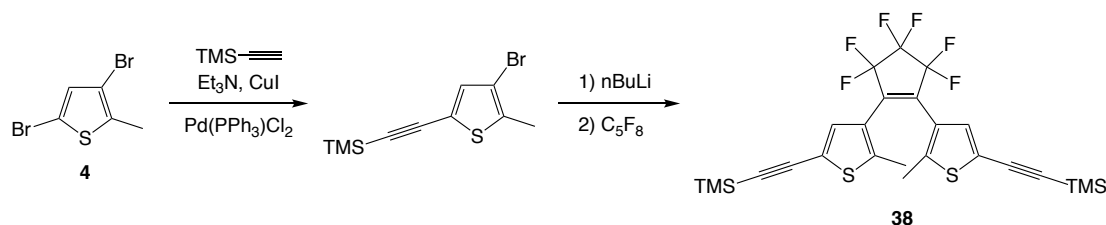


Schéma 21 : Synthèse du DTE **38** par la méthode d'Irie.

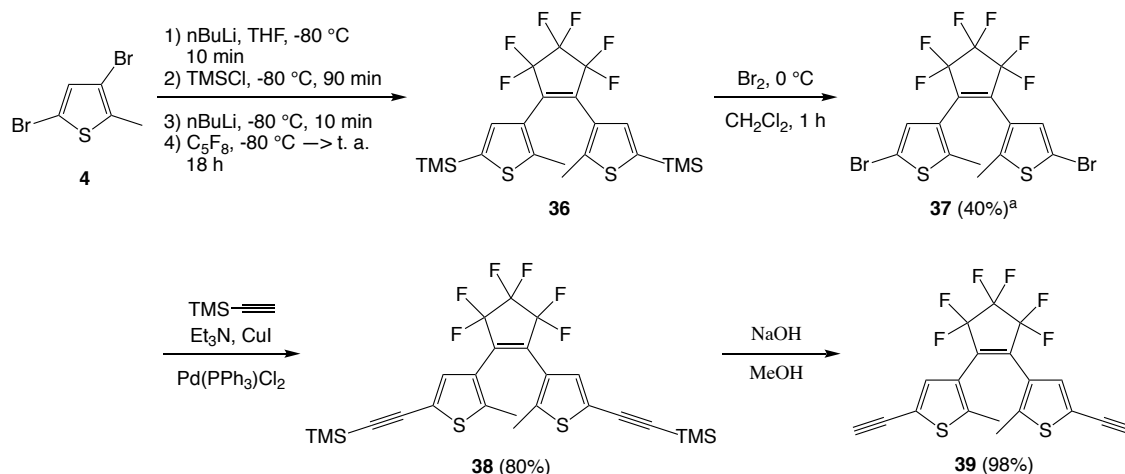


Schéma 22 : Synthèse du DTE **39**.

Les DTE-bis(porphyrine) **43Zn**, **43H₂** et **43Ni** ont été caractérisées par RMN ¹H, RMN ¹⁹F et spectrométrie de masse à haute résolution. La symétrie des triades est bien visible en RMN ¹⁹F où l'on observe seulement deux signaux. Pour **43Ni**, en RMN ¹H dans le CHCl₃, les intégrations correspondent au motif de deux porphyrines pour un DTE. Le proton en position *meso* est observé comme un singulet est présent à 10,23 ppm. Les quatre doublets entre 9,09 à 9,83 ppm correspondent aux protons β-pyrroliques et intègrent pour un total de 16 protons. Les trois protons des phényles sont observés comme un doublet et un triplet avec une constante de couplage faible ($J = 1,7$ Hz) dû à l'éloignement entre les protons. Les protons aromatiques du thiophène sont bien équivalents et apparaissent comme un singulet, à 7,79 ppm, qui intègre pour deux protons. En aliphatiques, les protons des méthyles des thiophènes sont présents sous

¹¹¹ Shediak, R.; Gray, M. H. B.; Uyeda, H. T.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T.; Angiolillo, P. J.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7017.

la forme d'un singulet à 2,25 ppm et ceux des *tert*-butyles, aussi sous la forme d'un singulet, sont présents à 1,56 ppm.

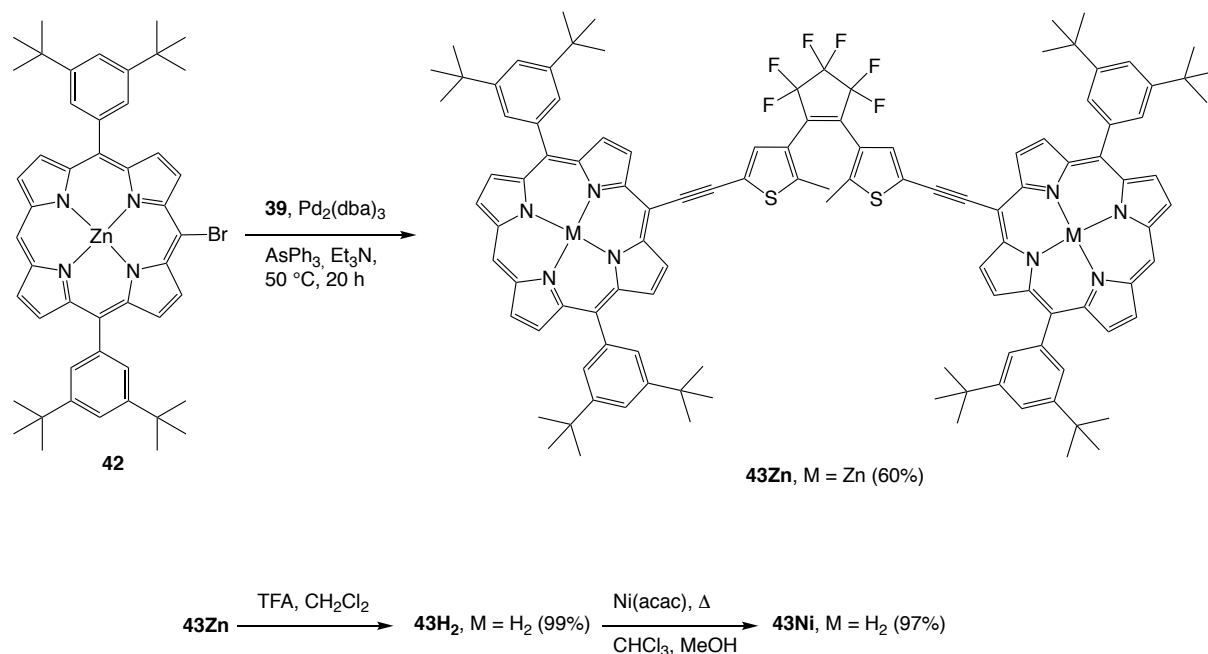


Schéma 23 : Synthèse des molécules cibles **43Zn**, **43H₂** et **43Ni**.

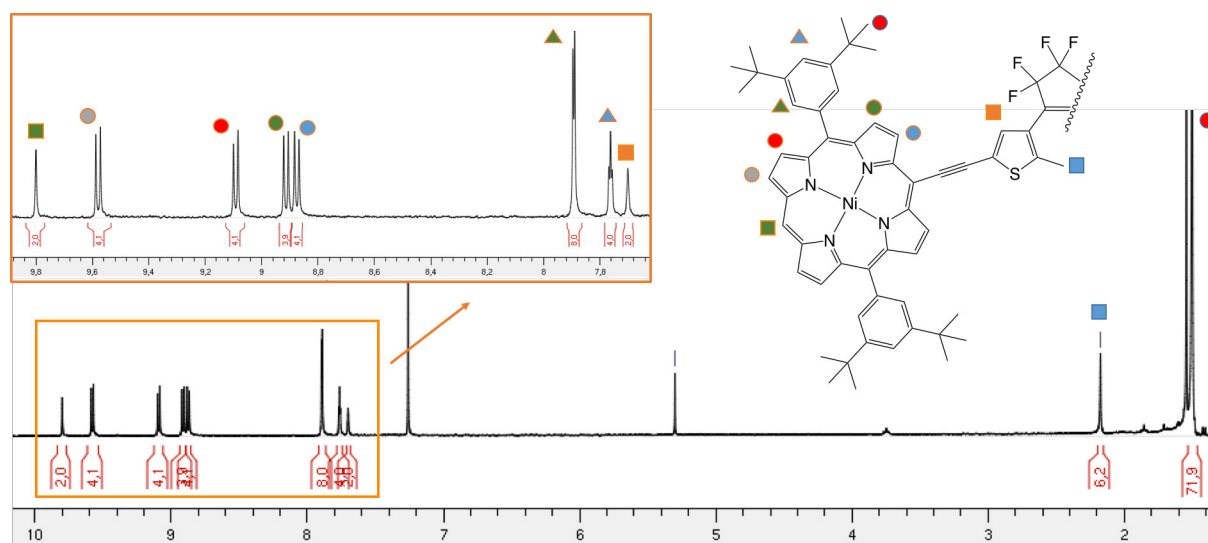


Figure 64 : RMN ¹H de **43Ni** dans le CDCl₃ (300 MHz).

4.3. Etude de **43Ni** par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les études sur le composé **43Ni** ont été entreprises récemment et sont encore en cours. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus. Les études sur les composés **43Zn** et **43H₂** n'ont pas encore commencé mais les résultats obtenus seront probablement présentés lors de l'exposé des travaux.

Le spectre d'absorption du composé **43Ni** en forme ouverte est présenté Figure 65. Sur ce spectre, il est difficile de déterminer où se situe la bande d'absorption du DTEo car les deux porphyrines absorbent aussi dans la région UV. Pour essayer de déterminer quelle bande d'absorption est la bande du DTEo sur le spectre de **43Ni**, le composé **39** a été irradié cinq minutes dans le CH_2Cl_2 avec une lampe UV de faible puissance servant à révéler les CCMs à la longueur d'onde de 254 nm pour cycliser le DTE sans essayer d'atteindre le PSS. La bande d'absorption à 260 nm correspond à celle du DTEo (Figure 66). Après les cinq minutes d'irradiation à 254 nm, les bandes caractéristiques du DTEc sont observées à 280, 380 et 575 nm. La cycloréversion se fait en irradiant pendant quinze minutes dans le visible avec une lumière blanche et un filtre qui émet dans le jaune et permet de retrouver le spectre d'absorption initial (560 – 595 nm).

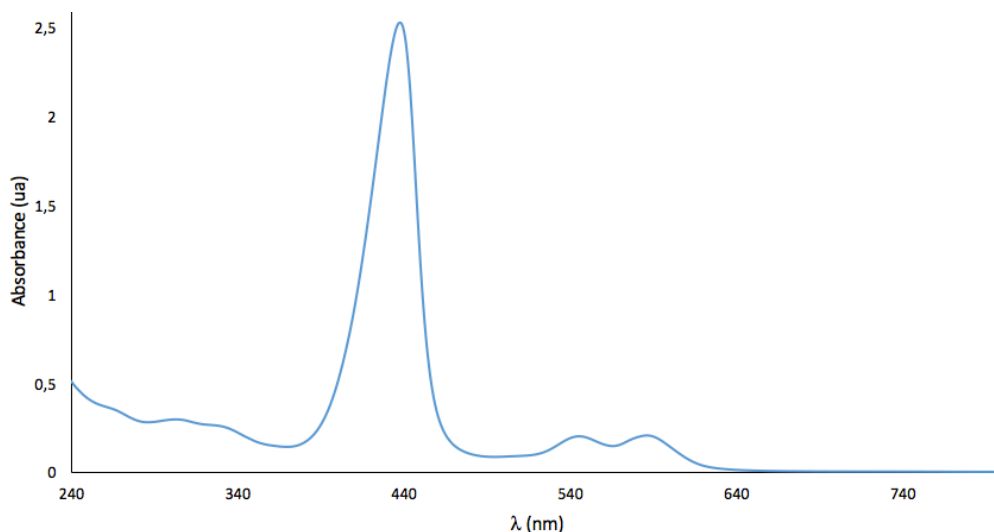


Figure 65 : Spectre d'absorption UV-visible de **43Ni** dans le CDCl_3 ; forme tout ouvert.

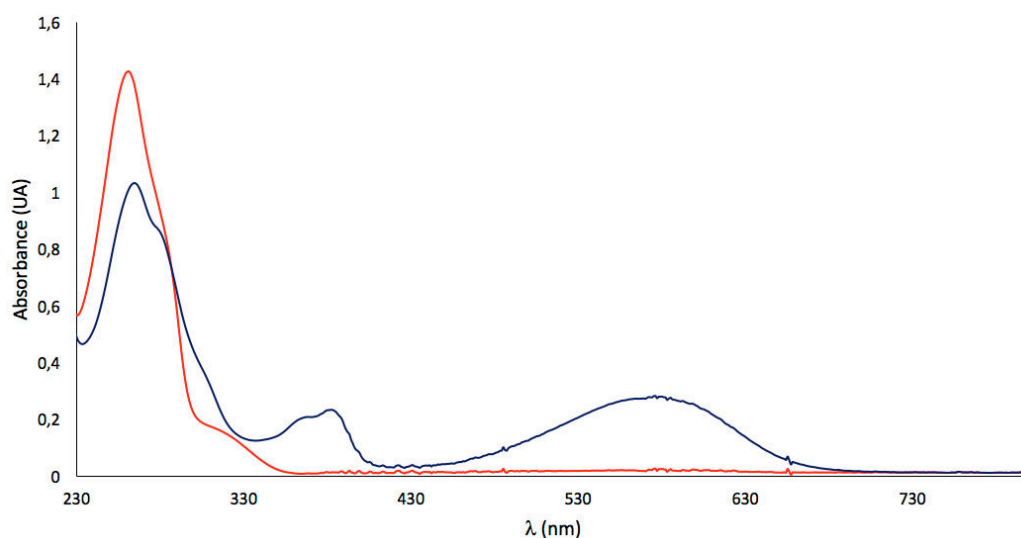


Figure 66 : Spectre d'absorption UV-visible du DTE **39** dans le CH_2Cl_2 . DTE tout ouvert (—). DTE partiellement fermé (—) après irradiation à 254 nm.

Une solution de **43Ni** a été irradiée avec la même lampe UV à 254 nm (Figure 67). A cette longueur d'onde d'irradiation, le produit se dégrade. Cette dégradation est visible par une diminution généralisée non réversible des bandes d'absorption des porphyrines. Le produit a alors été irradié avec la même lampe mais à 365 nm. A cette longueur d'irradiation, des changements faibles mais à des absorptions clés sont notables. L'absorbance de la bande de Soret diminue au cours de l'irradiation et une bande d'absorption large, mais de faible intensité, apparaît à 700 nm. Un tel déplacement vers le rouge des bandes Q est typiquement observé quand la conjugaison d'une porphyrine est étendue par la présence de substituants. Dans notre édifice, ce déplacement indique que la forme DTEc est probablement présente en solution.

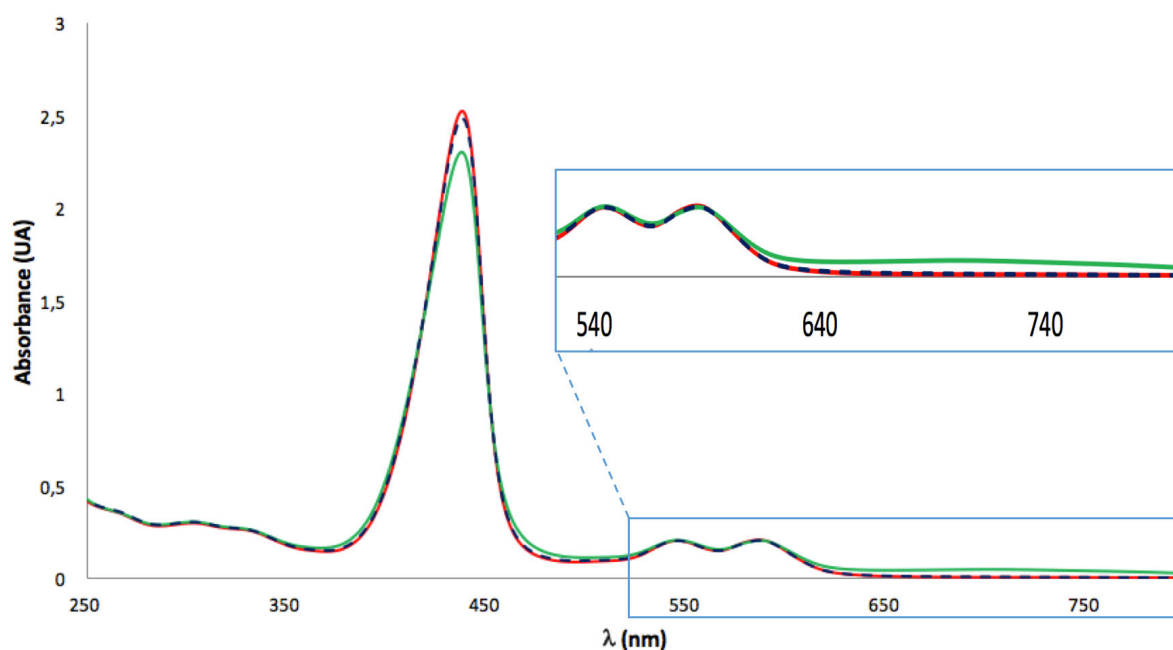


Figure 67 : Spectre d'absorption UV - visible du composé **43Ni** avant irradiation (—), après 125 minutes d'irradiation à 365 nm (—) et après 55 minutes d'irradiation à 580 nm (- -).

Le processus de cyclisation est, en outre, très lent, que ce soit pour la cyclisation (deux heures) ou la cycloréversion (une heure). Ces premiers résultats sont tout encourageant, nous ont permis d'envisager une étude électrochimique du composé **43Ni**.

4.4. Etude de **43Ni** par spectroélectrochimie

La cycloréversion ou la cyclisation des DTEs par électrochimie ont déjà été décrites dans la littérature. En 2003, le groupe de Branda a décrit la première cycloréversion d'un DTE par électrochimie.¹¹² Cette étude décrit alors le besoin d'avoir un substituent aromatique en

¹¹² Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.

position 2 des thiophènes du DTE pour pouvoir effectuer la réaction de cycloréversion par électrochimie. Le groupe de Feringa a franchi un nouveau palier en 2005, en décrivant la cyclisation soit la cycloréversion de DTEs par électrochimie.¹¹³ Cependant, il n'est pas possible de réaliser les deux processus sur une seule et même molécule par électrochimie. Avec des ponts cyclopentènes, le processus de cyclisation est accessible alors que le processus de cycloréversion est possible avec des ponts perfluorocyclopentènes.

En 2014, les groupes de Rigaut et Turek ont décrit un DTE lié à deux complexes de ruthénium par liaison de coordination.¹¹⁴ La présence des métaux dans cet édifice organométallique permet la cyclisation de l'unité DTE à des potentiels plus faibles que ceux observés dans les exemples cités ci-dessus. Cela est attribué aux caractéristiques des centres métalliques qui perturbent électroniquement le DTE.

La cyclisation et la cycloréversion des DTEs par électrochimie sont donc des processus complexes qui ne sont pas encore totalement compris.

Le composé **43Ni** a été étudié par électrochimie et spectroélectrochimie UV-visible-NIR par les Professeurs C. Boudon et L. Ruhlmann, du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique des Corps Solide (LECPCS), Institut de Chimie de Strasbourg. Pour les études spectroélectrochimiques qui suivent, l'électrode de travail utilisée est une grille de platine, l'électrode de référence en Ag/AgCl et le sel de fond du hexafluorophosphate de tetrabutylamminium.

L'objectif initial était de contrôler l'état du DTE par *stimuli* lumineux puis d'enregistrer par électrochimie la réponse des porphyrines en fonction de l'état du DTE, ouvert ou fermé. Dans un premier temps, **43Ni** a été étudié en forme ouverte. Malheureusement, les signaux en électrochimie ne sont pas assez marqués pour pouvoir être interprétés. Cependant, en spectroélectrochimie, des résultats intéressants ont été obtenus.

Tout d'abord, par illumination continue simultanée par une source de lumière UV et une source de lumière visible – proche infrarouge du montage de spectroélectrochimie, une faible diminution de la bande d'absorption de Soret des porphyrines et une faible diminution de la bande d'absorption attribuée au DTEo ainsi qu'une faible augmentation de la bande d'absorption attribuée au DTEc sont observées (Figure 68). Ces changements spectraux

¹¹³ a) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; Feringa, B. L. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 6414 ; b) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; Feringa, B. L. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 6430.

¹¹⁴ Liu, Y.; Ndiaye, C. M.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Turek, P.; Norel, L.; Rigaut, S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 8172.

indiquent, sous illumination simultanée, la présence d'un équilibre entre $^{43}\text{Ni-DTEo}$ et $^{43}\text{Ni-DTEc}$ peut déplacer vers la forme DTEc. Ces résultats confirment que les processus de photocyclisation et de cycloréversion du DTE sont bien actifs dans ^{43}Ni .

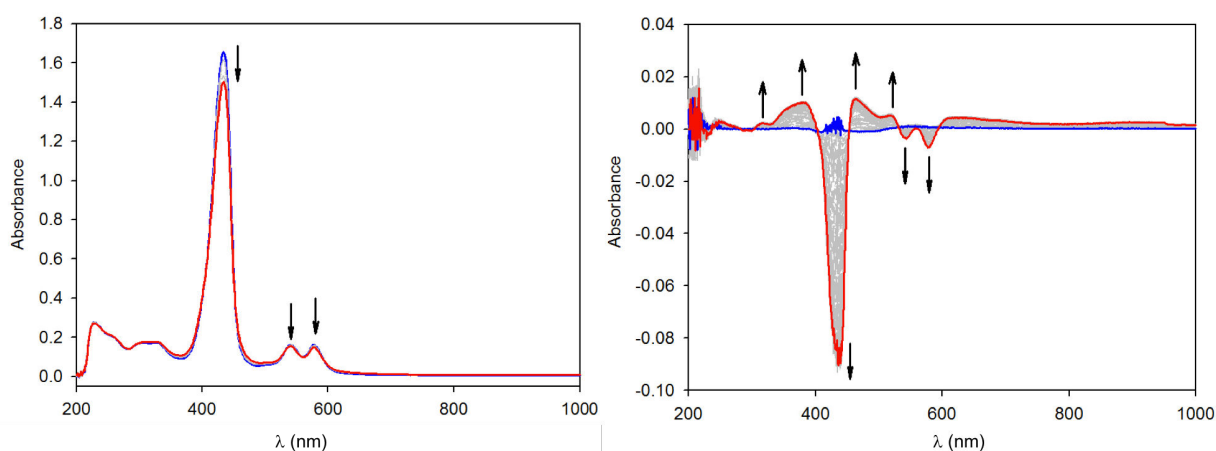


Figure 68 : Gauche : spectre d'absorption UV-visible de ^{43}Ni dans le CH_2Cl_2 sous irradiations UV et visible simultanées. Droite : spectre différentiel entre le spectre d'absorption initial de ^{43}Ni (DTEo) (—) et le spectre d'absorption une fois le PSS atteint dans ces conditions d'illuminations (—).

Par spectroélectrochimie, des résultats similaires sont obtenus, mais avec des changements d'intensités d'absorption beaucoup plus marquées (Figure 69). Une diminution de l'intensité de la bande de Soret à 439 nm 10 fois plus grande que dans le cas ci-dessus et une diminution nette de la bande d'absorption 301 nm attribuée au DTEo couplé à une augmentation aussi nette de la bande d'absorption attribuée au DTEc sont observées lors d'un balayage de 0 à 1,8 V ($v = 5 \text{ mVs}^{-1}$). Il faut noter que le temps complet d'illumination est similaire à celui de l'expérience précédente. La diminution très forte de l'intensité de la bande de Soret est attribuée à deux phénomènes : d'une part à l'interaction électronique des porphyrines avec le DTEc et d'autre part à l'oxydation de la porphyrine. La diminution de l'intensité des bandes Q est aussi imputable aux deux phénomènes comme cela a été décrit par Irie pour son édifice avec un espaceur phényl-éthyne⁹⁰ et comme le montre les spectres d'absorptions de dimères de porphyrines décrits par notre groupe.¹⁰³ La bande d'absorption qui grandit aux environs de 900 nm est aussi attribué à l'oxydation de la porphyrine.¹⁰³ La diminution de la bande d'absorption à 300 nm ainsi que l'augmentation de la bande d'absorption large entre 500 et 600 nm sont attribuées à la fermeture du DTE (DTEo \rightarrow DTEc). Le balayage inverse permet de régénérer le spectre initial moins les variations d'absorption causées par l'illumination. Plusieurs cycles ont pu être répétés en continu sans dégradation apparente du système (Figure 70) montrent qu'il est donc possible de réaliser et contrôler à la fois la cyclisation et la cycloréversion de l'unité DTE

par électrochimie. De plus, les variations d'absorption de la bande de Soret et de la bande d'absorption de DTEc sont en accord avec les résultats obtenus avec les composés **9M**.

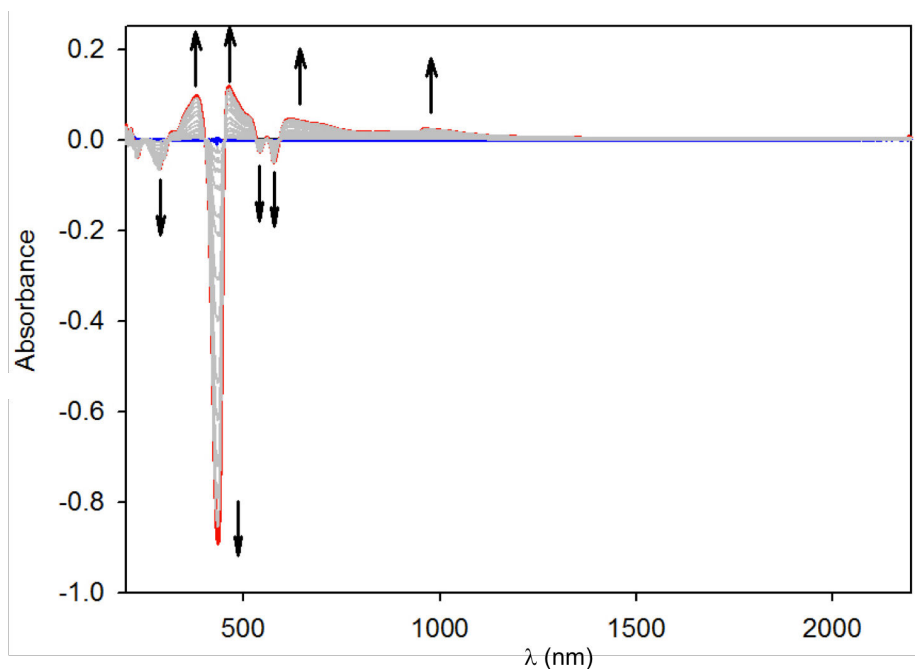


Figure 69 : Spectre différentiel d'absorption UV-visible de **43Ni** dans le CH_2Cl_2 pendant le balayage de 0 à 1,8 V ($v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$).

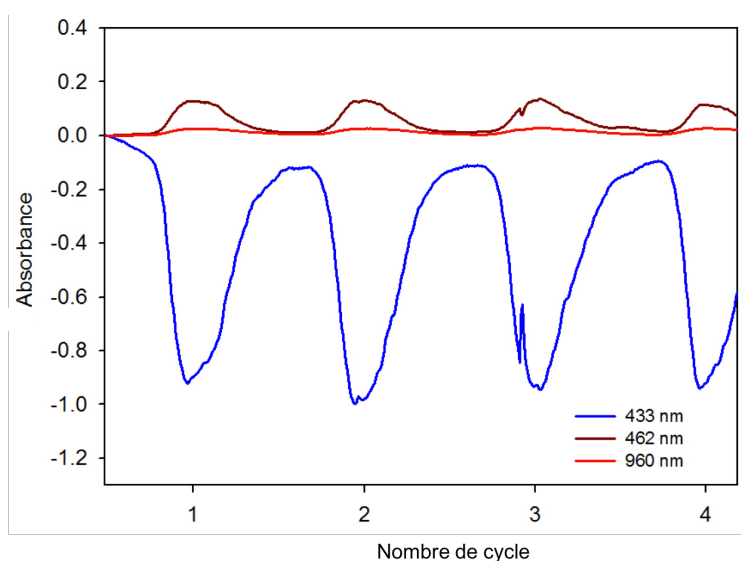


Figure 70 : Variation des absorptions de la bande de Soret (—), du début de la bande du DTEc (—) et de la bande de la porphyrine dans le proche IR (—) sur plusieurs cycles aller-retour électrochimiques continus de 0 V à 1,8 V ($v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$).

Pour essayer de comprendre les mécanismes qui permettent la cyclisation et la cycloréversion de l'unité DTE dans **43Ni** par électrochimie, l'étude électrochimique du DTE **39** a été réalisée. Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions que pour **43Ni**. Le composé **39** a d'abord été illuminé en continu avec la source de lumière du montage de

spectroélectrochimie (Figure 71) pour à nouveau atteindre un équilibre entre **39o** et **39c**. Une différence de comportement du DTE **39** par rapport au composé **43Ni** est, par contre, observée en spectroélectrochimie. En effet, lors d'un balayage de 0 à 1,8 V, aucun changement n'est observable en dehors de l'équilibre déplacé vers **39c** causé par l'illumination. Ces résultats mettent en évidence l'importance des porphyrines dans les processus de cyclisation et de cycloréversion de **43Ni**. Il est probable que ce soit les radicaux formés par l'oxydation des porphyrines de nickel qui se délocalisent par le système conjugué pour réaliser la cyclisation du DTE (Figure 72). La réduction des porphyrines entraînant quant à elle la réouverture du DTE.

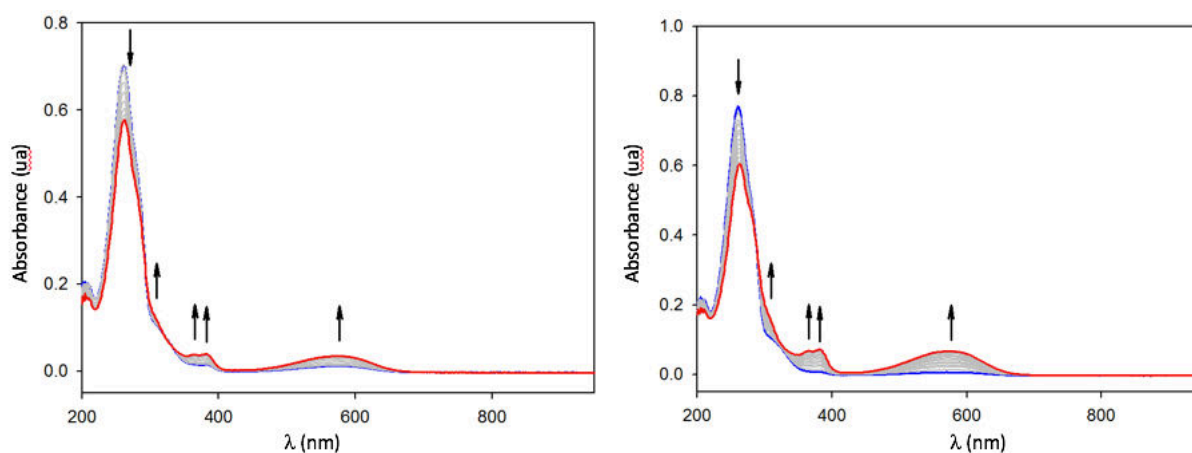


Figure 71 : Gauche : évolution du spectre d'absorption UV-visible du DTE **39** dans le CH_2Cl_2 durant l'illumination continue par la source de lumière UV et la source de lumière visible-NIR. Droite : évolution du spectre d'absorption UV-visible du DTE **39** dans le CH_2Cl_2 pendant le balayage de 0 à 1,8 V ($v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$).

Il faut noter que la cyclisation et la cycloréversion se font très lentement dans le système. Cela peut être dû au système conjugué étendu qui entoure le DTE, délocalisant les radicaux devant permettre la cyclisation et la cycloréversion.

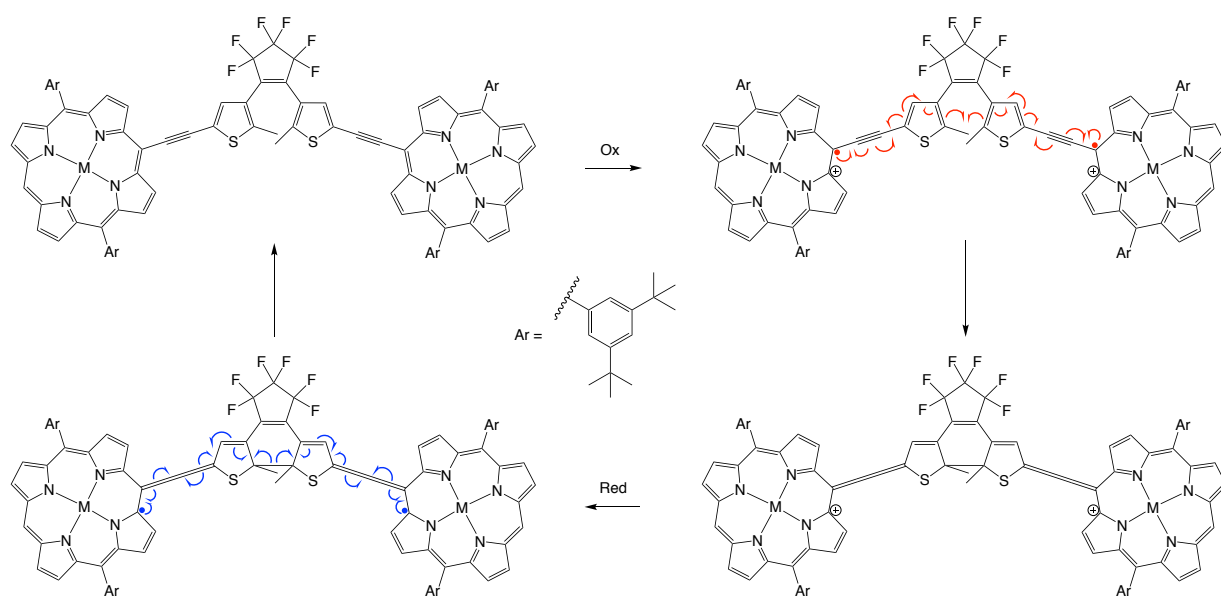


Figure 72 : proposition de mécanisme radicalaire pour la cyclisation et la cycloréversion de **43Ni** par électrochimie.

4.5. Conclusion

L'édifice porphyrine-DTE-porphyrine avec des espaceur éthynyles **43M** (M = Ni, Zn, H₂) analogue à celui publié par Irie et Osuka en 2001,⁹⁰ a été synthétisée récemment et caractérisée par RMN ¹H, RMN ¹⁹F et spectrométrie de masse à haute résolution. De ce fait, toutes les études spectroscopiques n'ont pas encore pu être menées au laboratoire et les études électrochimiques au laboratoire des Professeurs Boudon et Ruhlmann. Le composé **43Ni** a quand même déjà pu être étudié par spectroscopie UV-visible et par spectroélectrochimie. Les premiers résultats montrent que la cyclisation et la cycloréversion du DTE, bien que lentes, semblent possibles. Ceci tend à confirmer l'impact positif des porphyrines métallées dans la cyclisation de DTEs proches de ces premières car l'édifice semble passer d'un DTE inactif photochimiquement avec des porphyrines bases libres⁹⁰ à un DTE actif photochimiquement et électrochimiquement avec des porphyrines métallées. En électrochimie, les résultats de cyclisation et de cycloréversion obtenus sont directement liés à la présence des porphyrines autour du DTE. Cette étude est la première à montrer un édifice moléculaire comportant un DTE dont les deux processus sont possibles par électrochimie.^{113,114} La prochaine étape de ces travaux est l'étude par photochimie du composé **43Zn** qui devrait montrer les mêmes facultés de cyclisation et de cycloréversion que **43Ni** et l'étude du composé **43H₂**, qui devrait, comme attendu, ne pas être photoactif. Il faudra aussi approfondir l'étude de la molécule **43Ni** pour déterminer le pourcentage de conversion au PSS de ce composé par RMN ¹H. Afin de pouvoir réaliser ces études, le laboratoire est en train de s'équiper de dispositifs de photoluminescence assez puissant pour une étude plus facile des composés, que ce soit par spectroscopies UV-visible ou RMN. Des études RPE pourrait permettre de mieux comprendre le rôle des radicaux cations des porphyrines de nickel dans nos édifices.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été la synthèse d'édifices moléculaires permettant la modélisation du binaire par mouvement sur des surfaces métalliques. Par leur robustesse et leur résistance à la fatigue, les DTEs sont des molécules utilisées pour des applications en électronique moléculaire. Les porphyrines sont elles aussi, par leurs propriétés électroniques, souvent employés dans la conception d'édifice moléculaire pour des applications en photonique, électronique, optoélectronique. De nombreuses études ont montré l'intérêt à coupler les DTEs aux porphyrines. Ainsi, il est possible de réguler la luminescence de porphyrines par l'état du DTE (ouvert ou fermé) ou bien de réguler le transfert d'électron d'une porphyrine vers un accepteur d'électron à nouveau en fonction l'état du DTE. Les DTEs permettent donc, quand ils sont intégrés dans des édifices moléculaires complexes, d'accéder à une lecture binaire des réponses à des stimuli extérieurs de ces mêmes systèmes.

La synthèse d'édifices moléculaires réunissant les DTEs et les porphyrines, pour des applications de spintronique sur surface, a été réalisée. Une nouvelle architecture, s'apparentant à des « tables basses moléculaires » avec comme « pieds » quatre DTEs et comme « plateaux » une porphyrine a été élaborée et une architecture comprenant un DTE lié à deux porphyrines par des espaceurs éthyngyles a été reproduite. Malgré des synthèses souvent laborieuses, les molécules cibles tetraDTEs-porphyrine (nos « tables basses ») avec un des groupements tolyles et des groupements pyridyles ont pu être obtenues et caractérisées. D'un point de vue synthétique, il faut continuer à chercher des nouvelles voies de synthèses pour accéder à la molécule cible avec des groupements thiols et si possible améliorer les rendements de synthèses de celle avec les groupements pyridyles. Les méthodes de synthèse sont peut-être le seul point faible des DTEs. Les rendements des réactions ne sont pas très élevés et la conception de DTEs avec des fonctions tel que les thiols est un défi au regard des différents types de réactions mis en œuvre au fur et à mesure de la synthèse. L'utilisation de DTEs souvent assez basiques dans la littérature pour des applications reflète bien ces difficultés de synthèses.

La fonction « interrupteur » des molécules cibles a été étudiées en solution par photochimie. Il ressort de ces études plusieurs remarques intéressantes. Tout d'abord, les processus de cyclisation et de cycloréversion sont actifs dans tous nos édifices avec un taux de conversion de DTE_o à DTE_c atteignant 88%. De façon générale, ceci a permis de mieux comprendre la nature de la communication électronique entre les DTEs et les porphyrines : le transfert d'énergie possible d'un DTE à une porphyrine se fait par le système conjugué et non

par la proximité spatiale. Ensuite, nous avons pu montrer l'impact de la métallation du noyau porphyrinique sur la cyclisation des DTEs ; par exemple, les porphyrines de nickel permettent la cyclisation et la cycloréversion du DTE dans l'édifice DTE-bis(porphyrines) alors que des porphyrines bases libres dans ce même type d'édifice inhibent ces processus du DTE. De plus, dans les tetraDTEs-porphyrines substituées par des fonctions toyles, l'utilisation d'une porphyrine de zinc augmente dramatiquement le taux de conversion des DTEs par rapport aux mêmes molécules avec une porphyrine base libre. Enfin, à notre connaissance, il n'existe aucun édifice moléculaire qui permettent de contrôler quantitativement la fluorescence d'une porphyrine grâce à la proximité d'un ou de plusieurs DTE comme le montre **9Zn**. Il va être maintenant intéressant d'observer le comportement de ces édifices sur des surfaces métalliques pour déterminer si les changements d'états des DTEs permettent d'induire un mouvement vertical de la porphyrine par rapport à la surface.

Des études en spectroélectrochimie sur le composé DTE-bis(porphyrines de nickel) ont permis de mettre en évidence la cyclisation et la cycloréversion du DTE. Ce résultat est, à notre connaissance, une première. En effet, jusqu'à présent, seule la cyclisation OU la cycloréversion étaient décrites dans la littérature pour une même molécule. Ce résultat très intéressant est attribué à la présence des porphyrines oxydées autour du DTE qui permet « d'alimenter » ce dernier en radicaux pour entraîner le processus de cyclisation. La cycloréversion est, quant à elle, engendrée par la réduction des porphyrines.

L'ensemble de ces résultats montrent que l'association des porphyrines et des DTEs dans des édifices avec certains critères bien précis, comme l'utilisation de métalloporphyrine, génère des interrupteurs moléculaires avec des propriétés électroniques uniques qui devraient s'avérer très intéressantes pour des applications en électronique moléculaire. En perspective, il serait intéressant d'étudier nos molécules sur une surface non métallique pour observer l'annihilation de la fluorescence à l'échelle d'une molécule unique. Il serait envisageable d'utiliser un système à trois sources lumineuses (une UV pour cycliser le DTE, une visible pour ouvrir le DTE et une à la longueur d'onde d'absorption de la bande de Soret de la porphyrine) et un détecteur de fluorescence. Avec des sources lumineuses assez puissantes et en contrôlant la quantité de photons émis, il doit être possible d'accéder à des processus de cyclisation et de cycloréversion rapides sans dégradation, comme l'ont montrées les études avec la Rayonet[®].

La combinaison de la compréhension de nos systèmes et d'une meilleure accessibilité des édifices tetraDTEs-porphyrines en explorant de nouvelles voies de synthèses avec la maîtrise des dépôts sur surface devrait donc permettre d'obtenir des systèmes efficaces pour des innovations en électroniques moléculaires.

Experimental section

General Information. Reagents and solvents of reagent-grade were purchased and used without further purification unless stated otherwise. THF was distilled over Na/benzophenone under argon. Column chromatography was performed with silica gel from Merck (Kieselgel 60; 63-200 μm or 40-63 μm). Mass spectra were performed by the "Service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie", Université de Strasbourg. ^1H NMR spectra were recorded on Bruker Advance 300 (300 MHz), 400 (400 MHz) or 500 (500 MHz) spectrometers. Chemical shifts were determined by taking the solvent as a reference: CDCl_3 (7.26 ppm) or CD_2Cl_2 (5.32 ppm). UV/Vis absorption spectra were recorded in pure dichloromethane using a Specord 205 or a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer in quartz cuvettes of 1 cm path length, against a reference of pure dichloromethane in a matched cuvette.

Compounds **2**,⁷¹ **3**,⁷² **6**,⁷³ **7**,⁷⁴ **10**,⁷⁸ **11**,⁷⁷ **14**,⁸⁰ **31**⁸⁴ were prepared according to the reported procedures.

Methods

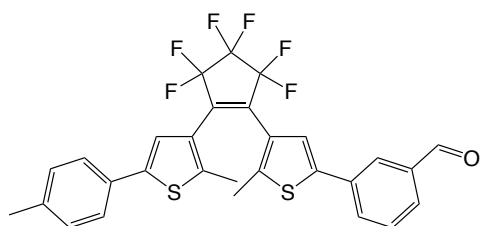
UV-visible absorption spectroscopy. The UV-visible absorption spectroscopic experiments of **9Co** in solution required a degassing procedure on a high-vacuum line in a degassing cell, which consists of a 10-mL Pyrex bulb and a 1-cm path length quartz cuvette, sealed from the atmosphere by a Teflon stopper. Three successive freeze-pump-thaw cycles were performed to degas the solution. For UV-visible absorption photoisomerization experiments of compounds **9H₂**, **9Zn** and **9Ni**, the solutions were not degassed and a 1 cm quartz cell was used. Photoisomerization in solution was performed with an LS series Light Source of ABET technologies, Inc (150 W xenon lamp), with single wavelength light filters "320FS 10-25" for ring-closure and "580FS 10-25" for cycloreversion. Photoisomerization in solution was performed with an LS series Light Source of ABET technologies, Inc (150 W xenon lamp), with single wavelength light filters "320FS 10-25" for ring-closure and "580FS 10-25" for cycloreversion. Irradiations for ^1H NMR experiments were carried out using a Rayonet® with 300 nm light emitting lamps.

Fluorescence. All the photophysical studies were performed in spectroscopy grade dichloromethane (Sigma Aldrich), using 1 cm optical path length Suprasil quartz cuvettes (Hellma). The studies were performed at a low concentration ($c = 5.0 \cdot 10^{-7}$ M), to keep the

absorbance at the excitation wavelength lower than 0.1 in order to avoid reabsorption of the emitted light. Emission spectra was recorded with an Agilent Cary Eclipse fluorometer. Photoisomerisation studies were performed with a Herolab UV 6ML 312 nm lamp, at an incident power density $P_d = 3.0 \text{ mW cm}^{-2}$ for DTE electrocyclization reaction. Visible light irradiation was carried out using an Edmund Optics illuminator equipped with a 150 W halogen lamp and a green filter ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, FWHM = 80 nm) at an incident power density $P_{d, 530 \text{ nm}} = 57 \text{ mW cm}^{-2}$, for DTE cycloreversion. During light irradiation, the solutions were always vigorously stirred.

UV-Vis-NIR and IR Spectroelectrochemical Measurements. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical experiments were performed with an optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell (University of Reading UK, Hartl, F.) equipped with a Pt mini-grid working electrode and CaF_2 optical windows. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical analyses have been carried out with a Zeiss MCS 601 UV-vis-NIR diode array spectrometer. Spectrophotometric analyses of the films have been conducted using a 0.1 mol L^{-1} solution of KCl in H_2O .

Synthesis of DTE (8).



Chemical Formula: $C_{29}H_{20}F_6OS_2$

Exact Mass: 562,09

Molecular Weight: 562,59

n-Butyl lithium (1.6 M in hexane, 1.2 mL, 1.91 mmol) was slowly added to a solution of bromothiophene **3** (566 mg, 1.74 mmol) in dry THF (20 mL) at -78 °C under argon. After 30 min, a solution of 2-methyl-3-(perfluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-(*p*-tolyl)thiophene **7** (662 mg, 1.74 mmol) in dry THF was added and the resulting mixture was allowed to warm to r.t. and stirred for 15 h. HCl (0.5 M, 10 mL) was then added and the mixture was stirred for 30 min. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with saturated $NaHCO_{3(aq)}$. The combined organic phases were then dried, filtered and evaporated to give the crude product as thick brown oil. Purification by column chromatography over silica gel (cyclohexane/ CH_2Cl_2 (4:1)) afforded **8** as a yellowish paste (440 mg, 782 μ mol, 45%).

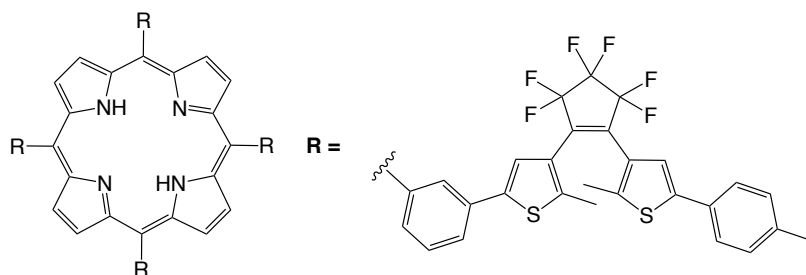
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 10.05 (s, 1H), 8.03 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.80 (m, 2H), 7.56 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 6.4$; 1.8 Hz, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.19 (dd, $J = 6.4$; 1.8 Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 14.69, 14.76, 21.34, 121.92, 123.65, 125.72, 125.79, 126.33, 126.39, 129.29, 129.83, 129.92, 130.65, 131.39, 134.53, 137.18, 138.13, 140.66, 140.85, 142.45, 142.70, 192.01.

^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$): δ ppm -110.9, -111.1, -132.9.

HRMS for $[C_{29}H_{20}F_6O_1S_2 + Na]^+$ calculated: $m/z = 585.0752$; found: $m/z = 585.0740$.

Synthesis of porphyrin (9H₂).



Chemical Formula: C₁₃₂H₈₆F₂₄N₄S₈

Exact Mass: 2438,42

Molecular Weight: 2440,61

To a degassed solution of **8** (341 mg, 584 μ mol) and pyrrole (40 μ L, 584 μ mol) in CH₂Cl₂ (58 mL) and ethanol (0.44 mL) was added BF₃·OEt₂ (1 M in CH₂Cl₂, 0.19 mL). After 1 h, *p*-chloranil (107 mg, 438 μ mol) was added to the mixture. After 1 h, solvent was removed under vacuum. Column chromatography over silica cyclohexane/CH₂Cl₂ (3/2)) afforded **9H₂** as purple powder (118 mg, 48 μ mol, 32%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm = 8.99 (s, 8H), 8.45 (s, 4H), 8.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 8.03 (dt, *J* = 7.8 Hz; 1.3 Hz, 4H), 7.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.53 (s, 4H), 7.36 (d, *J* = 7.9 Hz, 8H), 7.25 (s, 4H), 7.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 8H), 2.28 (s, 12H), 2.06 (s, 12H), 2.03 (s, 12H), -2.65 (s, 2H).

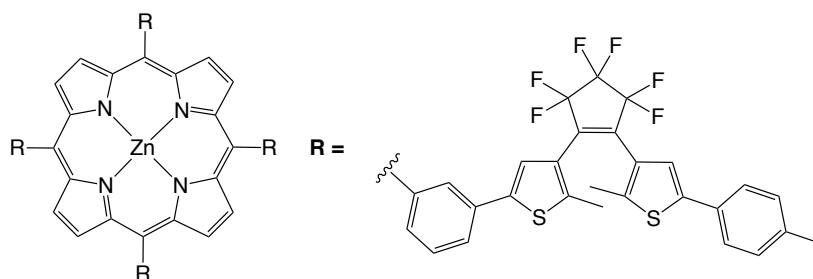
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ ppm 14.68, 21.12, 26.95, 29.76, 34.84, 34.97, 96.15, 119.61, 121.83, 123.14, 125.01, 125.47, 125.72, 126.22, 127.49, 129.58, 130.49, 131.47, 131.56, 131.87, 134.03, 137.84, 140.78, 141.86, 142.43, 142.90.

¹⁹F (282 MHz, CDCl₃): δ ppm -110.9, -111.1, -132.9.

HRMS for [C₁₃₂H₈₆F₂₄N₄S₈]⁺ calculated: *m/z* = 2439.4308. Found: *m/z* = 2439.4356.

UV-visible: (CH₂Cl₂, 298 K): λ (nm) [ϵ (M⁻¹·cm⁻¹)] 291 [130,000], 422 [530,000], 517 [21,000], 551 [8,200], 590 [6,300], 646 [3,900].

Synthesis of porphyrin (**9Zn**).



Chemical Formula: C₁₃₂H₈₄F₂₄N₄S₈Zn

Exact Mass: 2500,34

Molecular Weight: 2503,97

A solution of **9H₂** (50 mg, 21 μmol) and Zn(OAc)₂·2H₂O (23 mg, 105 μmol) in MeOH (0.22 mL) and CHCl₃ (2.2 mL) was stirred for 45 min at r.t. Solvents were removed under vacuum. Column chromatography over silica with CH₂Cl₂ afforded **9Zn** as a dark purple powder (50 mg, 20 μmol, 95%).

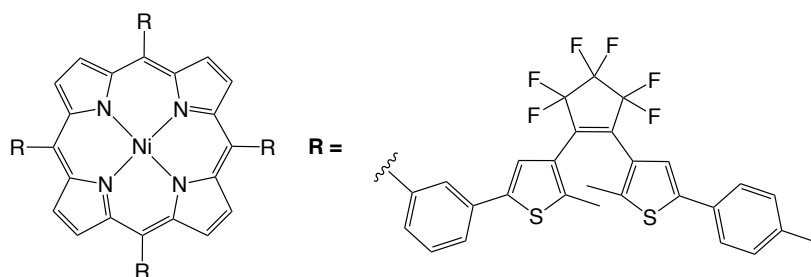
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm = 9.03 (s, 8H), 8.40 (s, 4H), 8.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.78 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.45 (s, 4H), 7.31 (m, 8H), 7.18 (s, 4H), 7.03 (m, 8H), 2.23 (s, 12H), 2.00 (s, 12H), 1.98 (s, 12H).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): -110.9, -111.1, -132.9.

HRMS for [C₁₃₂H₈₄F₂₄N₄S₈Zn + Na]⁺ calculated: *m/z* = 2523.3262. Found: *m/z* = 2523.3192.

UV-Visible (CH₂Cl₂, 298 K): λ (nm) [ε (M⁻¹.cm⁻¹)] 290 [130,000], 424 [580,000], 549 [23,000], 586 [4,100].

Synthesis of porphyrin (9Ni).



Chemical Formula: C₁₃₂H₈₄F₂₄N₄NiS₈

Exact Mass: 2494,34

Molecular Weight: 2497,29

A solution of **9H₂** (50 mg, 21 μmol) and Ni(acac)₂ (7 mg, 26 μmol) in PhCl (1 mL) was refluxed for 45 min. After cooling to r.t., the mixture was filtered over a column chromatography of silica gel (CH₂Cl₂) to yield **9Ni** as a red powder (50 mg, 20 μmol, 96%).

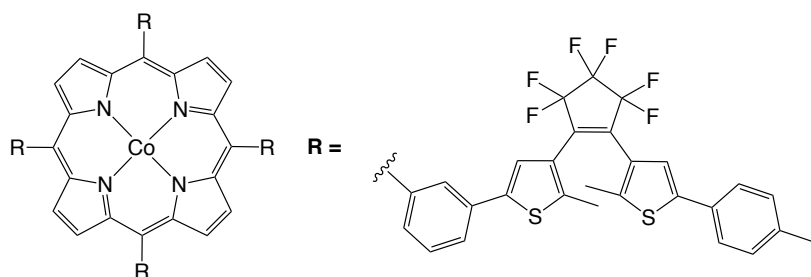
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm = 8.85 (s, 8H), 8.20 (s, 4H), 8.00 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.92 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.73 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.44 (s, 4H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H), 7.21 (s, 4H), 7.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H), 2.29 (s, 12H), 2.00 (s, 12H), 1.97 (s, 12H).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ ppm = -110.9, -111.0, -132.8.

HRMS for [C₁₃₂H₈₄F₂₄N₄NiS₈]⁺ calculated: *m/z* = 2494.3426. Found: *m/z* = 2494.3609.

UV-Visible (CH₂Cl₂, 298 K): λ (nm) [ε (M⁻¹.cm⁻¹)] 292 [110,000], 418 [240,000], 528 [17,000], 553 [5,100].

Synthesis of porphyrin (9Co).



Chemical Formula: C₁₃₂H₈₄CoF₂₄N₄S₈

Exact Mass: 2495,34

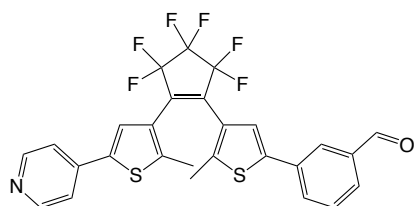
Molecular Weight: 2497,53

A solution of **9H₂** (50 mg, 21 μmol) and Co(OAc)₂·4H₂O (42 mg, 168 μmol) in MeOH (1 mL) and CHCl₃ (2 mL) was refluxed for 1 h. After cooling to r.t., solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL) and washed with H₂O (2 x 5 mL). The organic layer was concentrated under vacuum and filtered. A short column of silica with cyclohexane/CH₂Cl₂ (5/1) to afford **9Co** as a red powder (49 mg, 19 μmol, 93%).

HRMS for C₁₃₂H₈₄CoF₂₄N₄S₈⁺ calculated: m/z = 2495.3405. Found: m/z = 2495.3445.

UV-Visible (CH₂Cl₂, 298 K): λ (nm) [ε (M⁻¹.cm⁻¹)] 290 [120,000], 414 [280,000], 529 [15,000].

Synthesis of DTE (12).



Chemical Formula: $C_{27}H_{17}F_6NOS_2$

Exact Mass: 549,07

Molecular Weight: 549,55

To a solution of **3** (315 mg, 970 μ mol) in THF (10 mL), was added nBuli (0,75 mL, 1,13 mmol) dropwise at -78 °C. After 20 min, a degassed solution of **12** (298 mg, 810 μ mol) in THF (10 mL) at -78 °C was added by cannula. The mixture was warmed to r.t. and stirred 12 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 and washed with saturated $NaHCO_{3(aq)}$. The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered and evaporated to give a brown oil. The oil was taken in THF (30 mL) and treated with 0.5 M HCl. After 30 min, solvent was removed under vacuum. The residue was extracted with CH_2Cl_2 and washed with saturated $NaHCO_3$. The combined organic phases were then dried, filtered and evaporated to give a brown syrup. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/ CH_2Cl_2 (8:2)) afforded the DTE **13** as a yellow solid (329 mg, 551 μ mol, 68%).

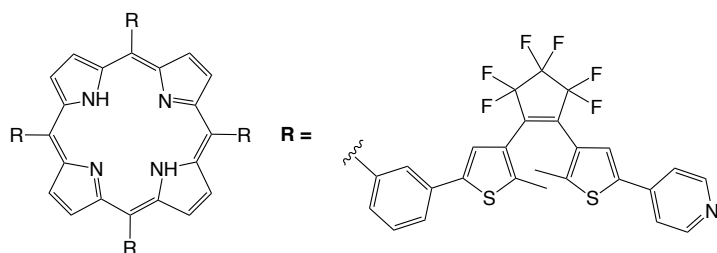
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 10.06 (s, 1H), 8.61 (dd, $J = 4.6; 1.6$ Hz, 2H), 8.03 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.81 (dt, $J = 7.7; 1.7$ Hz, 1H), 7.79 (dt, $J = 7.7; 1.7$ Hz, 1H), 7.57 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.41 (dd, $J = 4.6; 1.6$ Hz, 2H), 7.37 (s, 1H), 2.02 (s, 3H), 2.00 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 12.61, 12.75, 20.63, 20.89, 29.57, 117.50, 121.29, 122.74, 123.89, 124.04, 124.25, 127.37, 127.78, 129.20, 132.18, 135.01, 137.18, 138.14, 138.84, 140.22, 141.61, 148.53, 189.76.

^{19}F NMR (470 MHz, $CDCl_3$): δ ppm = -110.0, -110.1, -131.8

HRMS for $[C_{27}H_{18}F_6NOS_2]^+$ calculated: $m/z = 550.0729$. Found: $m/z = 550.0769$.

Synthesis of porphyrin (**13H₂**).



Chemical Formula: C₁₂₄H₇₄F₂₄N₈S₈

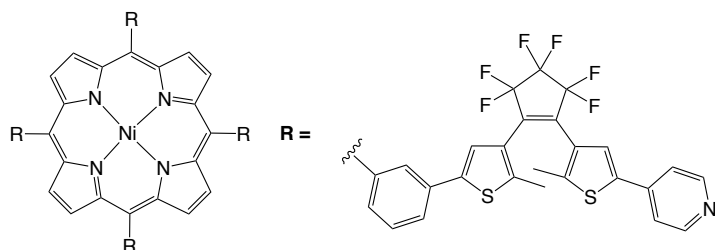
Exact Mass: 2386,34

Molecular Weight: 2388,45

To a degassed solution of **12** (300 mg, 550 μmol) and pyrrole (37 μL, 550 μmol) in CH₂Cl₂ (87 mL) and ethanol (0.65 mL) was added TFA (1.8 mL, 23,5 mmol, 43 éq). After 1 h, *p*-chloranil (107 mg, 438 mmol) was added to the mixture. After 1 h, solvent was removed under vacuum. Column chromatography over silica (CH₂Cl₂/MeOH (95:5)) afforded **13H₂** as purple powder (21 mg, 8.3 μmol, 7%). In front of purification issues, it was decided to metallate **13H₂** without perfect purification. For the same reason, the identity of the compound was only verified by ¹H NMR.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.90 (s, 8 H), 8.57 (broad, 4 H), 8.47 (broad, 8 H), 8.38 (s, 4 H), 8.16 (d, J = 8.1 Hz), 7.96 (d, J = 8.1 Hz), 7.77 (t, J = 8.1 Hz), 7.42 (m, 12 H), 2.03 (broad, 12 H), 1.95 (s, 12 H), -2.75 (s, 2 H).

Synthesis of porphyrin (13Ni).



Chemical Formula: C₁₂₄H₇₂F₂₄N₈NiS₈

Exact Mass: 2442,26

Molecular Weight: 2445,13

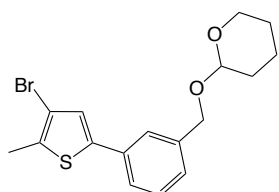
A solution of **14H₂** (21 mg, 8.3 μmol) and Ni(acac)₂ (2.7 mg, 10 μmol) in PhCl (1 mL) was refluxed for 45 min. After cooling to r.t., the mixture was filtered over a column chromatography of silica gel (CH₂Cl₂/MeOH (98:2)) to yield **9Ni** as a red powder (15 mg, 6.2 μmol, 75%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.81 (s, 8 H), 8.51 (broad, 8 H), 8.17 (s, 4 H), 8.01 (d, J = 7.3 Hz, 4 H), 7.90 (d, J = 7.3 Hz, 8 H), 7.72 (t, J = 7.3 Hz, 4 H), 7.44 (s, 4 H), 7.40 (s, 4 H), 7.33 (broad, 8 H), 2.03 (s, 12 H), 1.96 (s, 12 H).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ ppm = -110.0, -110.1, -132.8

HRMS for [C₁₂₄H₇₃F₂₄N₈NiS₈]⁺ calculated: m/z = 2443.2721. Found: m/z = 2443.2689.

Synthesis of 2-((4-(4-bromo-5-methylthiophen-2-yl)benzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (15).⁸¹



Chemical Formula: C₁₇H₁₉BrO₂S

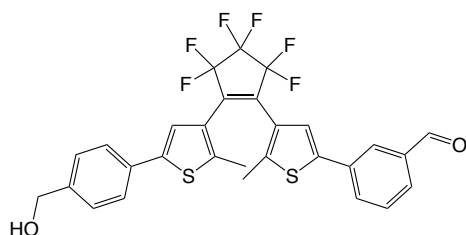
Exact Mass: 366,03

Molecular Weight: 367,30

n-Butyl lithium (1.6 M in hexane, 11 mL, 16.3 mmol) was added dropwise to a solution **16** (4 g, 14.8 mmol) in dry THF (30 mL) at -78 °C under argon. After 30 min, B(O^{*i*}Pr)₃ (3.06 g, 16.3 mmol) was added. After 10 minutes, the mixture was allowed to warm up at room temperature. The mixture was then added by cannula to a degassed solution of **4** (3.6 g, 14.1 mmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (207 mg, 2% mol) in saturated Na₂CO_{3(aq)} (15 mL). The mixture was refluxed for 16 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was taken in Et₂O, washed with saturated NaHCO_{3(aq)}, dried, filtered and evaporated to give a brown oil. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (1:1)) afforded **17** as a yellowish brown oil (3.66 g, 10.0 mmol, 71 %). The product was used without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.47 (dd, J = 6.4; 1.8 Hz, 2 H), 7.35 (dd, J = 6.4; 1.8 Hz, 2 H), 7.08 (s, 1 H), 4.77 (d, J = 12.4 Hz, 1 H), 4.70 (t, J = 3.3 Hz, 1 H), 4.49 (d, J = 12.4 Hz, 1 H), 3.90 (m, 1 H), 3.54 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H), 1.55-1.90 (m, 6 H).

Synthesis of DTEalcool (17).



Chemical Formula: $C_{29}H_{20}F_6O_2S_2$

Exact Mass: 578,08

Molecular Weight: 578,59

n-Butyl lithium (1.6 M in hexane, 4.4 mL, 6.65 mmol) was added dropwise to a solution of **17** (2.1 g, 5.7 mmol) in dry THF (20 mL) at -78 °C under argon. After 30 min, a solution of **15** (2.08 g, 4.75 mmol) in dry THF (20 mL) at -78 °C under argon was added. The mixture was warmed to room temperature and stirred 12 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was extracted with Et₂O and washed with saturated NaHCO_{3(aq)}. The combined organic phases were then dried, filtered and evaporated to give a brown oil. PPTS and ethanol was added and the mixture was heated 3 hours at 40 °C. The solvents were removed under vacuum. The residue was extracted with Et₂O and washed with saturated NaHCO_{3(aq)}. The combined organic phases were then dried, filtered and evaporated to give again a brown oil. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (1:1 to 2:3)) afforded **17** as a brown paste (760 mg, 1.28 mmol, 27 %).

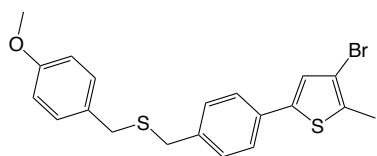
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 10.04 (s, 1 H), 8.03 (t, J = 1.9 Hz, 1 H), 7.80 (m, 2 H), 7.57 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 7.54 (dd, J = 6.4; 1.8 Hz, 2 H), 7.39 (dd, J = 6.4; 1.8 Hz, 2 H), 7.37 (s, 1 H), 7.28 (s, 1 H), 4.72 (s, 2 H), 2.00 (s, 3 H), 1.98 (s, 3 H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ ppm 14.72, 14.77, 22.81, 27.06, 31.74, 65.07, 122.52, 123.64, 125.92, 126,27, 126.36, 127.75, 129.32, 129.92, 131.38, 132.78, 134.48, 140.71, 140.83, 141.40, 142.20, 142.43, 192.01.

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃): δ ppm -109.9, -110.1, 131.8.

HRMS for [C₂₉H₂₀F₆NaO₂S₂]⁺ calculated: m/z = 601.0701. Found: m/z = 601.0676.

Synthesis of 3-bromo-5-(4-(((4-methoxybenzyl)thio)methyl)phenyl)-2-methylthiophene (22).



Chemical Formula: C₂₀H₁₉BrOS₂

Exact Mass: 418,01

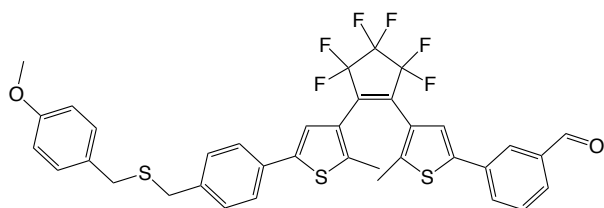
Molecular Weight: 419,40

n-Butyl lithium (1.6 M in hexane, 3.6 mL, 5.80 mmol) was added dropwise to a solution of **21** (1.9 g, 5.8 mmol) in dry THF (30 mL) at -78 °C under argon. After 30 min, B(O^{*i*}Pr)₃ (1.22 g, 6.5 mmol) was added. The mixture was stirred for 10 min and then allowed to warm up to r.t.. The mixture was then added by cannula to a degassed mixture of **4** (1.66 g, 6.5 mmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40 mg, 1% mol) in aqueous Na₂CO_{3(aq)} (1 M, 10 mL). The mixture was refluxed 2 days before the solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved with Et₂O and washed with saturated Na₂CO_{3(aq)}. The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and evaporated to give a thick brown oil as the crude product. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (8:2)) afforded **22** as a white solid (1.7 g, 4.1 mmol, 71%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 7.45 (dd, *J* = 6.4; 1.7 Hz, 2 H), 7.27 (dd, *J* = 6.4; 1.7 Hz, 2 H), 7.18 (dd, *J* = 6.5; 2.2 Hz, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 6.82 (dd, *J* = 6.5; 2.2 Hz, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 3.59 (s, 2 H), 3.57 (s, 2 H), 2.40 (s, 3 H)

HRMS for [C₂₀H₁₉BrKOS₂]⁺ calculated: *m/z* = 458,9672. Found: *m/z* = 458,9671.

Synthesis of DTE (23).



Chemical Formula: C₃₇H₂₈F₆O₂S₃

Exact Mass: 714,12

Molecular Weight: 714,80

n-Butyl lithium (1.6 M in hexane, 1.37 mL, 2.06 mmol) was added dropwise to a solution of **22** (785 mg, 1.87 mmol) in dry THF (15 mL) at -78 °C under argon. After 30 min, a degassed solution of **15** (820 mg, 1.87 mmol) in THF (15 mL) at -78 °C under argon was added by cannula. The mixture was warmed up to r.t. and stirred for 12 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved with Et₂O and washed with saturated NaHCO_{3(aq)}. The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and evaporated to give a brown oil. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (4:1) to (3:2)) afforded the protected DTE.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.64 (s, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.47 (dd, *J* = 6.3; 1.8 Hz, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.29 (dd, *J* = 6.3 Hz; 1.8 Hz), 7.27 (s, 1H), 7.21 (dd, 6.7; 2.0 Hz, 2H), 6.86 (dd, 6.7; 2.0 Hz, 2H), 5.84 (s, 1H), 4.10 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 3.60 (s, 2H), 3.58 (s, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

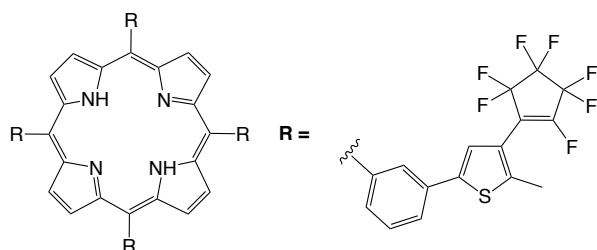
After dissolving the protected DTE in THF (40 mL), 0.5 M HCl_{aq} (10 mL) was added and the solution was stirred for 4 h. The solvent was removed under vacuum and the residue was extracted with Et₂O and washed with saturated NaHCO_{3(aq)}. The solvent was removed under vacuum to afford the product as a yellowish solid (854 mg, 1.20 mmol, 64%). ¹³C NMR revealed the presence of a by-product which was not an aldehyde and the ¹⁹F NMR allowed to say that this by-product is not fluorinated. For these reasons, the next step was performed without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 10.06 (s, 1 H), 8.03 (t, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.80 (m, 2 H), 7.57 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.48 (dd, *J* = 6.5; 1.7 Hz, 2 H), 7.38 (s, 1 H), 7.29 (dd, *J* = 6.5; 1.7 Hz, 2 H), 7.27 (s, 1 H), 7.21 (dd, *J* = 6.6; 2.1 Hz, 2 H), 6.85 (dd, *J* = 6.6; 2.1 Hz, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 3.59 (s, 2 H), 3.58 (s, 2 H), 2.00 (s, 3 H), 1.98 (s, 3 H).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ ppm -109.9, -110.1, -131.8.

HRMS: for [C₃₇H₂₈F₆KO₂S₃]⁺ calculated: *m/z* = 753.0787. Found: *m/z* = 753.0776.

Synthesis of porphyrin with half-DTE (25).



Chemical Formula: $C_{84}H_{42}F_{28}N_4S_4$

Exact Mass: 1766,18

Molecular Weight: 1767,48

To a degassed solution of **24** (724 mg, 1.83 mmol) and pyrrole (130 μ L, 1.83 mmol) in CH_2Cl_2 (182 mL) and ethanol (1.3 mL) was added $BF_3 \cdot OEt_2$ (0.08 mL). After 1 h, *p*-chloranil (337 mg, 1.37 mmol) was added to the mixture. After 1 h, solvent was removed under vacuum. Column chromatography over silica cyclohexane/ CH_2Cl_2 (1/1)) afforded **25** as purple powder (232 mg, 531 μ mol, 29%).

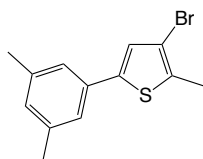
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 8.93 (s, 8 H), 8.43 (s, 4 H), 8.20 (d, $J = 7.6$ Hz, 4 H), 7.99 (d, $J = 7.6$ Hz, 4 H), 7.80 (t, $J = 7.6$ Hz, 4 H), 7.45 (s, 4 H), 2.50 (d, $J = 2.5$ Hz, 12 H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 14.89, 22.50, 22.71, 24.92, 29.10, 115.26, 119.10, 119.69, 120.79, 123.11, 125.28, 127.64, 131.79, 134.30, 142.38, 143.05, 143.59, 150.04, 152.33.

^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ ppm -108.4, -118.1, -127.2, -130.0.

HRMS: for $[C_{84}H_{43}F_{28}N_4S_4]^+$ calculated: $m/z = 1768.1949$. Found: $m/z = 1768.1950$.

Synthesis of 3-bromo-5-(3,5-dimethylphenyl)-2-methylthiophene (26).



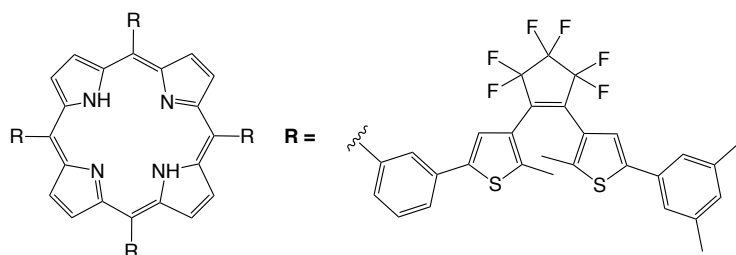
Chemical Formula: C₁₃H₁₃BrS

Molecular Weight: 281,21

To a degassed solution of **4** (2 g, 7.8 mmol) and *m*-xylylboronic acid (1.3 g, 8.6 mmol) in THF (80 mL) and aqueous Na₂CO₃ (1 M, 40 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (92 mg, 1% mol). The mixture was refluxed 16 hours before the solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved with Et₂O and washed with saturated Na₂CO_{3(aq)}. The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and evaporated to give a yellowish brown solid as the crude product. Column chromatography over silica gel (cyclohexane) afforded **26** as a white solid (1.5 g, 5.5 mmol, 71%). The product was used for the next step without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.13 (s, 2 H), 7.08 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 2.41 (s, 3 H), 2.33 (s, 6 H).

Synthesis of porphyrin with (27).



Chemical Formula: $C_{136}H_{94}F_{24}N_4S_8$

Exact Mass: 2494,49

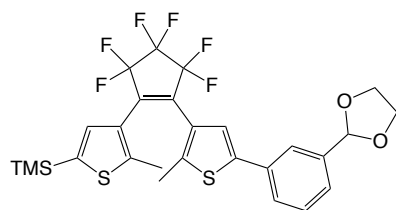
Molecular Weight: 2496,72

*n*Butyl lithium (1.6 M in hexane, 440 μ L, 660 μ mol) was added to a degassed solution of 26 (169 mg, 600 μ mol), in THF (10 mL) at -80 $^{\circ}$ C. The mixture was stirred 1 h and then added with cannula to a degassed solution of **25** (182 mg, 100 μ mol), in THF (10 mL) at -80 $^{\circ}$ C, previously treated with *n*Butyl lithium (1.6 M in hexane, 133 μ L, 200 μ mol). The mixture was warmed up to r.t. and stirred for 15 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved with Et₂O and washed with saturated NaHCO_{3(aq)}. The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and evaporated to give a brown oil. Two columns chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (8:2)) afforded the product as a purple powder (13 mg, 4 μ mol, 4%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.93 (s, 8 H), 8.42 (s, 4 H), 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.99 (d, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.79 (t, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.50 (s, 4 H), 7.24 (s, 4 H), 7.13 (s, 8 H), 6.89 (s, 4 H), 2.30 (s, 24 H), 2.01 (s, 12 H), 1.96 (s, 12 H), -2.74 (s, 2 H).

MS: for [C₁₃₆H₉₄F₂₄N₄S₈]⁺ calculated: m/z = 2494.49. Found: m/z = 2495.09.

Synthesis of DTE (32).



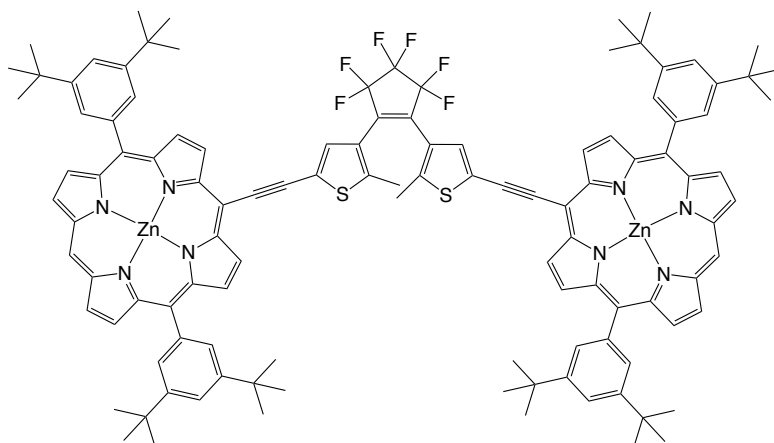
Chemical Formula: $C_{27}H_{26}F_6O_2S_2Si$

Molecular Weight: 588,70

n-Butyl lithium (1.5 M in hexane, 2.84 mL, 4.26 mmol) was added dropwise to a solution of **3** (1.16 g, 3.55 mmol) in dry THF (15 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon. After 30 min, a degassed solution of **31** (1.29 g, 3.55 mmol) in THF (15 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under argon was added by cannula. The mixture was warmed up to r.t. and stirred for 12 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved with Et_2O and washed with saturated $\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$. The organic phase was then dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to give a brown oil. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/ CH_2Cl_2 (4:1) to (3:2)) afforded **32** as a brownish paste (980 mg, 1.66 mmol, 47%). The product was use for the next step without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.63 (s, 1 H), 7.51 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H), 7.25 (s, 1 H), 7.13 (s, 1 H), 5.84 (s, 1 H), 4.11 (m, 4 H), 1.97 (s, 3 H), 1.85 (s, 3 H), 0,29 (s, 9 H).

Synthesis of porphyrin (43Zn).



Chemical Formula: $C_{115}H_{110}F_6N_8S_2Zn_2$

Exact Mass: 1908,68

Molecular Weight: 1913,07

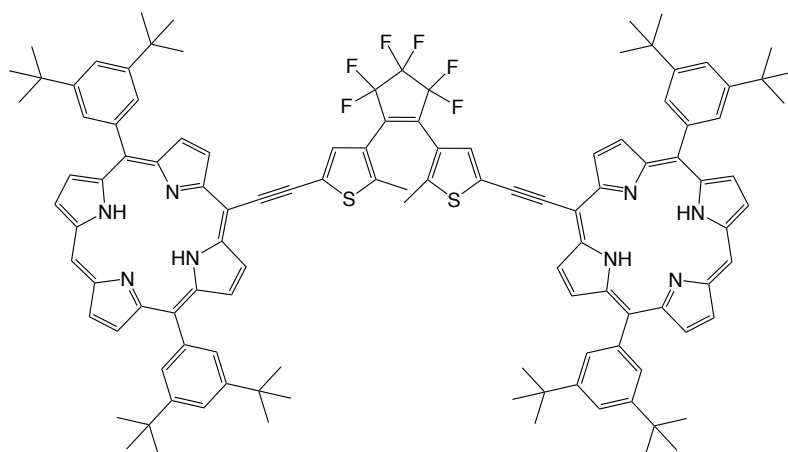
To a degassed solution of 10-bromo-5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphine (32 mg, 38 μ mol) and 3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-ethynyl-2-methylthiophene) (8 mg, 19 μ mol) in Et_3N (5 mL) were added $Pd_2(dba)_3$ (1.7 mg, 1.9 μ mol) and $AsPh_3$ (6 mg, 19 μ mol). The resulting mixture was stirred at 50 °C for 20 h. The solvent was removed under vacuum. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/ CH_2Cl_2 /pyridine (9:1:1) and then evaporation of the solvents with toluene to remove pyridine afforded the product as a green powder (m = 23 mg, 12 μ mol, 60%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 10.23 (s, 2 H), 9.83 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 9.36 (d, J = 4.7 Hz, 2 H), 9.12 (d, J = 4.7 Hz, 2 H), 9.09 (d, J = 4.7 Hz, 2 H), 8.11 (d, J = 1.7 Hz, 8 H), 7.84 (t, J = 1.7 Hz, 4 H), 7.79 (s, 2 H), 2.25 (s, 6 H), 1.56 (s, 72 H).

^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ ppm -110.9, -132.6.

HRMS: for $[C_{115}H_{110}F_6N_8S_2Zn_2]^+$ calculated: m/z = 1909.6808. Found: m/z = 1909.6857.

Synthesis of porphyrin (43H₂).



Chemical Formula: C₁₁₅H₁₁₄F₆N₈S₂

Exact Mass: 1784,85

Molecular Weight: 1786,34

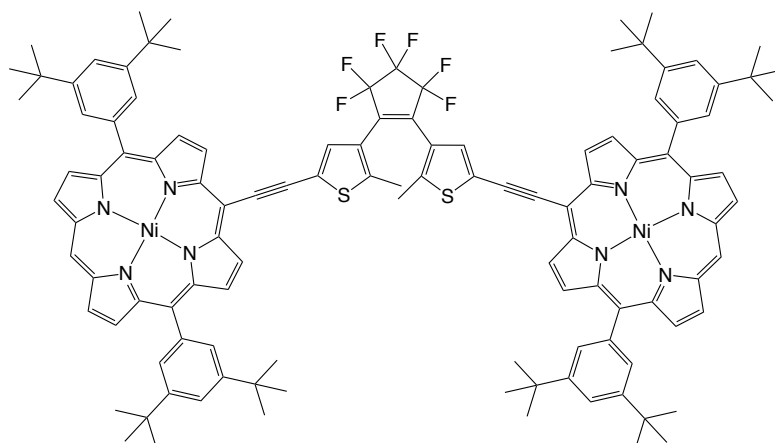
A solution of **43Zn** (13 mg, 6.9 μ mol) in CH₂Cl₂ was stirred 1 hour with few drops of TFA at room temperature. A saturated aqueous solution of Na₂CO₃ was added and the solvent was removed under vacuum. The combined organic phases were then dried, filtered and evaporated. Column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (85:15)) afforded the product as a greenish purple powder (12 mg, 6.7 μ mol, 97%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 10.18 (s, 2 H), 9.77 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 9.29 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 9.04 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 9.00 (d, J = 4.7 Hz, 4 H), 8.11 (d, J = 1.6 Hz, 8 H), 7.84 (t, J = 1.6 Hz, 4 H), 7.81 (s, 2 H), 2.52 (s, 6 H), 1.57 (s, 72 H), -2.43 (s, 4 H).

¹⁹F (282 MHz, CDCl₃): δ ppm -110.96, -132.57.

HRMS: for [C₁₁₅H₁₁₄F₆N₈S₂]²⁺ calculated: m/z = 893.9345. Found: m/z = 893.9322.

Synthesis of porphyrin (**43Ni**).



Chemical Formula: $C_{115}H_{110}F_6N_8Ni_2S_2$

Exact Mass: 1896,69

Molecular Weight: 1899,70

A solution of **43H₂** (12 mg, 6.7 μ mol) and Ni(acac)₂ in chlorobenzene was refluxed. After 2 h, the solution was cooled to r.t. and the solvent was removed under vacuum. Short column chromatography over silica gel (cyclohexane/CH₂Cl₂ (7:3)) afforded **43Ni** as a red powder (11 mg, 5.9 μ mol, 88%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 9.80 (s, 2 H), 9.58 (d, J = 5.0 Hz, 4 H), 9.09 (d, J = 4.8 Hz, 4 H), 8.91 (d, J = 5.0 Hz, 4 H), 8.87 (d, J = 4.8 Hz, 4 H), 7.89 (d, J = 1.8 Hz, 8 H), 7.76 (t, J = 1.8 Hz, 4 H), 7.70 (s, 2 H), 2.20 (s, 6 H), 1.50 (s, 72 H).

¹⁹F (282 MHz, CDCl₃): δ ppm -111.0, -132.6.

HRMS: for [C₁₁₅H₁₁₀F₆N₈S₂Ni₂]⁺ calculated: m/z = 1896.6901. Found: m/z = 1896.6871.

UV-visible: (CH₂Cl₂, 298 K): λ (nm) [ϵ (M⁻¹.cm⁻¹)] 301 [17,000], 328 [15,000], 438 [145,000], 545 [11,600], 586 [11,800].

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : A) PREMIER TRANSISTOR A POINT DE CONTACT INVENTE DANS LES LABORATOIRES BELL, NEW JERSEY, 1947. B) PHOTOS DES TROIS INVENTEURS DU TRANSISTOR : LES AMERICAINS JOHN BARDEEN, WILLIAM SHOCKLEY ET WALTER BRATTAIN. C) SUBSTRAT EN OXYDE DE SILICIUM AVEC DES ELECTRODES D'OR. VINGT OFETS PAR SUBSTRAT COMMERCIALISES PAR OSSILA.™	8
FIGURE 2 : DISPOSITIF MAGNETIQUE DE STOCKAGE A VALVE DE SPIN. GAUCHE : LES COUCHES MAGNETIQUES (BLEU) SONT ORIENTEES PARALLELEMENT ; FAIBLE RESISTANCE AU PASSAGE DU COURANT. DROITE : LES COUCHES MAGNETIQUES (BLEU) SONT ORIENTEES ANTIPARALLELEMENT ; FORTE RESISTANCE AU PASSAGE DU COURANT.	9
FIGURE 3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE JONCTION TUNNEL MAGNETIQUE DANS LE CAS DE DEUX COUCHES FERROMAGNETIQUES IDENTIQUES SEPEEES PAR UNE BARRIERE ISOLANTE. L'EFFET TUNNEL CONSERVE LE SPIN. QUAND LA MAGNETISATION DES COUCHES FERROMAGNETIQUES EST PARALLELE (HAUT), L'ELECTRON TRAVERSA PLUS FACILEMENT LA BARRIERE QUE DANS LE CAS OU LA MAGNETISATION DES COUCHES EST ANTIPARALLELE (BAS). (REPRODUIT AVEC LA PERMISSION DE LA REFERENCE 1)	11
FIGURE 4 : JONCTION TUNNEL MAGNETIQUE ORGANIQUE DE TYPE LSMO/ALQ ₃ /CO AVEC UNE TMR MESUREE DE 300% A 2 K. (REPRODUIT AVEC LA PERMISSION DE LA REFERENCE 9).....	12
FIGURE 5 : POLARISATION DE SPIN D'UNE MNPC EN FONCTION DE LA DISTANCE MNPC/SURFACE DE CO. A) 6,6 Å : PAS DE POLARISATION. B) 3,5 Å : FAIBLE POLARISATION. C) 2,1 Å : POLARISATION FORTE DU SPIN DE LA MNPC UNE FOIS CHIMISORBEE SUR LA SURFACE DE CO. ¹⁴	13
FIGURE 6 : REPRESENTATION DES EDIFICES POPRHYRINES-DTES SUR SURFACE. GAUCHE : LA PORPHYRINE INTERAGIT AVEC LA SURFACE. DROITE : LA PORPHYRINE EST TROP ELOIGNEE DE LA SURFACE.	14
FIGURE 7 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA TORSION DU CRISTAL PHOTOINDUITE. B) OBSERVATION REEL DU CHANGEMENT DE CONFIGURATION DU CRISTAL PAR IMPULSION LUMINEUSE UV OU VISIBLE.	15
FIGURE 8 : LES FAMILLES DE PHOTOCROMES SOUS LUMIERE VISIBLE (GAUCHE) ET LUMIERE UV (DROITE) : A) DIAZOBENENES, B) SPYROPYRANES, C) FURYLFULGIDES, D) DIARYLETHENES.	16
FIGURE 9 : GAUCHE : PHOTOCYCLISATION 2 + 2 + 2 CONROTATOIRE. DROITE : THERMOCYCLISATION 2 + 2 + 2 DISROTATOIRE.	17
FIGURE 10 : GAUCHE : LA BARRIERE D'ACTIVATION DE LA CYCLOREVERSION (FERME --> OUVERT) EST FAIBLE, LE DAE EST THERMIQUEMENT INSTABLE. MILIEU : LA BARRIERE D'ACTIVATION DE LA CYCLOREVERSION EST ELEVEE, LE DAE EST THERMIQUEMENT STABLE. DROITE : LA BARRIERE D'ACTIVATION DE LA CYCLOREVERSION EST ELEVEE, LE DAE EST THERMIQUEMENT STABLE. L'ISOMERE FERME EST PLUS STABLE QUE L'ISOMERE OUVERT : CAS DES DTES.	18
FIGURE 11 : LES DEUX REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DES DTES. L'ISOMERISATION CIS – TRANS ET LA CYCLISATION 2 + 2 + 2. DTEo = DTE EN FORME OUVERTE ET DTEc = DTE EN FORME FERMEE. (--) ETHENE CYCLIQUE EMPECHANT L'ISOMERISATION CIS – TRANS.	19
FIGURE 12 : GAUCHE : REACTION D'OXYDATION D'UN DTE CYCLISE EN ANALOGUE DE PHENANTRENE. DROITE : PRODUIT A DEUX CYCLES A 6 VENANT DE LA DEGRADATION DES DTES PAR IRRADIATION.....	19
FIGURE 13 : DIFFERENCE DE LONGUEUR FIGURE 14 : SPECTRES D'ABSORPTION D'UN DTEo (--). SPECTRE D'ABSORPTION	20
FIGURE 15 : SYSTEME MOLECULAIRE ON-OFF POUR LA COMPLEXATION DE CATIONS. EN FONCTION DE L'ETAT DU DTE, LA COMPLEXATION DE CATIONS EST POSSIBLE OU NON.	21
FIGURE 16 : A) INTERRUPTEUR DE FLUORESCENCE MOLECULAIRE. B) SCHEMA D'ENERGIE DES COMPOSANTS DANS (A).	22
FIGURE 17 : OLED UTILISANT DES DTES POUR COMMUTER LA FONCTION LUMINEUSE. A) XDTE OUVERT ET FERME. B) SCHEMA DE L'OLED AVEC LES NIVEAUX D'ENERGIE HOMO ET LUMO DES COMPOSANTS. C) XDTEo, L'EMISSION EST OFF. D) XDTEc L'EMISSION EST ON.	23
FIGURE 18 : A) DTE INSERE DANS UNE JONCTION CASSE (FERINGA, 2003). ³⁹ B) DTE ANCRE SUR UNE SURFACE D'OR ET LIE DE MANIERE COVALENTE A UNE POINTE STM (GUST ET LINDSAY, 2005). ⁴¹ C) DTE ANCRE SUR UNE SURFACE D'OR (FERINGA 2006). ³²	24
FIGURE 19 : GAUCHE : L'IRRADIATION A 420 NM DU DTEc ENTRAINE LA CONVERSION EN DTEo (FIGURE 18c) : L'INTENSITE LUMINEUSE DIMINUE SUR L'IMAGE STM. DROITE : LE PHENOMENE EST REVERSIBLE ET QUAND DTEo EST IRRADIE A 313 NM, IL Y A CYCLISATION ET L'IMAGE STM EST PLUS LUMINEUSE.	25
FIGURE 20 : NOYAU PORPHYRIQUE.....	25
FIGURE 21 : SYNTHESE DE PHTALOCYANINE.	26
FIGURE 22 : METHODES DE SYNTHESE DE (A) 'ADLER ET LONGO ET (B) LINDSEY.	26

FIGURE 23 : A) PORPHYRINE PORTANT DES PHENYLES SUBSTITUES EN ORTHO : PAS DE LIBRE ROTATION AUTOUR DE L'AXE MESO. B) PORPHYRINE PORTANT DES PHENYLES SUBSTITUES EN META : LIBRE ROTATION AUTOUR DE L'AXE MESO.....	27
FIGURE 24 : GAUCHE : MOLECULE SYNTHETISEE PAR BRANDA POUR ETUDIER L'ANNIHILATION DE LA FLUORESCENCE DES PORPHYRINES EN FONCTION DE L'ETAT DU DTE. DROITE : MODULATION DE L'INTENSITE D'EMISSION DURANT L'IRRADIATION A 313 NM (ZONE BLANCHE) ET L'IRRADIATION > 480 NM (ZONE GRISE).	28
FIGURE 25 : EDIFICE SUPRAMOLECULAIRE.....	28
FIGURE 26 : GAUCHE : LE DTEC EST SEULEMENT COORDINE A UNE PORPHYRINE DE ZINC ALORS QUE LE DTEO EST COORDINE AUX DEUX PORPHYRINES DE ZINC. DROITE : SPECTRE UV-VISIBLE DE DTEO-P ₂ (- -) ET SPECTRE UV-VIS DE DTEC-P ₂ (—). ENCART : SPECTRE D'EMISSION DE DTEO-P ₂ ET DTEC-P ₂ APRES EXCITATION A 748 NM.	29
FIGURE 27 : A) LE DTE EST OUVERT, LA PORPHYRINE FLUORESC. B) LE DTE EST FERME, IL Y A TRANSFERT D'ENERGIE EN CASCADE DU FULGIMIDE AU DTE : LA PORPHYRINE NE FLUORESC PAS.	30
FIGURE 28 : TRIADE SYNTHETISE PAR LE GROUPE DE GUST POUR LE CONTROLE DE TRANSFERT D'ELECTRONS.	30
FIGURE 29 : TETRADE COMPRENANT DEUX CHROMOPHORES, UNE PORPHYRINE ET UN C ₆₀ . DHI : ISOMERE DU FULGIMIDE ABSORBANT DANS L'UV. BT : ISOMERE DU FULGIMIDE ABSORBANT DANS LE VISIBLE. DTEO : ISOMERE DU DTE OUVERT. DTEC : ISOMERE DU DTE CYCLISE.	32
FIGURE 30 : HAUT : VARIATION D'INTENSITE DE LA LUMIERE BLANCHE. MILIEU : ETAT DE L'IRRADIATION DANS L'UV. BAS : RENDEMENT DE TRANSFERT DE CHARGE DE LA PORPHYRINE AU C ₆₀	32
FIGURE 31 : PORPHYRINES BASE-LIBRE CIBLES.	39
FIGURE 32 : SPECTRE RMN ¹⁹ F DU COMPOSE 8 DANS LE CDCL ₃	41
FIGURE 33 : SPECTRE RMN ¹ H DU COMPOSE 8 DANS LE CDCL ₃	42
FIGURE 34 : SPECTRES D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9H₂ DANS LE DCM. SPECTRE AVANT IRRADIATION (ROUGE). UNE FOIS LE PSS ATTEINT (VERT). APRES REOUVERTURE (BLEU).	53
FIGURE 35 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9H₂ DANS LE DCM PENDANT LA CYCLOREVERSION (IRRADIATION A 580 NM). APRES 110 MIN, TOUT LES DTES SONT OUVERTS.....	54
FIGURE 36 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9Ni DANS LE DCM PENDANT LA CYCLISATION (IRRADIATION A 320 NM). APRES 120 MIN, LE PSS EST ATTEINT.	55
FIGURE 37 : A) RAYONET® 300 NM. B) VU DU PUIT DE LA RAYONET®.....	56
FIGURE 38 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9Ni DANS LE DCM. SPECTRE AVANT IRRADIATION (BLEU). UNE FOIS LE PSS ATTEINT (ROUGE). DEGRADATION DES DTES QUAND L'IRRADIATION EST TROP LONGUE (VERT).	56
FIGURE 39 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9Zn DANS LE DCM. SPECTRE AVANT IRRADIATION (BLEU). UNE FOIS LE PSS ATTEINT (ROUGE). APRES REOUVERTURE (VERT).	57
FIGURE 40 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9Co DANS LE DCM NON DEGAZE. SPECTRES JUSQU'AU PSS (—). UNE FOIS LE PSS ATTEINT, APPARITION DE LA NOUVELLE ESPECE (— · —). PENDANT LA CYCLOREVERSION JUSQU'A REOUVERTURE COMPLETE DES DTES (- -).	58
FIGURE 41 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 9Co DANS LE DCM DEGAZE. SPECTRE AVANT IRRADIATION (BLEU). UNE FOIS LE PSS ATTEINT (VERT). APRES REOUVERTURE (ORANGE).	58
FIGURE 42 : SUIVI PAR RMN ¹ H DE LA PHOTOCYCLISATION DE 9H₂ , REGION AROMATIQUE, DANS LE CD ₂ CL ₂ PAR IRRADIATION A LA RAYONET® 300 NM.	59
FIGURE 43 : SUIVI PAR RMN ¹ H DE LA PHOTOCYCLISATION DE 9H₂ , REGION ALIPHATIQUE, DANS LE CD ₂ CL ₂ PAR IRRADIATION A LA RAYONET® 300 NM. T = 0 MIN (—), T = 10 MIN (—), T = 90 MIN (—).	60
FIGURE 44 : SUIVI PAR RMN ¹ H DE LA PHOTOCYCLISATION DE 9Ni , REGION AROMATIQUE, DANS LE CDCL ₃ SOUS IRRADIATION A 300 NM.	60
FIGURE 45 : SUIVI PAR RMN ¹ H DE LA PHOTOCYCLISATION DE 9Ni , REGION ALIPHATIQUE, DANS LE CDCL ₃ SOUS IRRADIATION A 300 NM.	61
FIGURE 46 : SUIVI PAR RMN ¹ H DE LA PHOTOCYCLISATION DE 9Zn , REGION AROMATIQUE, DANS LE CDCL ₃ A 300 NM.	61
FIGURE 47 : EXEMPLE D'ESPECE EN SOLUTION APRES 62% PHOTOCYCLISATION (PSS) DE 9H₂	62
FIGURE 48 : TRIADES SCHEMATISEES SYNTHETISEES PAR LE GROUPE D'IRIE AVEC LES TROIS LONGUEURS D'ESPACEUR DIFFERENTES.	63
FIGURE 49 : SCHEMA DES DEUX DIFFERENTS TYPES DE TRANSFERTS D'ENERGIE NON RADIATIF ENTRE DEUX CHROMOPHORES. HAUT : TRANSFERT A TRAVERS L'ESPACE DE TYPE FÖRSTER. BAS : TRANSFERT AU TRAVERES DES ORBITALES DE TYPE DEXTER.	64
FIGURE 50 : SPECTRE D'ABSORPTION ET D'EMISSION DE 9H₂ DANS LE CYCLOHEXANE. (—) SPECTRE D'ABSORPTION TOUT OUVERT. (—) SPECTRE D'ABSORPTION APRES IRRADIATION A 312 NM. (- -) SPECTRE D'EMISSION DE LA	

PORPHYRINE TOUT OUVERT ($\lambda_{\text{exc}} = 429 \text{ nm}$). (- -) SPECTRE D'EMISSION APRES IRRADIATION A 312 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 429 \text{ nm}$).....	65
FIGURE 51 : SPECTRE D'ABSORPTION ET D'EMISSION DE 9H₂ DANS LE CYCLOHEXANE. (—) SPECTRE D'ABSORPTION AU PSS. (—) SPECTRE D'ABSORPTION APRES REOUVERTURE DES DTEs AVEC UNE SOURCE DE LUMIERE VERTE (ENVIRON 560 nm). (- -) SPECTRE D'EMISSION DE LA PORPHYRINE AU PSS ($\lambda_{\text{exc}} = 429 \text{ nm}$). (- -) SPECTRE D'EMISSION DE LA PORPHYRINE APRES REOUVERTURE DES DTEs ($\lambda_{\text{exc}} = 429 \text{ nm}$).	66
FIGURE 52 : SPECTRE D'ABSORPTION ET D'EMISSION DE 9Zn DANS LE CYCLOHEXANE. (—) SPECTRE D'ABSORPTION TOUT OUVERT (—) SPECTRE D'ABSORPTION AU PSS APRES IRRADIATION A 312 nm. (- -) SPECTRE D'EMISSION DE LA PORPHYRINE TOUT OUVERT ($\lambda_{\text{exc}} = 421 \text{ nm}$). (- -) SPECTRE D'EMISSION DE LA PORPHYRINE AU PSS ($\lambda_{\text{exc}} = 421 \text{ nm}$).	66
FIGURE 53 : SUR TOUTES LES PHOTOS : PILULIER DE GAUCHE : SOLUTION DE 9Zn DANS DU 1-PHENYLOCTANE ; PILULIER DE DROITE : SOLUTION DE 9Zn DANS DU 1,3,5-TRICHLOROBENZENE. LAMPE EMETTANT A 312 nm : PUISSANCE DE 2,5 mW.cm ⁻² . LAMPE EMETTANT DE LA LUMIERE VERTE : PUISSANCE DE 57 mW.cm ⁻²	67
FIGURE 54 : A) IMAGE AFM D'UN DEPOT DE 9H₂ SUR SURFACE DE VERRE PAR SPIN-COATING. LES AMAS DE 9H₂ SONT LES TACHES TRES LUMINEUSES. B) PROFIL ET MESURE DE LA HAUTEUR D'UN AMAS DE 9H₂ . LA TACHE TRES LUMINEUSE SUR L'IMAGE REPRESENTE UN AMAS DE 4 nm DE HAUTEUR. C) IMAGE STM D'UN DEPOT DE 9H₂ SUR SURFACE D'OR PAR DIP-COATING. IL Y A DIFFERENTS NIVEAUX DE COUCHE DE MOLECULE SUR LA SURFACE. D) IMAGE STM DU MEME DEPOT APRES RECUIT EN UHV A 150 °C PENDANT UNE HEURE ET MONOCOUCHE A FAIBLE DENSITE DE 9H₂	70
FIGURE 55 : A) EDIFICE DTE-BIS(PORPHYRINE) CIBLE AVEC M = Zn, Ni, H ₂ . B) DTE-BIS(PORPHYRINE BASE LIBRE) D'IRIE AVEC L'ESPACEUR ETHYNYLE.	72
FIGURE 56 : A) DIMERE DE PORPHYRINES DE ZINC SYNTHETISE PAR THERIEN. B) DIMERE DE PORPHYRINES DE ZINC SYNTHETISE PAR ANDERSON. C) AGREGAT DES DIMERES DE ANDERSON BLOQUANT LA LIBRE ROTATION DES PORPHYRINES.	74
FIGURE 57 : DIMERES DE PORPHYRINES LIES PAR DU PALLADIUM.	75
FIGURE 58 : A) STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU "PAC MAN" A L'ETAT FONDAMENTALE. LES DEUX PORPHYRINES SONT COFACIALES. B) SCHEMA DE L'ARRANGEMENT DES PORPHYRINES EN FONCTIONS DE LEURS ETAT REDOX.	75
FIGURE 59 : GAUCHE : EDIFICE AVEC DEUX PORPHYRINE COFACIAL PERMETTANT LE TRANSFERT D'ENERGIE DE ZNOEP A ZNTPP (ROUGE). DROITE : SPECTRE D'EMISSION DE : ZNOEP, $\lambda_{\text{ex}} = 553 \text{ nm}$ (—), ZNTPP, $\lambda_{\text{ex}} = 575 \text{ nm}$ (—), DIMERE, $\lambda_{\text{ex}} = 553 \text{ nm}$, (- · · -), $\lambda_{\text{ex}} = 565 \text{ nm}$ (· · ·), $\lambda_{\text{ex}} = 575 \text{ nm}$ (—).	76
FIGURE 60 : A) DIMERE COMPRENANT UNE PORPHYRINE BASE LIBRE ET UNE PORPHYRINE DE ZINC SEPARÉES PAR UN ESPACEUR LONG CONJUGUE. B) ESPACEUR MESITYLE POUR PERTURBER L'ARRANGEMENT COPLANAIRE DES PORPHYRINES.	77
FIGURE 61 : EXEMPLE DE FIL PORPHYRINIQUE PERMETTANT LE TRANSFERT D'ENERGIE D'UN BDPY A UNE PORPHYRINE BASE-LIBRE.	77
FIGURE 62 : HAUT : PORTE OPTOELECTRONIQUE ON, LA PORPHYRINE BASE-LIBRE FLUORESC. BAS : PORTE OPTOELECTRONIQUE OFF, LA PORPHYRINE BASE-LIBRE N'EMET PAS. LES FLECHES EN POINTILLES REPRESENTENT LE TRANSFERT FINAL D'ENERGIE QUAND MGP EST OXYDE.	78
FIGURE 63 : EDIFICE PORPHYRINE-DTE-PORPHYRINE 43M LIE PAR DES PONTS ETHYNES ANALOGUE A L'EDIFICE D'IRIE.	79
FIGURE 64 : RMN ¹ H DE 43Ni DANS LE CDCl ₃ (300 MHz).	81
FIGURE 65 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 43Ni DANS LE CDCl ₃ ; FORME TOUT OUVERT.	82
FIGURE 66 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DU DTE 39 DANS LE CH ₂ CL ₂ . DTE TOUT OUVERT (—). DTE PARTIELLEMENT FERME (—) APRES IRRADIATION A 254 nm.	82
FIGURE 67 : SPECTRE D'ABSORPTION UV - VISIBLE DU COMPOSE 43Ni AVANT IRRADIATION (—), APRES 125 MINUTES D'IRRADIATION A 365 nm (—) ET APRES 55 MINUTES D'IRRADIATION A 580 nm (- -).	83
FIGURE 68 : GAUCHE : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 43Ni DANS LE CH ₂ CL ₂ SOUS IRRADIATIONS UV ET VISIBLE SIMULTANÉES. DROITE : SPECTRE DIFFERENTIEL ENTRE LE SPECTRE D'ABSORPTION INITIAL DE 43Ni (DTEo) (—) ET LE SPECTRE D'ABSORPTION UNE FOIS LE PSS ATTEINT DANS CES CONDITIONS D'ILLUMINATIONS (—).	85
FIGURE 69 : SPECTRE DIFFERENTIEL D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE 43Ni DANS LE CH ₂ CL ₂ PENDANT LE BALAYAGE DE 0 A 1,8 V ($v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$).	86
FIGURE 70 : VARIATION DES ABSORPTIONS DE LA BANDE DE Soret (—), DU DEBUT DE LA BANDE DU DTEc (—) ET DE LA BANDE DE LA PORPHYRINE DANS LE PROCHE IR (—) SUR PLUSIEURS CYCLES ALLER-RETOUR ELECTROCHIMIQUES CONTINUS DE 0 V A 1,8 V ($v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$).	86
FIGURE 71 : GAUCHE : EVOLUTION DU SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DU DTE 39 DANS LE CH ₂ CL ₂ DURANT L'ILLUMINATION CONTINUE PAR LA SOURCE DE LUMIERE UV ET LA SOURCE DE LUMIERE VISIBLE-NIR.	

DROITE : EVOLUTION DU SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DU DTE 39 DANS LE CH ₂ CL ₂ PENDANT LE BALAYAGE DE 0 A 1,8 V (v = 0,005 Vs ⁻¹).	87
FIGURE 72 : PROPOSITION DE MECANISME RADICALAIRE POUR LA CYCLISATION ET LA CYCLOREVERSION DE 43Ni PAR ELECTROCHIMIE.....	88

LISTE DES SCHÉMAS

SCHEMA 1 : SYNTHÈSE DE DTES PONTES PAR UN ANHYDRIDE MALEIQUE DECRITE PAR IRIE.	34
SCHEMA 2 : A) SYNTHÈSE DE DTES PONTES PAR UN ANHYDRIDE MALEIQUE DECRITE PAR KRAYUSHKIN. B) SYNTHÈSE DES DTES PONTES AVEC DES ANHYDRIDES MALEIQUES PEU COUTEUSE.	35
SCHEMA 3 : SYNTHÈSE DE DTES PONTES PAR UN CYCLOPENTENE DECRITE PAR FERINGA.	36
SCHEMA 4 : SYNTHÈSE D'ANALOGUE DE DTES PONTES PAR UN CYCLOPENTENE DECRITE PAR HECHT.	36
SCHEMA 5 : SYNTHÈSE DE DTE PONTE PAR UN PERFLUOROCYCLOPENTENE.	37
SCHEMA 6 : MECANISME DE LA REACTION D'ADDITION ELIMINATION PERMETTANT LA SYNTHÈSE DES DTES A PARTIR DU THIENYLITHIUM.	37
SCHEMA 7 : SYNTHÈSE DE DTE PONTE PAR UN PERFLUOROCYCLOPENTENE EN UTILISANT LA REACTION DE McMURRY.	37
SCHEMA 8 : RETROSYNTHÈSE DES DTES CIBLES.	38
SCHEMA 9 : SYNTHÈSE DU DTE MODELE 8 AVEC LES SUBSTITUANTS TOLYLE ET META-BENZALDEHYDE.	40
SCHEMA 10 : SYNTHÈSE DE LA PORPHYRINE 9H₂ , PUIS METALLATIONS DE 9H₂ POUR OBTENIR 9Zn , 9Ni ET 9Co	43
SCHEMA 11 : SYNTHÈSE DE LA PORPHYRINE 13H₂ AVEC DES SUBSTITUANTS PYRIDYLES.	44
SCHEMA 12 : SYNTHÈSE DU DTE 17 AVEC LES SUBSTITUANTS ALCOOL BENZYLIQUE ET ALDEHYDE. L'ETAPE MENANT AU DTE 18 N' A PAS ETE EFFECTUEE.	46
SCHEMA 13 : ETAPES RESTANTES POUR LA SYNTHÈSE DE LA TETRADTE-PORPHYRINE FONCTIONNALISEE AVEC DES THIOLS.	46
SCHEMA 14 : SYNTHÈSE DU DTE 22 THIOL PROTEGE - ALDEHYDE ET ECHEC DE LA SYNTHÈSE DE LA PORPHYRINE 23 A PARTIR DU DTE 22	47
SCHEMA 15 : SYNTHÈSE DE LA PORPHYRINE 25 FONCTIONNALISEE PAR QUATRE DEMI-DTE.	48
SCHEMA 16 : TETRA-FONCTIONNALISATION DE LA PORPHYRINE 26 POUR DONNER LA PORPHYRINE 27	49
SCHEMA 17 : STRATEGIE ALTERNATIVE POUR OBTENIR LE DTE FONCTIONNALISE AVEC DES THIOESTER.	49
SCHEMA 18 : SYNTHÈSE DU DTE 32 FONCTIONNALISE AVEC UN TMS EST UN ACETAL.	50
SCHEMA 19 : TENTATIVE DE SYNTHÈSE DU DTE 28	51
SCHEMA 20 : ESSAIE D'ARYLATION DIRECT SUR DU 2-METHYLTHIOPHENE. DMAC = DIMETHYLACETAMIDE.	51
SCHEMA 21 : SYNTHÈSE DU DTE 38 PAR LA METHODE D'IRIE.	80
SCHEMA 22 : SYNTHÈSE DU DTE 39	80
SCHEMA 23 : SYNTHÈSE DES MOLECULES CIBLES 43Zn , 43H₂ ET 43Ni	81

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : DIFFERENCE D'ENERGIE ENTRE LA FORME OUVERTE ET LA FORME FERME POUR LES DIFFERENTS TYPES DE DAES.	18
TABLEAU 2 : CARACTERISTIQUES SPECTRALES DES MOLECULES 9H₂ , 9Ni , 9Zn , 9Co OUVERTES ET FERMES ET % DE CONVERSION AUX PSSS.	62

Thomas BIELLMANN

Edifices porphyrine- diaryléthène : synthèses et propriétés

Résumé

Visant des applications en électronique moléculaire, de nouveaux édifices moléculaires combinant quatre dithiényléthènes (DTEs) et une porphyrine ont été préparés par de nouvelles voies de synthèse. Les études en solution par photochimie des édifices tetraDTEs-porphyrine, métallée ou base libre, ont montré l'efficacité (62-88%) des photochromes en tant qu'interrupteurs et la possibilité de lire l'état des DTEs par la fluorescence de la porphyrine. Pour mieux comprendre les interactions électroniques DTEs-porphyrines, des édifices plus simples, bis(porphyrine)DTE, déjà partiellement étudiés dans la littérature, ont été explorés. Dans ces édifices, la cyclisation et la cycloréversion du DTE sont accessibles pour la première fois par électrochimie. L'ensemble de ces études a mis en évidence l'impact des métaux sur la capacité photochromique des édifices dithiényléthène – porphyrine.

Mots clés : dithiényléthène, porphyrine, spintronique, photochrome, spectroélectrochimie.

Résumé en anglais

The main purpose of this thesis was the synthesis of new molecular structures, combining dithienylethenes (DTEs) and porphyrins, for applications in molecular electronics and spintronics. Metallated and free base porphyrins bearing four DTEs were characterized and studied in solution by photochemistry. The efficiency of switching of our systems reached 88% and strong quenching of porphyrin's fluorescence was demonstrated. New synthetic pathways were investigated to prepare a broader scope of tetraDTEs-porphyrin derivatives. Moreover, to better understand the electronic communication between DTEs and porphyrins, a simpler bis(porphyrin)DTE molecular structure was synthesized and both the open and closed switching functions were triggered by electrochemistry. All of our studies demonstrated the important role of the metal on the photochromic behavior of dithienylethene – porphyrin architectures.

Key words: dithienylethene, porphyrin, spintronic, photochemistry, spectroelectrochemistry.