



**HAL**  
open science

# Conception de matériaux moléculaires commutables intégrant l'unité photochrome diméthylidihydropyrène

Assil Bakkar

► **To cite this version:**

Assil Bakkar. Conception de matériaux moléculaires commutables intégrant l'unité photochrome diméthylidihydropyrène. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV032 . tel-01817013

**HAL Id: tel-01817013**

**<https://theses.hal.science/tel-01817013>**

Submitted on 16 Jun 2018

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie physique moléculaire et structurale**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Assil BAKKAR**

Thèse dirigée par **Eric SAINT AMAN** et

Co-encadrée par **Saioa COBO**

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

# **Conception de matériaux moléculaires commutables intégrant l'unité photochrome diméthylidihydropyrène**

Thèse soutenue publiquement le « **15 mars 2017** »,  
devant le jury composé de :

**M<sup>me</sup> Elena ISHOW**

Professeur des Universités, Université Nantes (Rapporteur)

**M. Lionel SALMON**

Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse (Rapporteur)

**M<sup>me</sup> Pascale MALDIVI**

Directeur de Recherche CEA, Université Grenoble Alpes (Membre)

**M. Vincent BOUCHIAT**

Directeur de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes (Président)

**M. Frederic LAFOLET**

Maitre de Conférences, Université Paris Diderot (Membre)

**M. Eric SAINT AMAN**

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes (Directeur de thèse)





## Notations et Abréviations

f: forme fermée ou forme DHP

o: forme ouverte ou forme CPD

$\lambda_{\max}$ : longueur d'onde du maximum d'absorption

$\lambda_{\text{exc}}$ : longueur d'onde d'excitation

$\lambda_{\text{em}}$ : longueur d'onde d'émission

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire

$\Phi_{f/o}$ : rendement quantique de la réaction photochimique

$\emptyset$ : diamètre

$\Phi$ : rendement quantique d'émission

$\delta$ : déplacement chimique en ppm par rapport au standard

$\Delta$ : chauffage

$\Gamma$ : taux de recouvrement de la surface

$\beta$ -TCDHN: 2,3,4,4-tétrachloronaphthalèn-1-(4H)-one

AFM: microscopie à force atomique

CHTT: 1,8-di(p-2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)tolyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

CPD: cyclophanediène

CPD\*: précurseur de la forme CPD

CPDO<sub>2</sub>: forme endoperoxyde du cyclophanediène

CI: intersection conique

CNT: nanotube de carbone

Coll.: collaborateurs

COSY: spectroscopie de corrélation

CT: transfert de charge

d: doublet

DAP: 2,5-diazapentalène

DHP: diméthyl-dihydropyrène

di-t-Bu-DHP: 2,7-di-t-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène

DLS: diffusion dynamique de lumière

DMF: diméthylformamide

DOSY: spectroscopie ordonnée par diffusion

DTE: dithiényléthène



$E_a$ : énergie d'activation

$E_l$ : énergie de liaison

$E_{pc}$ : potentiel de pic cathodique

$E_{pa}$ : potentiel de pic anodique

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

Fc: Ferrocène

(Fc-C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-DHP: bis(ferrocényléthynyl)diméthyl-dihydropyrène

HOMO: orbitale occupée de plus haute énergie

HRMS: spectrométrie de masse de haute résolution

IR: infra rouge

ITO: oxyde d'indium et d'étain

LE: état excité de plus basse énergie

LUMO: orbitale inoccupée de plus basse énergie

MALDI-TOF: désorption-ionisation laser assistée par matrice couplée à un analyseur à temps de vol

MC: mérocyanine

MeOH: méthanol

MEPE: polyélectrolyte métallosupramoléculaire

MLCT: transfert de charge métal-ligand

MOF: structure de squelette organometallique

MS: spectrométrie de masse

MWCNTs: nanotubes de carbone multifeuillets

NBS: N-bromosuccinimide

NH<sub>2</sub>trz: 4-amino-1,2,4-triazole

OTf: anion trifluorométhanesulfonate

4-oxo-TEMPO: 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy

PBI: pérylène bisimide

PDT: thérapie photodynamique

Ph: phényle

ppm: partie par million

py: pyridine

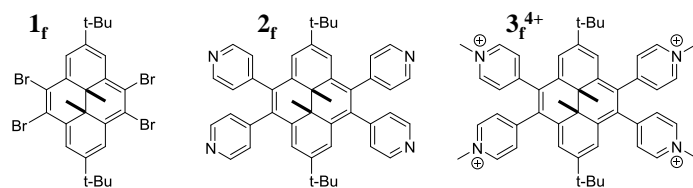
py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>: hexafluorophosphate de 2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-méthylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène

py-Me(PF<sub>6</sub>): hexafluorophosphate de 1-N-méthyl-pyridinium

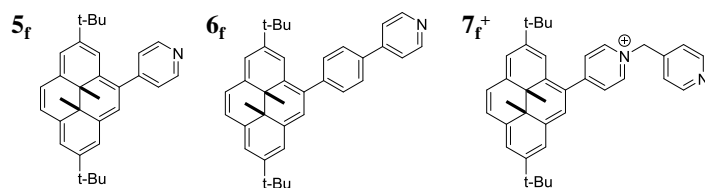
RDE: voltammétrie à l'électrode à disque tournant  
R<sub>h</sub>: rayon hydrodynamique  
RMN: résonance magnétique nucléaire  
RPE: résonance paramagnétique électronique  
s: singulet  
SP: spiropyrane  
TBAP: perchlorate de tétra-n-butylammonium  
t-Bu: tertio-butyle  
TD-DFT: théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps  
t<sub>1/2</sub>: temps de demi-vie  
TEM: microscopie électronique en transmission  
TMP: 2,2,6,6-tétraméthyl-4-piperidone  
TPT: 1,4-di(2,2',6',2''-terpyridine-4'-yl)benzène  
tpy: terpyridine  
ttpy : 4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine  
UV: ultraviolet  
Vis.: visible  
XPS: spectroscopie de photoélectrons X  
ZnP: porphyrine de zinc(II)  
Zn(TPP): *méso*-tétraphénylporphyrine de zinc(II)

# Les structures des composés étudiés

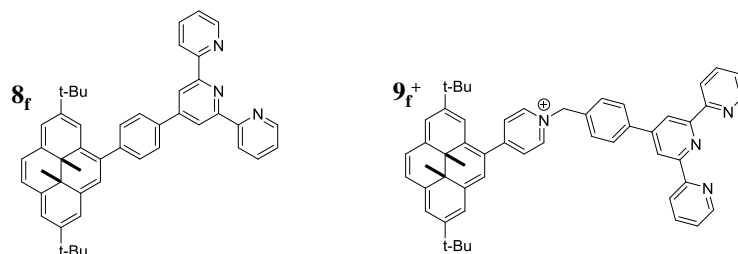
## Chapitre II



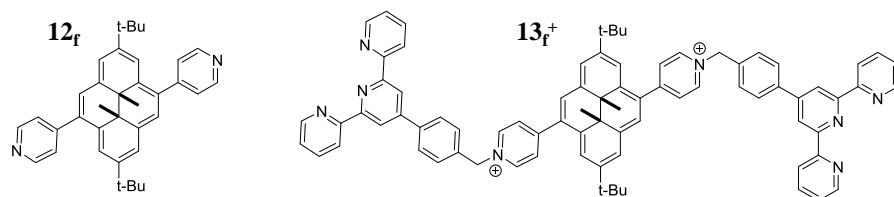
## Chapitre III



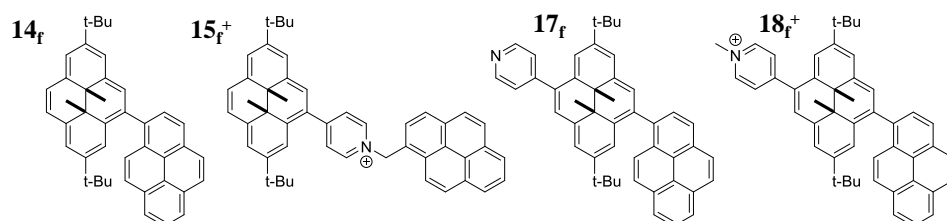
## Chapitre IV



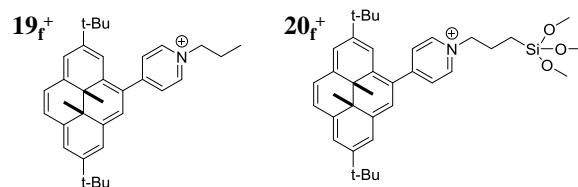
## Chapitre V



## Chapitre VI



## Chapitre VII



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I: Dispositifs et interrupteurs moléculaires**

1. Les dispositifs moléculaires .....	5
2. Les interrupteurs moléculaires .....	5
2.1. Les interrupteurs moléculaires à stimulus chimique .....	6
2.2. Les interrupteurs moléculaires thermochromes .....	7
2.3. Les interrupteurs moléculaires électrochromes .....	9
2.4. Les interrupteurs moléculaires photochromes.....	11
2.4.1. Le photochromisme.....	11
2.4.2. Exemples de systèmes photochromes naturels.....	13
2.4.3. Principales familles de composés photochromes .....	14
2.4.3.1. Les azobenzènes .....	14
2.4.3.2. Les spiropyranes.....	16
2.4.3.3. Les dithiényléthènes .....	18
3. Le système photochrome diméthylidihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD).....	21
3.1. Synthèse du composé di-t-Bu-DHP .....	25
3.2. Démarche générale.....	26
4. Références bibliographiques du chapitre I.....	27

## **Chapitre II: Synthèse et étude des propriétés optiques et électriques d'un dérivé diméthylidihydropyrène tétrasubstitué par des unités pyridinium**

1. Introduction .....	32
2. Synthèse de $3_f(\text{PF}_6)_4$ .....	34
3. Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible de $3_f^{4+}$ et réaction de photoconversion entre $3_f^{4+} / 3_o^{4+}$ .....	35
3.1. Caractérisation spectroscopique de $2_f$ et $3_f^{4+}$ .....	35
3.2. Etude de la photoisomérisation de $3_f^{4+}$ par spectroscopie UV-visible .....	36
3.3. Détermination du rendement quantique de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ .....	38
4. Etude par voltammétrie cyclique de $3_f^{4+}$ et réaction de photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ .....	39
4.1. Voltammétrie cyclique de $3_f^{4+}$ .....	39

4.2.	Etude de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ par voltammétrie cyclique.....	41
5.	Etude des propriétés de fluorescence de $3_f^{4+}$ en solution .....	42
5.1.	Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence de $3_f^{4+}$ en fonction de la concentration .....	42
5.2.	Temps de demi-vie de fluorescence de $3_f^{4+}$ mesurés en fonction de la concentration	44
5.3.	Etude de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ par spectroscopie d'émission de fluorescence.....	46
6.	Etude par spectroscopie de RMN $^1H$ de $3_f^{4+}$ en solution .....	47
6.1.	Spectroscopie de RMN $^1H$ de $3_f^{4+}$ .....	47
6.2.	Etude de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ par RMN $^1H$ .....	48
7.	Conclusion.....	48
8.	Références bibliographiques du chapitre II.....	49

### **Chapitre III: Coordination axiale des dérivés dimétyldihydropyrène - pyridine au complexe méso-tétraphénylporphyrine de zinc(II)**

1.	Introduction .....	51
2.	Synthèse des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	55
3.	Caractérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	57
4.	Etude de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	60
4.1.	Etude par spectroscopie UV-visible de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	60
4.2.	Etude par spectroscopie RMN $^1H$ de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	61
4.3.	Etude par spectroscopie d'émission de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	62
4.4.	Les rendements quantiques de la réaction de photoisomérisation de $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	64
4.5.	Etude théorique de la réaction de photoisomérisation de $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	64
5.	Etude de la réaction de relaxation thermique de la forme CPD à la forme DHP de $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$	67
6.	Elaboration et caractérisation des complexes formés par coordination axiale de Zn(TPP) par les ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$ .....	68
6.1.	Caractérisation par spectroscopie RMN $^1H$ des complexes $5_f$ -, $6_f$ - ou $7_f^+$ - Zn(TPP)	69

6.2.	Caractérisation par spectroscopie UV-visible des complexes $\mathbf{5_f}$ -, $\mathbf{6_f}$ - ou $\mathbf{7_f^+}$ - Zn(TPP).....	73
6.3.	Caractérisation par voltammétrie cyclique des complexes $\mathbf{5_f}$ -, $\mathbf{6_f}$ - ou $\mathbf{7_f^+}$ - Zn(TPP) 75	
6.4.	Propriété de photochromisme des complexes $\mathbf{5_f}$ -Zn(TPP) et $\mathbf{6_f}$ -Zn(TPP).....	77
6.5.	Etude de la réaction retour de la forme CPD à la forme DHP des complexes $\mathbf{5_o}$ - Zn(TPP) et $\mathbf{6_o}$ -Zn(TPP) .....	78
6.6.	Caractérisation par fluorimétrie des complexes $\mathbf{5_f}$ -Zn(TPP) et $\mathbf{6_f}$ -Zn(TPP).....	79
7.	Conclusion.....	82
8.	Références bibliographiques du chapitre III .....	83

## **Chapitre IV: Systèmes multistables rédox- ou photocommutables associant le motif diméthylaldihydropyrène à des complexes métalliques de la terpyridine**

1.	Introduction .....	85
2.	Complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ et $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ ; M = Co, Fe et Zn.....	88
2.1.	Synthèse des ligands monotopiques $\mathbf{8_f}$ et $\mathbf{9_f^+}$ .....	88
2.2.	Synthèse des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ et $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn).....	89
2.3.	Caractérisation des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ et $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn) 90	
2.3.1.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f^+}$ et des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn).....	91
2.3.2.	Caractérisation par spectroscopie d'émission des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f^+}$ et des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn) .....	93
2.3.3.	Caractérisation par spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Fe et Zn).....	94
2.3.4.	Caractérisation par électrochimie des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f^+}$ et des complexes métalliques $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn) .....	95
2.4.	Réactions de photoouverture des ligands $\mathbf{8_f}$ et $\mathbf{9_f^+}$ , et des complexes $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ et $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ 99	
2.4.1.	Etude spectrophotométrique de la réaction de photoouverture des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f^+}$ et des complexes $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ .....	99
2.4.2.	Etude par spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ de la réaction de photoouverture des complexes $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ et $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ .....	104

2.4.3.	Etude électrochimique de la réaction de photoouverture des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f}^+$ et des complexes $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ .....	105
2.5.	Réaction retour de la forme CPD à la forme DHP des complexes $M(\mathbf{9_o})_2^{4+}$ .....	107
2.5.1.	Etude de la réaction retour par voie électrochimique des complexes $M(\mathbf{9_o})_2^{4+}$	107
2.5.2.	Etude de la réaction retour par voie photochimique des complexes $M(\mathbf{9_o})_2^{4+}$	108
2.5.3.	Etude de la réaction retour par voie thermique des complexes $M(\mathbf{9_o})_2^{4+}$ .....	108
2.6.	Complexe de cobalt rédox- et photocommutable se présentant sous quatre états stables	110
3.	Conclusion.....	116
4.	Références bibliographiques du chapitre IV .....	116

## **Chapitre V: Elaboration de polymères de coordination solubles et de films minces commutables intégrant le motif diméthylidihydropyrène**

1.	Introduction .....	120
2.	Polymères de coordination élaborés en solution .....	125
2.1.	Synthèse du ligand ditopique $\mathbf{13_f}(\text{BF}_4)_2$ .....	125
2.2.	Préparation de métallopolymères à base du ligand $\mathbf{13_f}(\text{BF}_4)_2$ .....	127
2.2.1.	Titration par spectroscopie UV-visible d'une solution de $\mathbf{13_f}^{2+}$ par $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ ou $\text{Zn}^{2+}$	127
2.2.2.	Titration par RMN $^1\text{H}$ d'une solution de $\mathbf{13_f}^{2+}$ par addition de $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ .....	129
2.2.3.	Titration par RMN DOSY d'une solution de $\mathbf{13_f}^{2+}$ par addition de $\text{Fe}^{2+}$ .....	131
2.3.	Etude du processus de photoisomérisation de $\text{poly}(\mathbf{13_fM}^{4+})$ .....	133
2.3.1.	Analyse spectrophotométrique des processus de photoconversion des $\text{poly}(\mathbf{13_fM}^{4+})$ entre les formes DHP et CPD.....	133
2.3.2.	Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ de la photoconversion des $\text{poly}(\mathbf{13_fM}^{4+})$ (M= Fe et Zn) entre les formes DHP et CPD.....	136
2.3.3.	Analyse par spectroscopie RMN DOSY des processus de conversion du $\text{poly}(\mathbf{13_fFe}^{4+})$ entre les formes DHP et CPD .....	137
2.3.4.	Etude par voltammétrie cyclique de la photoconversion .....	138
2.3.5.	Etude de la réaction retour par relaxation thermique .....	142
2.4.	Etude par diffusion dynamique de la lumière (DLS) des polymères solubles $\text{poly}(\mathbf{13_fM}^{4+})$ .....	144

2.5.	Etude par microscopie à force atomique (AFM) des polymères solubles poly( <b>13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup></b> ).....	145
3.	Films minces de polymères de coordination.....	149
3.1.	Elaboration des couches minces.....	149
3.1.1.	Le choix du substrat.....	149
3.1.2.	La couche d'accrochage.....	150
3.1.3.	Assemblage des couches minces.....	150
3.2.	Caractérisation des couches minces par spectroscopie UV-visible.....	150
3.3.	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X des couches minces de poly( <b>13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup></b> )/ITO.....	151
3.4.	Caractérisation par AFM des couches minces de poly( <b>13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup></b> )/ITO.....	153
3.5.	Isomérisation de la forme fermée à la forme ouverte des couches minces: étude par spectroscopie UV-visible.....	155
3.6.	Relaxation thermique de la forme ouverte à la forme fermée des couches minces: étude par spectroscopie UV-visible.....	156
3.7.	Propriétés électriques des couches minces.....	157
3.7.1.	Etude des propriétés électriques en fonction du nombre de couche du film mince commutable.....	160
3.7.2.	Etude des propriétés électriques en fonction de l'état fermé ou ouvert du film mince commutable.....	165
4.	Conclusion.....	166
5.	Références Bibliographiques du chapitre V.....	167

## **Chapitre VI: Elaboration de nanomatériaux commutables par fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des dérivés diméthyldihydropyrène**

1.	Introduction.....	171
2.	Synthèse des composés <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> , <b>17<sub>f</sub></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	174
3.	Caractérisation par spectroscopie de RMN <sup>1</sup> H des composés <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> , <b>17<sub>f</sub></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	176
4.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible des composés <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> , <b>17<sub>f</sub></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	177
5.	Caractérisation par spectroscopie d'émission des composés <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> , <b>17<sub>f</sub></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	180
6.	Caractérisation par voltammétrie cyclique des composés <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	182
7.	Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone par <b>14<sub>f</sub></b> , <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> et <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	184



7.1.	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par électropolymérisation .....	185
7.1.1.	Caractérisation par voltammétrie cyclique des poly( <b>14<sub>f</sub></b> )/MWCNT, poly( <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> )/MWCNT et poly( <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> )/MWCNT .....	186
7.1.2.	Etude des réactions d'interconversion des poly( <b>14<sub>f</sub></b> )/MWCNT, poly( <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> )/MWCNT et poly( <b>18<sub>f</sub><sup>+</sup></b> )/MWCNT .....	188
7.2.	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par $\pi$ -stacking .....	188
7.2.1.	Etude des réactions d'interconversion de <b>15<sub>f</sub><sup>+</sup></b> /MWCNT .....	189
8.	Conclusion .....	190
9.	Références bibliographiques du chapitre VI .....	190

## **Chapitre VII: Fabrication d'un film mince comportant une unité diméthylidihydropyrène et générateur d'oxygène singulet à la demande**

1.	Introduction .....	194
2.	Synthèse et caractérisation de dérivés du diméthylidihydropyrène substitués par des groupements pyridinium .....	199
3.	La réaction de photoconversion en solution du composé <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> en <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> .....	200
3.1.	Etude de la réaction de photoconversion du composé <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> en <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	201
3.2.	Etude de la réaction de photoconversion du composé <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> en <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	203
3.3.	Etude de la réaction de photoconversion du composé <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> en <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> par électrochimie .....	204
4.	Réaction retour de la forme CPDO <sub>2</sub> à la forme DHP du composé <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> étudié en solution	206
4.1.	Etude par spectroscopie UV-visible de la réaction retour de <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> vers <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	206
4.2.	Etude par RPE du relargage d'oxygène singulet accompagnant la réaction retour de <b>19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> vers <b>19<sub>f</sub><sup>+</sup></b> en solution .....	208
5.	Elaboration et étude d'une couche mince du dérivé DHP <b>20<sub>f</sub><sup>+</sup></b> .....	210
5.1.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre <b>20<sub>f</sub><sup>+</sup></b> /ITO et <b>20<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> /ITO .....	211
5.2.	Caractérisation électrochimique de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre <b>20<sub>f</sub><sup>+</sup></b> /ITO et <b>20<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> /ITO .....	212
5.3.	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre <b>20<sub>f</sub><sup>+</sup></b> /ITO et <b>20<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> /ITO .....	214

5.4. Etude par RPE du processus de relargage de $^1\text{O}_2$ lors de la conversion de $20_0\text{O}_2^+/\text{ITO}$ en $20_f^+/\text{ITO}$ .....	216
6. Conclusion.....	217
7. Références bibliographiques du chapitre VII.....	218
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>221</b>

### **Chapitre VIII: Partie expérimentale**

1. Solvents and reagents .....	224
2. Spectrometry and spectroscopy.....	224
2.1. Nuclear Magnetic resonance .....	224
2.2. Mass spectroscopy analysis.....	225
2.3. UV-visible spectroscopy .....	225
2.4. Emission spectroscopy .....	225
2.5. Electron paramagnetic resonance.....	226
2.6. X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	226
2.7. Crystallography .....	226
3. Photo-opening isomerization quantum yields measurement.....	226
4. Electrochemistry.....	227
5. Self-assembled monolayer preparation .....	228
6. Coordinative layer by layer supramolecular assembly of thin films.....	228
7. Irradiation procedures .....	229
8. Thermal closing process.....	230
9. Atomic force Microscopy.....	230
10. Dynamic light scattering (DLS) .....	231
11. Conductivity Studies .....	231
12. Syntheses .....	232
13. References .....	250



## Introduction générale

Un domaine de recherche actuellement très actif concerne l'étude de molécules commutables utilisées pour contrôler les propriétés d'un matériau. L'intégration de ces structures dans un dispositif où celles-ci se comportent comme un composant actif ou la préparation d'un matériau actif par assemblage moléculaire est la première motivation de ces études. La nature du commutateur moléculaire et son incorporation dans le matériau permettent de définir son domaine d'application possible. Cependant, si une grande variété de molécules multifonctionnelles est accessible, de nombreux obstacles conceptuels et techniques subsistent et entravent la mise en œuvre des matériaux moléculaires fonctionnels correspondants. Parmi les différents obstacles à surmonter, l'un des principaux défis auxquels sont confrontés les scientifiques concerne l'intégration de ces molécules dans un dispositif permettant d'accéder à la transmission de l'information moléculaire au « monde macroscopique ». La plupart des applications potentielles exigent des matériaux obtenus sous forme de films minces polymères ou sous forme organisée et qui ont la capacité de recueillir et de transmettre l'information à leur environnement. Il est donc nécessaire de développer des méthodes efficaces pour construire des surfaces actives et des réseaux fonctionnels par une fonctionnalisation moléculaire adaptée.

Une classe importante de commutateurs moléculaires est celle des molécules photochromes, c'est-à-dire des molécules qui, réagissant à l'irradiation lumineuse, changent de couleur. L'utilisation de la lumière comme stimulus présente l'avantage d'assurer une commutation rapide et une commande à distance. Les applications de ces molécules comprennent par exemple les verres optiques, les modulateurs optiques (utilisant des molécules à commutation rapide),<sup>1</sup> les commutateurs optiques<sup>2,3</sup> et les mémoires optiques (molécules bistables).<sup>4-6</sup>

Il existe des grandes familles de molécules photochromes comme les diaryléthènes, les diazènes, les fulgides, les spiropyranes, etc...<sup>7</sup> En particulier, le diméthylidihydropyrène (DHP) est l'un des composés photochromes encore peu explorés bien que très prometteurs. En effet, le motif DHP constitue une véritable plateforme moléculaire et de nombreux dérivés de type DHP fonctionnalisés peuvent être élaborés. De plus, des cycles réversibles d'ouverture et de fermeture du cœur photochrome peuvent être obtenus de façon quantitative.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation physicochimique en solution et sur surface de nouveaux systèmes commutables impliquant des dérivés DHP.

Nous avons mis à profit les avantages des dérivés DHP (capacité de fonctionnalisation et propriétés photochromes) permettant la conception de nouveaux systèmes élaborés. L'exploitation de ces systèmes passe essentiellement par trois étapes. Une première étape consiste à étudier en solution les propriétés de photochromisme des différents dérivés DHP préparés (chapitre II). La deuxième étape considère l'association de ces dérivés à des complexes métalliques afin de former des assemblages commutables multistables (chapitres III, IV) ou à des unités d'ancrage assurant leur dépôt sur surface (chapitres V, VI et VII). La dernière étape vise l'accès à des films minces (monocouches ou multicouches), intégrant le système photochrome immobilisé sur une surface solide. Les propriétés de commutation des dispositifs élaborés sont étudiées « à sec » en vue d'une application possible dans l'électronique par exemple.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous présentons des exemples de commutateurs moléculaires activables par des stimuli de nature différente : électrochimique, chimique, thermique ou optique. Le phénomène de photochromisme est également abordé. Les grandes familles de composés photochromes sont exposées et leurs propriétés sont illustrées par des exemples de la littérature.

Le chapitre II présente la synthèse et l'étude en solution d'un dérivé DHP tétrasubstitué par quatre unités pyridinium. Pour ce système, les propriétés de commutation, de fluorescence d'émission et d'excitation en fonction de l'état d'isomérisation ainsi que la communication électronique intramoléculaire pouvant exister entre les quatre groupements pyridinium décorant le noyau DHP ont été étudiées par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. Nous montrerons que ce dérivé constitue une brique élémentaire de choix pour l'élaboration de nouveaux matériaux et dispositifs commutables à trois entrées.

Le chapitre III est consacré à la présentation de la mise en œuvre de trois dyades comportant une unité photochrome DHP-pyridyle coordonnée en position axiale au complexe *méso*-tétraphénylporphyrine de zinc(II) (Zn(TPP)). La formation in situ de ces systèmes moléculaires de type donneur-accepteur ainsi que leurs caractérisations physicochimiques sont exposés en visant le développement de nouveaux matériaux intelligents présentant des applications dans le domaine de l'électronique.

Dans le chapitre IV, nous décrivons un système qui associe une unité photochrome dérivé du DHP et un complexe métallique pouvant se présenter sous deux états rédox adressables par voie électrochimique et permettant de concevoir un système multistable rédox- et photocommutable. Des études spectroscopiques et électrochimiques ont été menées pour caractériser ces systèmes. Finalement, un circuit logique à deux portes NOR et AND est proposé.

Des polymères de coordination solubles, commutables et intégrant une unité photochrome (DHP) connectée à deux groupements terpyridine et associée par un cation métallique ( $M^{2+}$ ) sont présentés dans le chapitre V. Les propriétés de photocommutation de ces métallopolymères ont été évaluées en solution par les techniques spectroscopiques et électrochimiques tandis que des éléments d'information sur leur structure ont été obtenus par RMN DOSY et AFM. Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons la mise en œuvre de ces polymères dans des dispositifs ou des matériaux fonctionnels, en considérant leur immobilisation sur surface d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) selon une méthode couche par couche. Les propriétés électriques d'une jonction de type Ti-film mince-ITO sont illustrées par des mesures de conductivité en fonction de l'état (ouvert ou fermé) du noyau photochrome.

Dans le chapitre VI est exposé notre travail sur la conception de nouveaux nanomatériaux photocommutables par fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone. Des dérivés photochromes ont été déposés à la surface de l'électrode par électropolymérisation d'une entité pyrène ou par  $\pi$ -stacking. Les propriétés photochromes de ces substrats ont été mises en évidence par voltammétrie cyclique.

Enfin, dans le chapitre VII, la réactivité d'un dérivé DHP en solution et immobilisé sur une surface de type ITO en condition aérobie est étudiée sous irradiation lumineuse et en présence du dioxygène. Le but de cette étude est de montrer qu'il est possible d'accéder à des surfaces actives, génératrices d'oxygène singulet à la demande.

# **Chapitre I: Dispositifs et interrupteurs moléculaires**

## 1. Les dispositifs moléculaires

Un dispositif moléculaire contient des molécules conçues pour accomplir une fonction spécifique. Bien que la construction de dispositifs à l'échelle moléculaire puisse sembler un objectif ambitieux au plan synthétique, on trouve dans la nature de nombreux dispositifs de ce type. Par exemple, le corps humain est constitué d'un ensemble de dispositifs moléculaires qui permettent d'assurer nos mouvements (les muscles), de réparer les dommages, et de contrôler les sens, les pensées et les émotions.<sup>9</sup> D'autre part, des dispositifs moléculaires ont été synthétisés pour reproduire le mouvement de rotors,<sup>10</sup> d'engrenages,<sup>11</sup> de navettes<sup>12</sup> ou de cliquets.<sup>13</sup> Ces dispositifs moléculaires peuvent également être utilisés en tant que détecteurs et interrupteurs.<sup>14</sup> Plus récemment, des applications en matière d'électronique moléculaire ont été envisagées.<sup>15</sup> Les avantages de la miniaturisation des dispositifs électroniques basés sur la molécule comprennent le coût, la fiabilité et la vitesse d'exécution. De plus, l'approche top-down, utilisée jusqu'à présent pour la fabrication des dispositifs intégrés miniaturisés, a des limites intrinsèques que l'élaboration de dispositifs à l'échelle moléculaire ou atomique selon une approche bottom-up permet de contourner.<sup>16,17</sup>

Plusieurs systèmes moléculaires associant des propriétés spécifiques telles que le photochromisme, la conductivité, le magnétisme, etc.... et pouvant être intégrés dans des dispositifs électroniques tels que les fils moléculaires, les diodes ou les mémoires en tirant profit de propriétés d'auto-assemblage moléculaire ont été décrits comme candidats potentiels du domaine de l'électronique.<sup>18</sup> Un point majeur est la capacité de contrôler les fonctions effectuées par le dispositif moléculaire. Dans ce chapitre, nous présentons des exemples de commutateurs moléculaires utilisant des stimuli de nature différente, par exemple électrochimique, chimique, thermique ou optique.

## 2. Les interrupteurs moléculaires

Les interrupteurs moléculaires ("switches moléculaires") font l'objet de recherches pour, en particulier, des applications dans le domaine du traitement et du stockage de l'information. Ces assemblages moléculaires ont la particularité de pouvoir exister sous au moins deux états stables, états "ON" et "OFF" ou "0" et "1", par analogie avec le système binaire (**Schéma 1**).

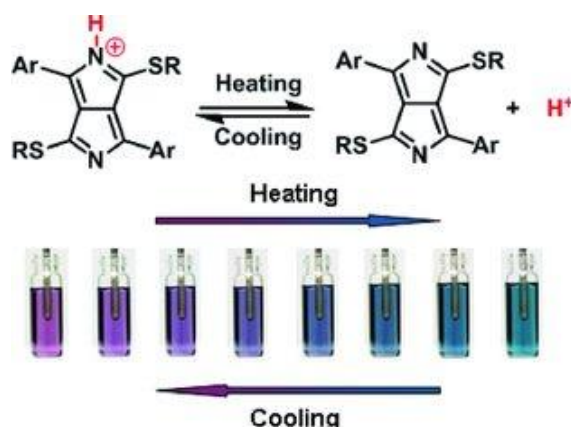




Après addition de différents cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ..) en solution, la fluorescence est exaltée en raison de la formation d'un excimère émissif liée au changement de la géométrie de la molécule complexée avec le cation métallique. L'addition de  $\text{Na}_2\text{S}$  permet la réaction retour vers l'état initial de faible fluorescence.

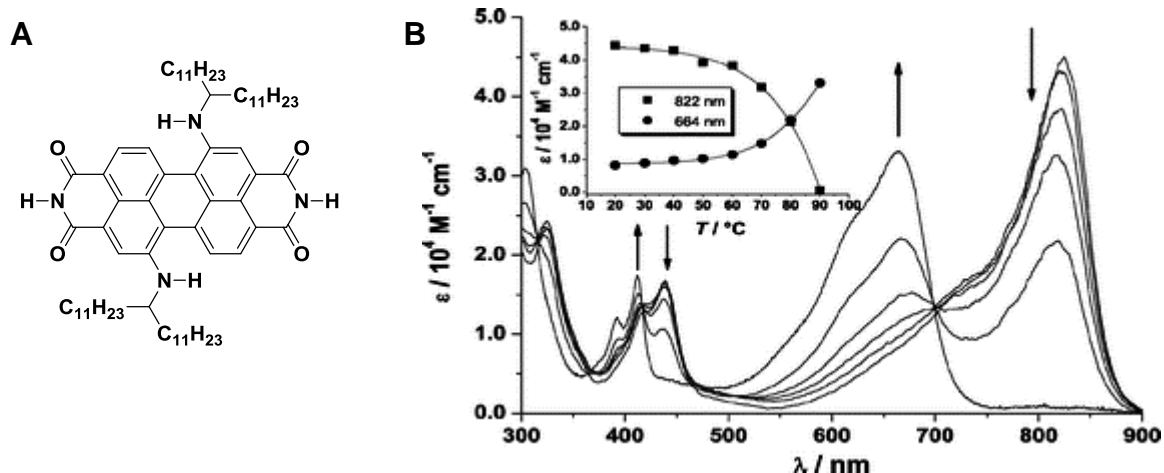
## 2.2. Les interrupteurs moléculaires thermochromes

Le thermochromisme désigne le phénomène de changement de couleur en fonction de la température. Par exemple, le rubis de couleur rouge devient vert brillant par chauffage. Il reprend sa couleur initiale par refroidissement.<sup>21-23</sup> Récemment, des composites thermochromes, des pigments à base de colorants leuco<sup>24</sup> ou des cristaux liquides cholestériques<sup>25</sup> qui peuvent être incorporés dans des polymères<sup>26</sup> ont été décrits en détail.<sup>27</sup> Des dérivés du composé chromophore 2,5-diazapentalène (DAP) ont été préparés par Wang et Qian<sup>28</sup> et utilisés comme brique élémentaire dans l'élaboration d'une variété de composés et polymères conjugués halo- et thermochromes. Ces composés sont halochromes vis-à-vis de nombreux acides en changeant de couleurs en fonction du pH du milieu ou en présence de protons. Leurs homologues protonés représentent une nouvelle classe de matériaux thermochromes à absorption dans la région visible et proche IR (**Figure 2**).



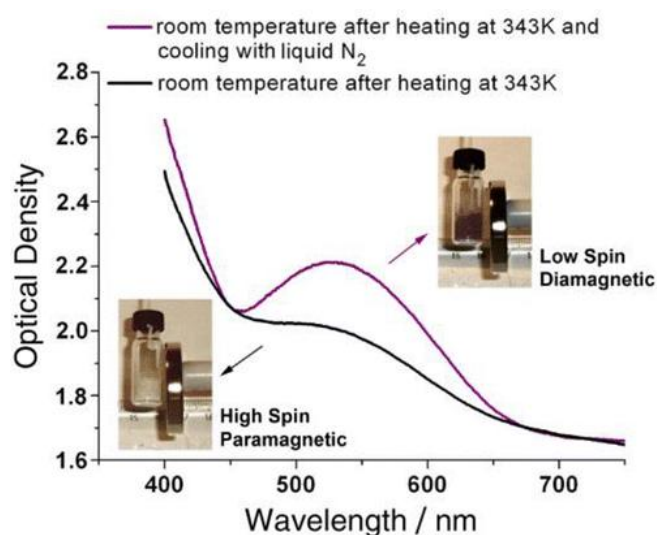
**Figure 2.** Représentation du processus réversible de commutation thermochromes des dérivés DAP protonés suite à des cycles de chauffage et de refroidissement de 25°C à 120°C dans du chlorobenzène (figure reproduite de la réf. 28).

Wurthner et coll.<sup>29</sup> ont présenté une deuxième génération de composés chromophores verts dérivés du pérylène bisimide (PBI). À température ambiante, ces dérivés PBI forment des agrégats auto-assemblés par l'intermédiaire des liaisons hydrogène et sont caractérisés par une bande d'absorption à 822 nm. Le chauffage à 90°C (**Figure 3**) conduit à la formation en solution de l'espèce monomère dont la bande d'absorption est à 664 nm.



**Figure 3.** A) Représentation schématique du dérivé PBI. B) Evolution des spectres d'absorption d'un dérivé PBI lors du chauffage de 20°C jusqu'à 90°C dans du méthylcyclohexane. En insert: changement de l'absorbance en fonction de la température à 822 nm et 664 nm (figure reproduite de la réf. 29).

Les complexes moléculaires à transition de spin sont également connus pour leur caractère thermochrome. Dans ce type de matériaux, le changement de couleur est dû au passage d'une configuration bas spin à une configuration haut spin d'un élément métallique, couramment le  $\text{Fe}^{2+}$ . Le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_2\text{trz}$  est le 4-amino-1,2,4-triazole,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ) constitue un exemple de composé thermochrome couramment étudié. Ce composé se présente sous deux états: bas spin (LS, violet,  $S = 0$ , diamagnétique) et haut spin (HS, blanc,  $S = 2$ , paramagnétique). Le passage d'un état à un autre est réversible et se fait par voie thermique (**Figure 4**).<sup>30</sup>

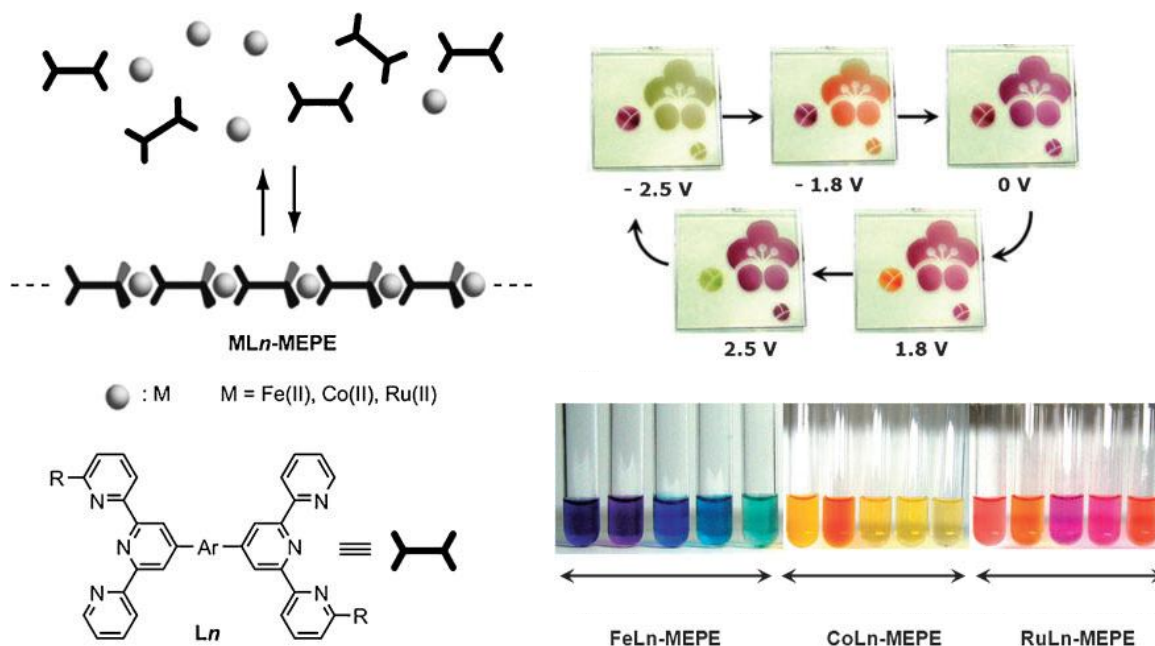


**Figure 4.** Spectres électroniques du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{-Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enregistrés à température ambiante suite à des cycles successifs de chauffage et de refroidissement (figure reproduite de la réf. 30).

### 2.3. Les interrupteurs moléculaires électrochromes

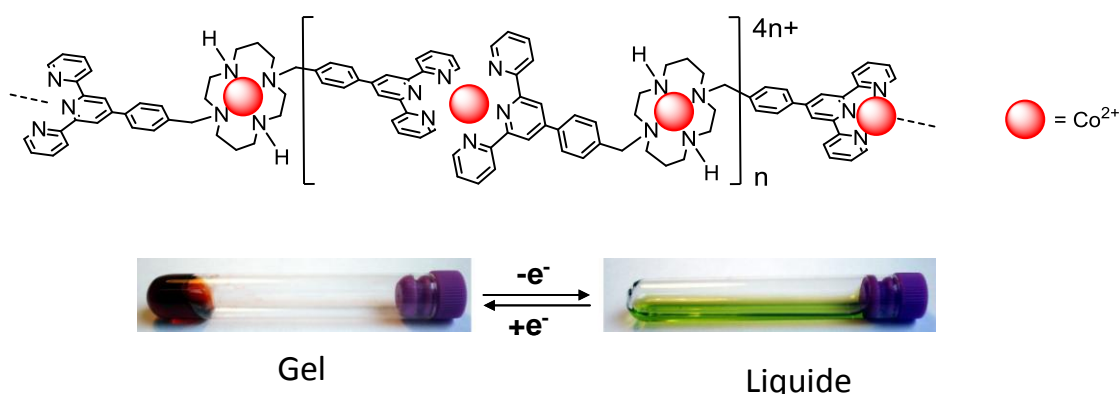
Les spectres d'absorption et d'émission de certains colorants peuvent être décalés de centaines d'angströms par application d'un champ électrique. Cet effet est appelé "électrochromisme". Dans le cas où plus de deux états rédox sont électrochimiquement disponibles, le matériau électrochrome peut présenter plusieurs couleurs et est appelé polyélectrochrome. Ce changement est effectué par application d'un faible courant électrique continu, à faible potentiel (de l'ordre d'une fraction de volt à quelques volts).

Higuchi<sup>31</sup> a décrit la préparation et la caractérisation de polymères hybrides obtenus par complexation d'ions métalliques avec des ligands organiques ditopiques ou avec des polymères portant des sites de coordination (**Figure 5**). Ces polymères hybrides comprenant des unités bis(terpyridine) et des ions métalliques tels que  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Ru}^{2+}$  ont des couleurs spécifiques basées sur le transfert de charge métal ligand (MLCT). Des films minces de ces polymères déposés sur une surface d'ITO présentent des propriétés électrochromes remarquables. La couleur du film mince disparaît lorsqu'un potentiel supérieur au potentiel d'oxydoréduction des ions métalliques complexés est appliqué sur la surface. Différentes couleurs (violet, bleu, rouge et orange) peuvent être observées en changeant les espèces métalliques, en modifiant les ligands organiques utilisés dans la synthèse des polymères ou en considérant des polymères hétérométalliques. Des dispositifs électrochromes à l'état solide ont été conçus avec succès en utilisant ces polymères.



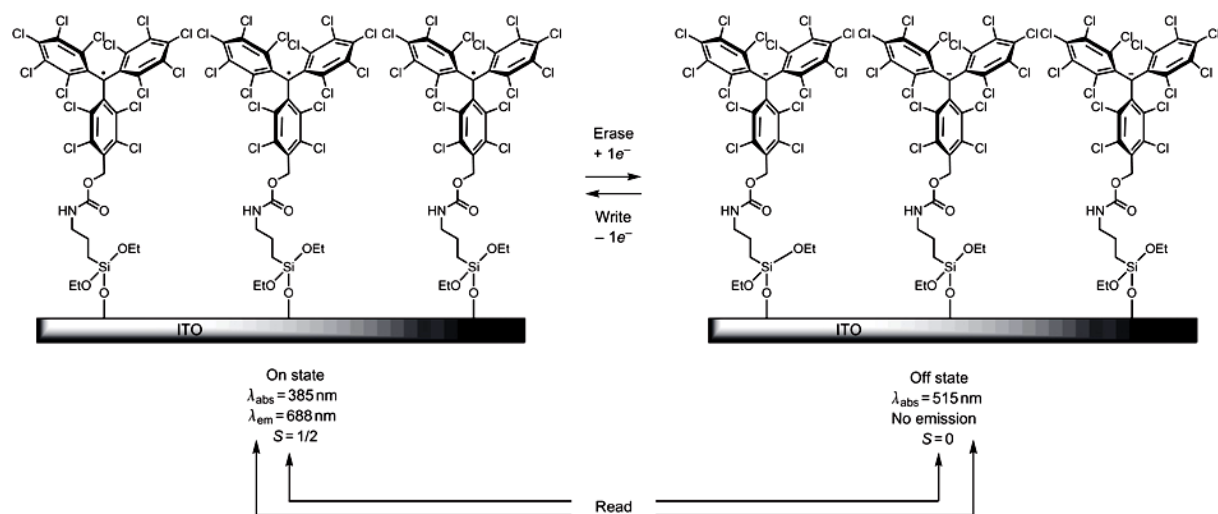
**Figure 5.** Polymères hybrides (ML<sub>n</sub>-MEPE) formés par complexation de ligands bis(terpyridine) (Ln) par des ions métalliques de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ru}^{2+}$  (figure reproduite de la réf. 31).

Royal et coll.<sup>32</sup> ont étudié les propriétés électrochromes en solution de polymères de coordination basés sur une plateforme multitopique associant les unités cyclame et terpyridine (1,8-di(p-2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)tolyl)-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, CHTT). Le métallopolymère obtenu par auto-assemblage entre l'ion métallique  $\text{Co}^{2+}$  et CHTT présente des propriétés de commutation réversible stimulée par voie électrochimique (**Figure 6**). Ce système peut être converti entre les états gel rouge et liquide vert par électrolyse.



**Figure 6.** Représentation de la réaction réversible de commutation par voie électrochimique du système  $\text{Co}_2\text{CHTT}$  dans le DMF entre les états gel et liquide.<sup>32</sup>

L'objectif d'insérer les molécules multistables dans des dispositifs de mémoire peut être atteint en considérant leur immobilisation sur un substrat. Rovira et coll.<sup>33</sup> ont décrit la préparation d'une surface présentant des propriétés de commutation, basée sur un radical organique persistant et électroactif de type polychlorotriphenylméthyle qui peut être transformé électrochimiquement et réversiblement en forme anionique. Ce système a été immobilisé sur un substrat transparent et conducteur d'ITO (**Figure 7**).



**Figure 7.** Représentation schématique d'un système bistable comportant une monocouche du radical polychlorotriphenylméthyle immobilisée sur une surface d'ITO (figure reproduite de la réf. 33).

Ce système moléculaire bistable sur surface se comporte comme un commutateur rédox capable de se convertir entre un état radicalaire, incolore, paramagnétique et fluorescent et un état anionique, coloré, diamagnétique et non fluorescent. La lecture de l'état du système peut se faire par voies optiques et magnétiques dans des conditions ambiantes. Ce commutateur moléculaire immobilisé sur la surface bascule à des tensions très faibles. Il est adressable localement et présente une stabilité élevée à long terme, ainsi qu'une excellente réversibilité et reproductibilité. C'est donc une plateforme très prometteuse pour des dispositifs à mémoire non volatile.

## **2.4. Les interrupteurs moléculaires photochromes**

Les interrupteurs moléculaires photocommutables constituent des systèmes attrayants pour la conception de nouveaux dispositifs électroniques puisque leur activation ne nécessite pas l'utilisation d'un composé chimique externe ou l'application d'un potentiel électrique pouvant parfois affecter d'autres composants du système ou conduire à des sous-produits indésirables. Hirshberg, en 1956,<sup>34</sup> a été le premier à suggérer l'emploi de composés photochromes pour l'électronique moléculaire. Il a étudié à basse température et par irradiation sous lumière UV la réaction de photoisomérisation de trois dérivés spiropyrane et d'un dérivé bianthrone. La réaction retour a été effectuée par irradiation dans le visible à la même température. Ce cycle de coloration et décoloration s'est avéré réversible sur plusieurs cycles d'irradiation.

### **2.4.1. Le photochromisme**

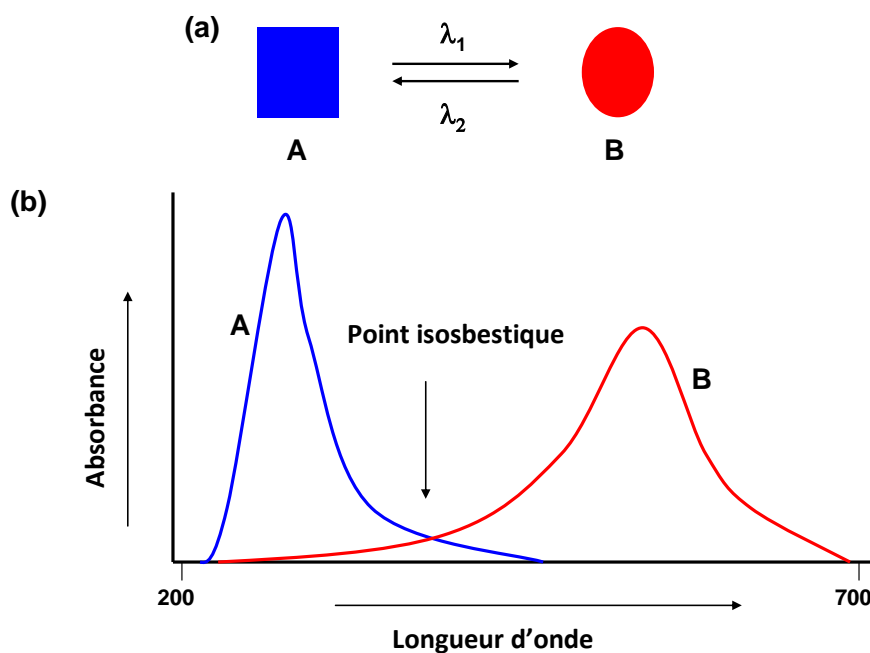
Le phénomène de photochromisme a été observé pour la première fois en 1867 par Fritzsche,<sup>35</sup> qui a remarqué la décoloration du tétracène une fois exposé à la lumière alors qu'à l'obscurité il est de couleur orange. Ter Meer a observé le même phénomène de photochromisme sur des sels potassiques de dinitroéthane de couleur jaune à l'obscurité et rouge à la lumière.<sup>36</sup> Un autre exemple a été publié par Phipson,<sup>37</sup> qui a noté qu'une surface peinte pouvait apparaître noire la journée et blanche la nuit, en raison de la présence d'un pigment de zinc (probablement le lithopone) dans la formulation de la peinture. En 1899, Markwald a été le premier à étudier le changement réversible de couleur d'un composé photochrome organique, le 2,3,4,4-tétrachloronaphthalèn-1-(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN), à l'état solide. Il a nommé ce phénomène « phototropie ».<sup>38</sup>

Cependant, ce n'est qu'au milieu du vingtième siècle que l'on assiste au vrai développement des études mécanistiques et synthétiques sur les composés photochromes. En 1950, le terme

de « phototropie » est abandonné et Hirshberg<sup>39</sup> suggère le terme « photochromisme » [du grec: phos (lumière) et chroma (couleur)] pour décrire le phénomène. Toutefois, il ne se limite pas à des composés colorés dans le visible mais il l'applique aux systèmes absorbant de l'UV lointain à l'IR.

Par définition, un interrupteur photocommutable est un système capable de se photoisomériser réversiblement entre deux isomères présentant des spectres d'absorption différents. Ce processus de photoisomérisation réversible est désigné par le terme photochromisme alors que les composés présentant cette aptitude sont les composés photochromes.

Par exemple, en considérant les photoisomères A et B (**Figure 8a**), l'irradiation de l'isomère thermodynamiquement le plus stable A à une longueur d'onde définie  $\lambda_1$  conduit à l'obtention de l'isomère B, le moins stable, tandis qu'une irradiation à  $\lambda_2$  permet la restitution du composé initial A. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation dépend des spectres d'absorption des deux isomères A et B (**Figure 8b**).



**Figure 8.** Représentation schématique du processus de photoisomérisation du système photochrome A/B (a) et spectres d'absorption correspondant des isomères A et B (b).

La longueur d'onde à laquelle les spectres d'absorption de A et B se croisent dans la réaction d'isomérisation photochimique est un point isosbestique (**Figure 8**). Ce point correspond à une longueur d'onde des spectres d'absorption où les coefficients d'extinction molaires de A et B sont égaux. Par conséquent, l'absorption se maintient constante à une valeur donnée de longueur d'onde au cours de la réaction photoinduite. La photoisomérisation est toujours accompagnée d'un réarrangement des liaisons chimiques. Au cours des processus de photoisomérisation, des réactions secondaires indésirables peuvent se produire. La présence



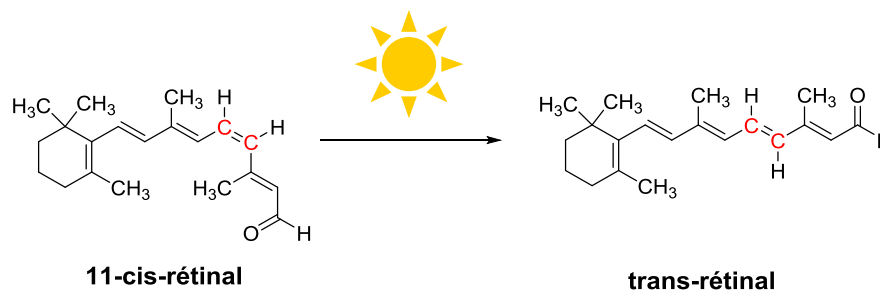
d'un point isosbestique lors de la réaction photochimique implique qu'il n'y a qu'une simple photoisomérisation entre deux formes. Lorsque les spectres d'absorption des deux isomères A et B se superposent sur un large domaine de longueurs d'onde, le système atteint un état photostationnaire et la conversion quantitative n'est jamais obtenue dans aucun des deux sens de la réaction de photoisomérisation. Pour certains composés photochromes, la réaction retour de l'isomère B à l'isomère A peut se faire également par voie thermique. Dans ce cas, il s'agit d'un photochromisme de type T au contraire du photochromisme de type P. Lorsque la molécule photochrome est incolore ou jaune pâle dans son état thermiquement le plus stable A et colorée dans son état B, le photochromisme est considéré positif tandis qu'il est considéré négatif dans le cas inverse.

Etant donné que les deux isomères d'un composé photochrome ont des couleurs différentes, ils constituent des candidats prometteurs pour être incorporés dans des dispositifs pour diverses applications telles que les filtres de transmission variable, les supports optiques de mémoire et d'affichage.<sup>41</sup> Cependant, les changements de propriétés qui se produisent entre les deux isomères ou composés photochromes ne se limitent pas à la couleur. Les changements d'autres propriétés physiques ou chimiques telles que l'indice de réfraction, la conductivité électrique, la viscosité et la fluorescence peuvent aussi accompagner les réactions de photoisomérisation. Par conséquent, les composés photochromes ont le potentiel d'être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques pour diverses applications telles que les diodes électroluminescentes, les détecteurs de longueurs d'ondes, les écrans à cristaux liquides ou encore les supports optiques de mémoire.

#### **2.4.2. Exemples de systèmes photochromes naturels**

Dans la nature, les organismes vivants perçoivent leur environnement et y réagissent par l'activation de récepteurs spécialisés en réponse à des stimuli chimiques et physiques. La lumière, en particulier, déclenche plusieurs processus dans les bactéries (la conversion de lumière en énergie via des pompes ioniques), les plantes (photosynthèse, phototaxie, phototropisme), et les animaux (vision, synchronisation circadienne). Alors que les premières étapes de la photosynthèse reposent sur le transfert d'énergie et la séparation de charge, la vision et les mouvements photoinduits sont généralement activés par l'isomérisation conformationnelle d'un chromophore confiné dans une protéine, par exemple le rétinol dans la rhodopsine (**Figure 9**).<sup>40</sup>

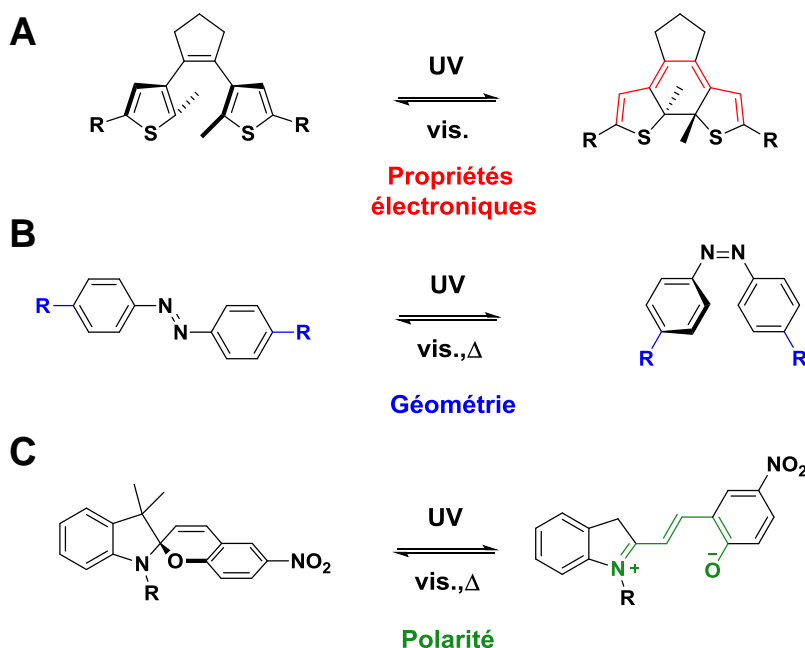




**Figure 9.** Représentation de la réaction de photoisomérisation du 11-cis-rétinal en trans-rétinal.

### 2.4.3. Principales familles de composés photochromes

Les systèmes photochromes peuvent être classés suivant le type de la réaction de photoisomérisation: isomérisation cis-trans, électrocyclisation, réaction de transfert d'hydrogène ou de groupe intramoléculaire (tautomérisme), cycloaddition, rupture de liaison hétérolytique, ou encore rupture de liaison homolytique. Seules les principales familles de composés photochromes sont décrites dans la suite du chapitre. La **Figure 10** présente les réactions d'isomérisation des trois classes les plus étudiées de photochromes: les diaryléthènes, les azobenzènes et les spiropyranes.

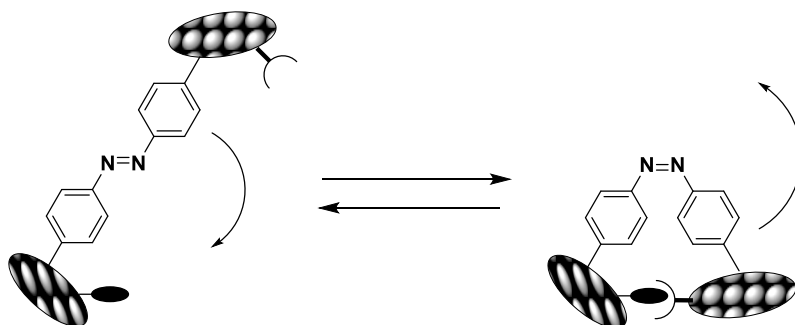


**Figure 10.** Trois classes de photochromes: (A) les diaryléthènes, (B) les azobenzènes et (C) les spiropyranes.

#### 2.4.3.1. Les azobenzènes

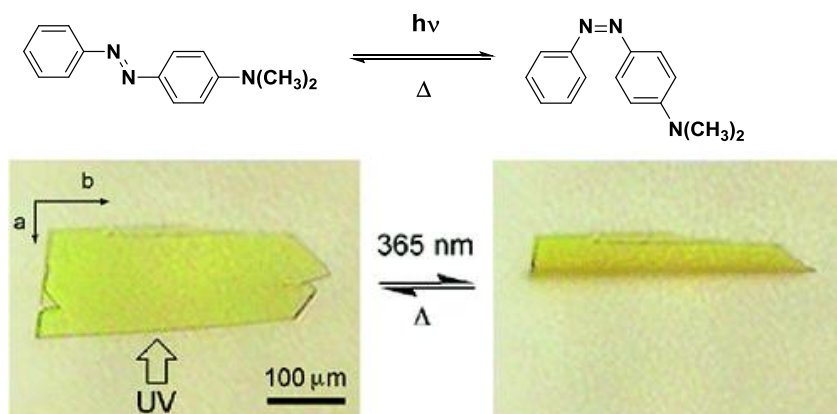
Les azobenzènes sont parmi les composés photochromes les plus largement utilisés. Ils possèdent la capacité de se convertir entre les deux isomères géométriques, cis et trans,

accompagnée d'une variation importante en taille de la molécule. La distance entre les groupes périphériques est modulée jusqu'à 0,7 nm (**Figure 11**).



**Figure 11.** Représentation de la variation en taille induite par l'isomérisation cis-trans de l'azobenzène.

Noble<sup>42</sup> a été le premier à synthétiser ce type de composés en 1856. Pour ce système, l'irradiation de l'isomère trans, énergétiquement le plus stable, par un rayonnement UV (350 nm) engendre l'isomère cis alors qu'un retour à la forme de départ peut se faire par une irradiation dans le visible (450 nm), ou par chauffage modéré de l'isomère cis. Shinkai et al. ont étudié la photocommutation des dérivés azobenzéniques substitués par des unités éther couronne et utilisés comme transporteurs d'ions.<sup>43</sup> Uchimoto et coll.<sup>44</sup> ont montré que des monocristaux dérivés d'azobenzène, tel que le trans-4-(diméthylamino)azobenzène, changent réversiblement de couleur et de morphologie sous l'effet d'irradiations lumineuses (**Figure 12**).

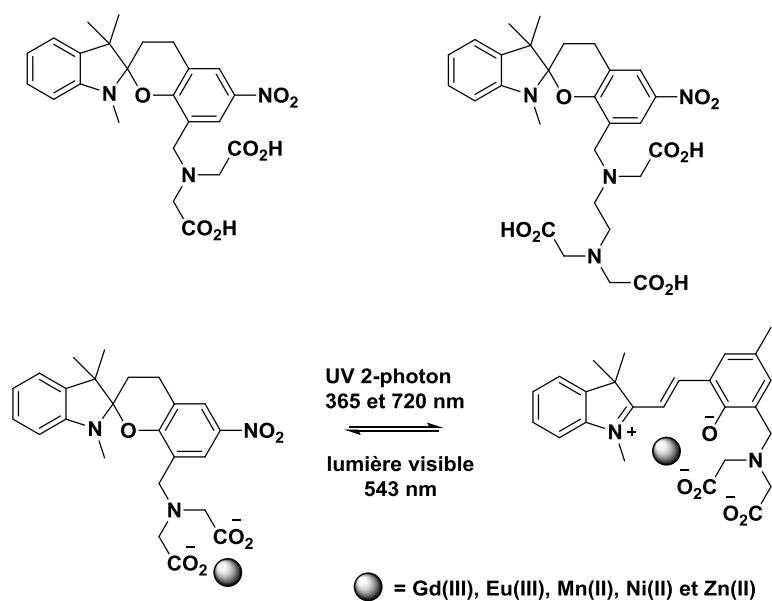


**Figure 12.** Représentation de la photoconversion du microcristal de trans-4-(diméthylamino)azobenzène avant et après irradiation UV (figure reproduite de la réf. 44).

Tong et coll.<sup>45</sup> ont montré que des irradiations consécutives dans l'UV puis dans le visible d'un dérivé azobenzénique substitué par un groupement ferrocène et immobilisé sur une surface d'ITO permettent de moduler réversiblement le comportement rédox des groupements ferrocène. Ce phénomène est expliqué par une modification de la porosité de la monocouche suite aux irradiations successives. En effet, l'irradiation de la monocouche par de la lumière UV permet de générer l'isomère cis du dérivé azobenzène ce qui rend la surface plus







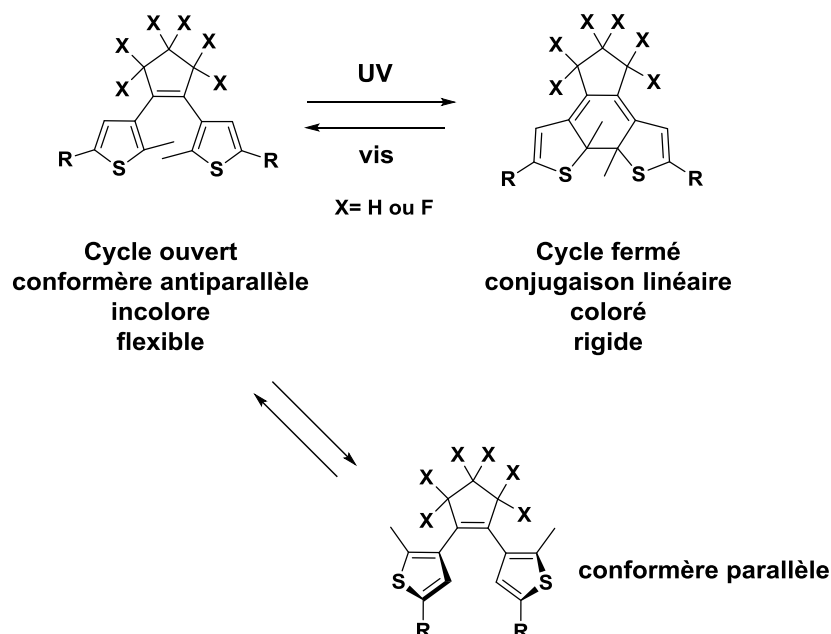
**Schéma 3.** Exemples de dérivés spiropyrane substitués par des groupements aminopolycarboxylates et réaction de photoisomérisation des complexes correspondants.<sup>54</sup>

Le photochrome, dans sa forme MC complexé au métal, s'isomérisé en sa forme SP, par irradiation dans le visible à 543 nm. Cette isomérisation affaiblit la liaison du composé photochrome avec le métal. La réaction retour de la forme SP à la forme MC est réalisée en irradiant à 365 et 720 nm (2 photons) en quelques microsecondes. L'imagerie par fluorescence de la forme MC a été utilisée pour quantifier la vitesse et l'efficacité de la commutation optique et pour fournir une lecture en temps réel de l'état du chélate optiquement commutable dans les cellules.

### 2.4.3.3. Les dithiényléthènes

Les composés photochromes de type dithiényléthène (DTE) ont été décrits pour la première fois par Irie et Mohri<sup>55</sup> en 1988. L'intérêt particulier pour cette classe par rapport aux autres classes de photochromes résulte d'une bonne résistance à la fatigue et d'une bonne réversibilité des réactions photoinduites de fermeture et d'ouverture du cycle (**Schéma 4**). En effet, l'irradiation dans l'UV de l'isomère dit à "cycle ouvert", apporte l'énergie nécessaire à la fermeture du cycle central à six centres, en respectant les règles de Woodward-Hoffmann, selon un mécanisme conrotatoire possible lorsque les deux cycles sont en conformation antiparallèle. Certains dérivés dithiényléthène non encombrés coexistent dans une autre conformation, dite parallèle, photochimiquement inactive. La réaction retour a lieu en irradiant avec de la lumière visible. En outre, les deux isomères du DTE ont tendance à ne pas s'isomériser en l'absence de lumière et sont généralement thermiquement stables contrairement au cas général des diaryléthènes (par exemple, le Z-stilbène) pour lesquels

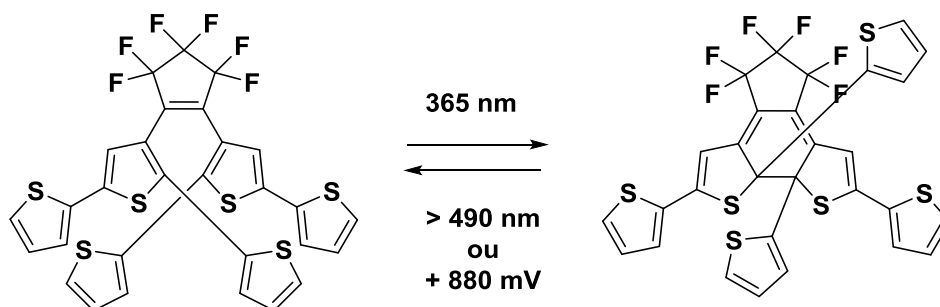
l'isomère photogénéré n'est généralement pas stable en température et revient progressivement à son état de départ.



**Schéma 4.** Réactions d'isomérisation photoinduites du dithiénylcyclopentène.

De plus, les caractéristiques physicochimiques modulées selon l'état du système (émission,<sup>56</sup> pouvoir rotatoire,<sup>57</sup> magnétiques<sup>58</sup> et conductivité moléculaire<sup>59</sup>) ont été exploitées pour de nombreux dérivés DTE.

Certains dérivés DTE subissent des réactions d'ouverture et de fermeture de cycle par application d'un potentiel approprié. Le premier exemple représenté dans le **Schéma 5** a été publié par Branda et Peters.<sup>60</sup>

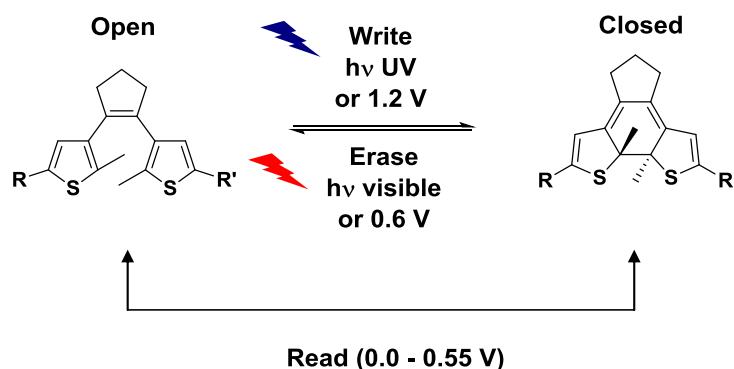


**Schéma 5.** Représentation des réactions de fermeture de cycle d'un dérivé DTE par la lumière UV et ouverture de cycle par la lumière visible ou l'électricité (figure reproduite de la réf. 60).

Ce composé subit une réaction de cyclisation lorsqu'il est irradié avec une lumière UV et passe de son état cycle ouvert à son état cycle fermé. La réaction inverse est déclenchée soit par exposition de la solution de l'isomère cycle fermé à la lumière visible ou en appliquant un potentiel suffisamment élevé pour oxyder l'isomère à cycle fermé qui conduit à son espèce cationique radicalaire correspondante. Cette espèce est instable et subit spontanément une

réaction d'ouverture du cycle pour générer le radical cation correspondant à la forme initiale à cycle ouvert, qui subit un transfert d'électron selon un processus catalytique pour reformer l'état initial du système.

Feringa et coll.<sup>61</sup> ont préparé un dérivé du dithiényléthène fonctionnalisé par une entité silane permettant son greffage sur une surface d'ITO. Sous sa forme ouverte initiale, cette monocouche de diaryléthène est caractérisée par voltammétrie cyclique par une vague d'oxydation irréversible à  $E_{pa} = + 1,15$  V. Cependant, l'application de cycles répétés de balayage entre 0 et 1,2 V (au-delà de l'oxydation irréversible de l'isomère en forme ouverte) ou l'irradiation dans l'UV de la surface fonctionnalisée, conduit à l'apparition d'une vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = + 0,42$  V, caractéristique de la forme fermée. La réaction retour permettant le passage de l'isomère fermé à l'isomère ouvert de la surface photochrome peut se faire par voie optique en irradiant dans le visible ou par voie électrochimique en appliquant plusieurs cycles voltamétriques entre 0 et 0,6 V (**Figure 15**). Cette réaction s'accompagne de la disparition progressive de la vague réversible observée vers 0,42 V indiquant un retour vers la forme ouverte initiale du dérivé diaryléthène immobilisé sur la surface. Cet exemple peut alors être vu comme un système photo- et électrocommutable.

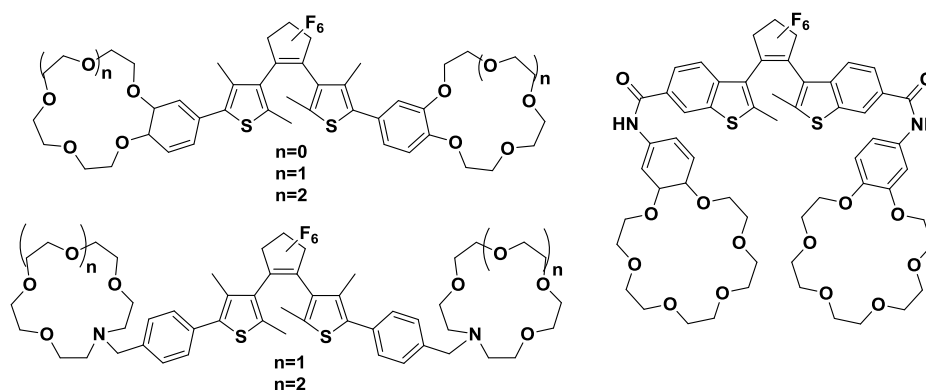


**Figure 15.** Représentation schématique d'un dérivé DTE capable de subir des réactions réversibles d'ouverture et de fermeture du cycle photochrome par voies photo- et électrochimiques (figure reproduite de la réf. 61).

D'autre part, la formation de complexes métalliques en fonctionnalisant ces molécules organiques par des unités complexantes constitue une stratégie très appliquée pour la détection des ions en solution. Les molécules qui peuvent se lier et libérer les ions métalliques de manière réversible en réponse à la lumière peuvent être utilisées comme détecteurs d'ions métalliques ou systèmes de transport de métal.<sup>62</sup> L'introduction de la capacité de complexation à un interrupteur photochrome confère de nouvelles caractéristiques au système. En effet, d'une part la liaison métal-photochrome modifie la densité électronique et, éventuellement, la conformation du photochrome ce qui altère ses propriétés spectrales et sa

réactivité photochimique. D'autre part, changer l'état du photochrome par irradiation peut modifier la distribution des électrons et la forme du système, ce qui entraîne un changement au niveau de la force de coordination ou de la sélectivité vis-à-vis des ions métalliques.

Parmi les exemples des dérivés diaryléthène présentant des propriétés de complexation, on trouve ceux basés sur des unités éther couronne (**Schéma 6**). Leur efficacité vis-à-vis de la complexation d'alcalins ou d'alcalino-terreux est principalement basée sur le changement de conformation du cœur diaryléthène.<sup>63</sup>



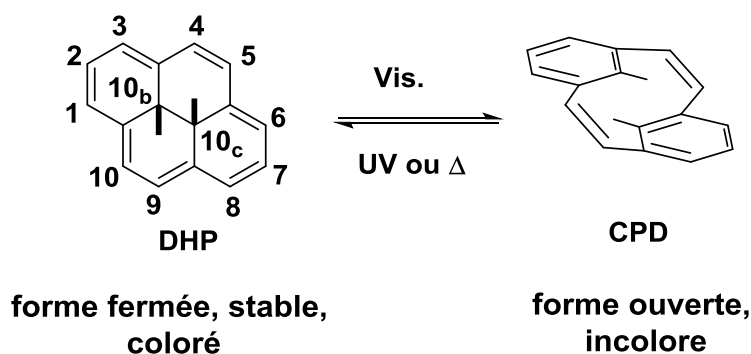
**Schéma 6.** Exemples de dérivés diaryléthène présentant des entités éther couronne utilisées comme sites de complexation des ions métalliques.<sup>63</sup>

### 3. Le système photochrome diméthylidihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD)

Le diméthylidihydropyrène (DHP) appartient à la famille des diaryléthènes augmentés d'un groupement éthène reliant les deux groupes aryl en position méta. Le caractère photochrome du diméthylidihydropyrène, préparé pour la première fois au début des années 1960 dans le groupe de Boekelheide,<sup>64</sup> a été mis en évidence en 1965 par Blatmann.<sup>65</sup>

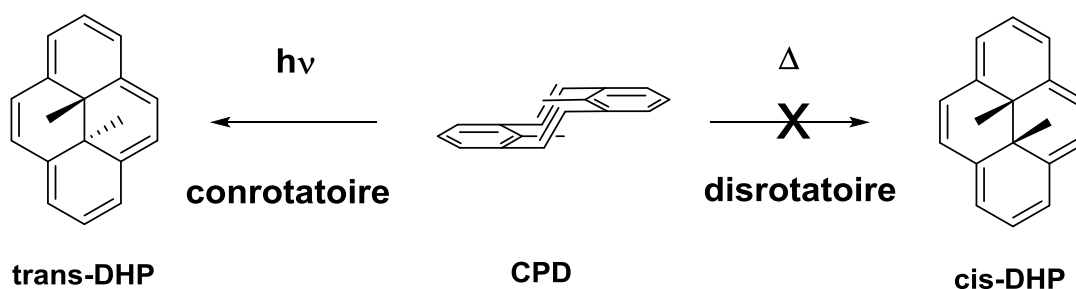
Ce composé stable et coloré sous sa forme fermée est converti en sa forme ouverte incolore cyclophanediène (CPD) par irradiation dans le visible. La réaction retour vers la forme DHP de départ, la plus stable, se fait par voie thermique ou en irradiant dans l'UV. Il s'agit d'un exemple rare de photochrome négatif où la forme thermiquement la plus stable est colorée (**Schéma 7**). Ce système photochrome DHP/CPD a été initialement exploité par l'équipe de Mitchell.<sup>66</sup>





**Schéma 7.** Schéma des réactions d'isomérisation du système photochrome diméthylldihydropyrène (DHP)/ cyclophanediène (CPD).

L'isomérisation entre DHP et CPD se fait suivant une réaction de  $6\pi$ -électrocyclisation.<sup>65</sup> Selon la règle de Woodward-Hoffmann, dans le cas d'une réaction concertée, le processus photochimique se fait selon un mécanisme conrotatoire, tandis que le processus thermique est décrit par un mécanisme disrotatoire. Dans le cas du système photochrome DHP/CPD, la réaction par voie thermique doit conduire au cis-DHP, énergétiquement non favorable, en raison des groupements méthyles internes qui ne peuvent traverser le cycle (**Schéma 8**).

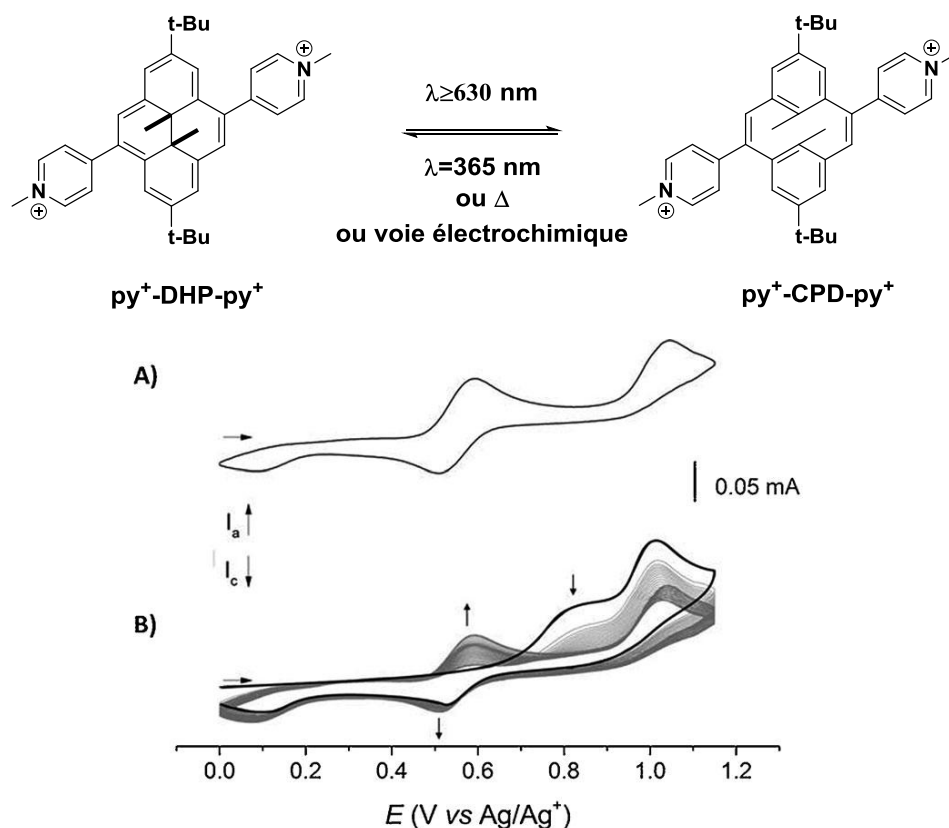


**Schéma 8.** Processus possibles selon la règle de Woodward-Hoffmann: fermeture conrotatoire photochimique du CPD au trans-DHP et fermeture disrotatoire thermique du CPD au cis-DHP (énergétiquement défavorable).

Expérimentalement, le retour thermique conduit au trans-DHP ce qui implique que soit la réaction thermique n'est pas concertée soit les règles de Woodward-Hoffmann ne sont pas applicables dans cette réaction. Mitchell et Bohn,<sup>67</sup> puis Boggio-Pasqua et al.,<sup>68</sup> ont proposé le mécanisme le plus probable faisant intervenir un état intermédiaire biradicalaire. Ce mécanisme a été confirmé par des résultats expérimentaux.<sup>69</sup>

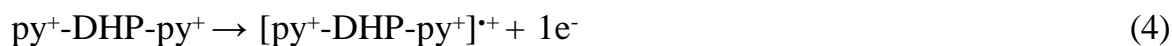
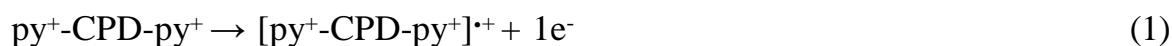
La capacité de certains dérivés DHP à subir une réaction retour de fermeture de cycle a été testée par voie électrochimique. Par exemple, dans notre laboratoire, il a été mis en évidence cette réaction retour de la forme CPD à la forme DHP par voltammétrie cyclique en considérant un dérivé DHP substitué par deux unités pyridinium-CH<sub>3</sub>, 2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-méthylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>)

(Figure 16).<sup>70</sup> La solution du composé sous sa forme CPD est préparée par irradiation préalable dans le visible, sous atmosphère inerte, du composé initialement sous forme DHP. La signature électrochimique de la forme DHP apparaît progressivement à partir du deuxième cycle de balayage.<sup>70</sup> La régénération de la forme DHP initiale des complexes est donc possible par électrochimie.



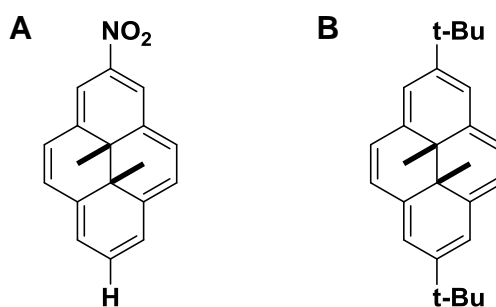
**Figure 16.** Réactions d'interconversion entre **py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>** et **py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup>**; A) voltammogramme cyclique de **py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>**; B) voltammogrammes cycliques répétés d'une solution photogénérée de **py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup>**. Ligne noire : premier cycle. Concentration = 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ );  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure reproduite de la réf. 70).

Le mécanisme catalytique proposé pour la réaction de fermeture de cycle par voie électrochimique est le suivant:



La première étape correspond à une oxydation du  $\text{py}^+\text{-CPD-py}^+$  (réaction 1). Le composé  $[\text{py}^+\text{-CPD-py}^+]\cdot^+$  électrogénéré s'isomérise spontanément et rapidement pour donner l'espèce radical cation de la forme fermée correspondante ( $[\text{py}^+\text{-DHP-py}^+]\cdot^+$ ) (réaction 2). Cet intermédiaire oxyde spontanément  $\text{py}^+\text{-CPD-py}^+$  (réaction 3) et l'espèce radical cation générée  $[\text{py}^+\text{-CPD-py}^+]\cdot^+$  entre de nouveau dans le cycle catalytique. En balayant jusqu'à un potentiel de 0,8 V, le composé  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$  formé s'oxyde (réaction 4) pour conduire à l'espèce  $[\text{py}^+\text{-DHP-py}^+]\cdot^+$  qui est ensuite réduite en  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$  lors du balayage retour.

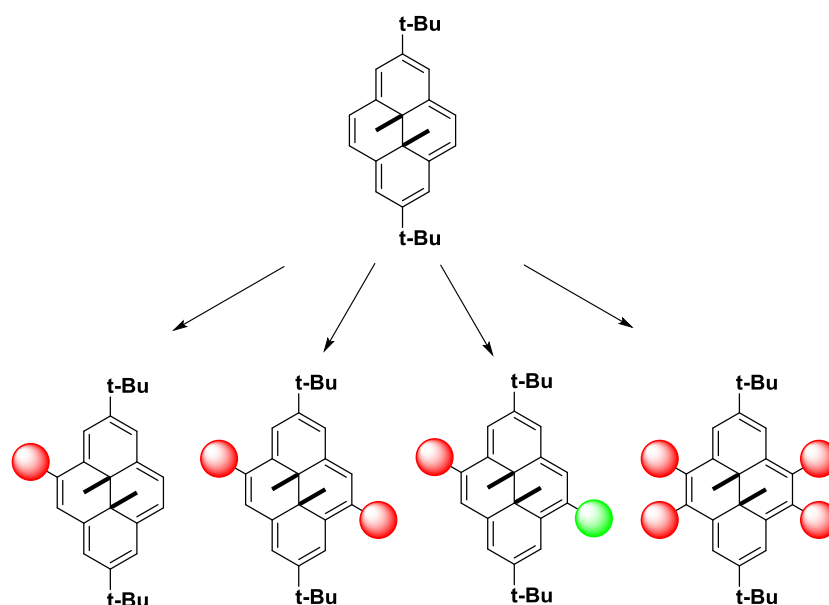
La réaction d'isomérisation réversible entre DHP et CPD a été observée et étudiée pour de nombreux composés dérivés du DHP où les groupements alkyles internes sont des unités méthyle ou éthyle situées en trans l'une par rapport à l'autre.<sup>71</sup> Au contraire, aucune isomérisation n'a été observée avec les dérivés cis-DHP. Le rendement quantique de la réaction de fermeture par irradiation UV est généralement élevé et peu sensible vis-à-vis des substituants du cycle DHP, alors que celui de la réaction d'ouverture par irradiation visible est plus modéré et dépend des substituants.<sup>66,72</sup> En effet, la substitution du noyau DHP par un groupement électroattracteur en position 2 augmente le rendement quantique de la réaction de photoouverture (DHP en CPD), tandis que des groupements donneurs en positions 2 et 7 le diminuent. Par exemple, le DHP non substitué présente un rendement quantique d'ouverture de 0,006,<sup>66</sup> tandis que le dérivé DHP substitué par un groupement nitro en position 2 (**Schéma 9A**) présente un rendement quantique plus élevé de 0,3 et le dérivé DHP substitué par deux groupements tertio-butyl (t-Bu) en positions 2 et 7 (di-t-Bu-DHP) (**Schéma 9B**) présente un plus faible rendement quantique d'ouverture de cycle de l'ordre de 0,0015.<sup>71</sup>



**Schéma 9.** Représentation schématique des dérivés DHP (A) nitro-DHP et (B) di-t-Bu-DHP.

Malgré le faible rendement quantique de la réaction de photoouverture du cycle du composé di-t-Bu-DHP, ce dernier a été utilisé comme composé de départ dans les stratégies de synthèse des différents dérivés DHP préparés dans le cadre de ce travail. En effet, le di-t-Bu-DHP présente de nombreux avantages. D'une part, la présence des groupements t-Bu en positions 2 et 7 du noyau DHP permet d'éviter les problèmes de solubilité rencontrés au cours de la

synthèse du composé photochrome, pouvant ainsi être préparé en six étapes avec un rendement global de l'ordre de 20%.<sup>73</sup> D'autre part, le di-t-Bu-DHP peut être fonctionnalisé sélectivement sur les positions 4, 5, 9 et 10. Dans ce travail, plusieurs dérivés mono-, di- et tétrafonctionnalisés, symétriques et dissymétriques ont été synthétisés à partir du di-t-Bu-DHP (**Schéma 10**). Ce motif constitue ainsi une véritable plateforme moléculaire adaptée pour la conception de nouveaux matériaux et dispositifs photocommutables.



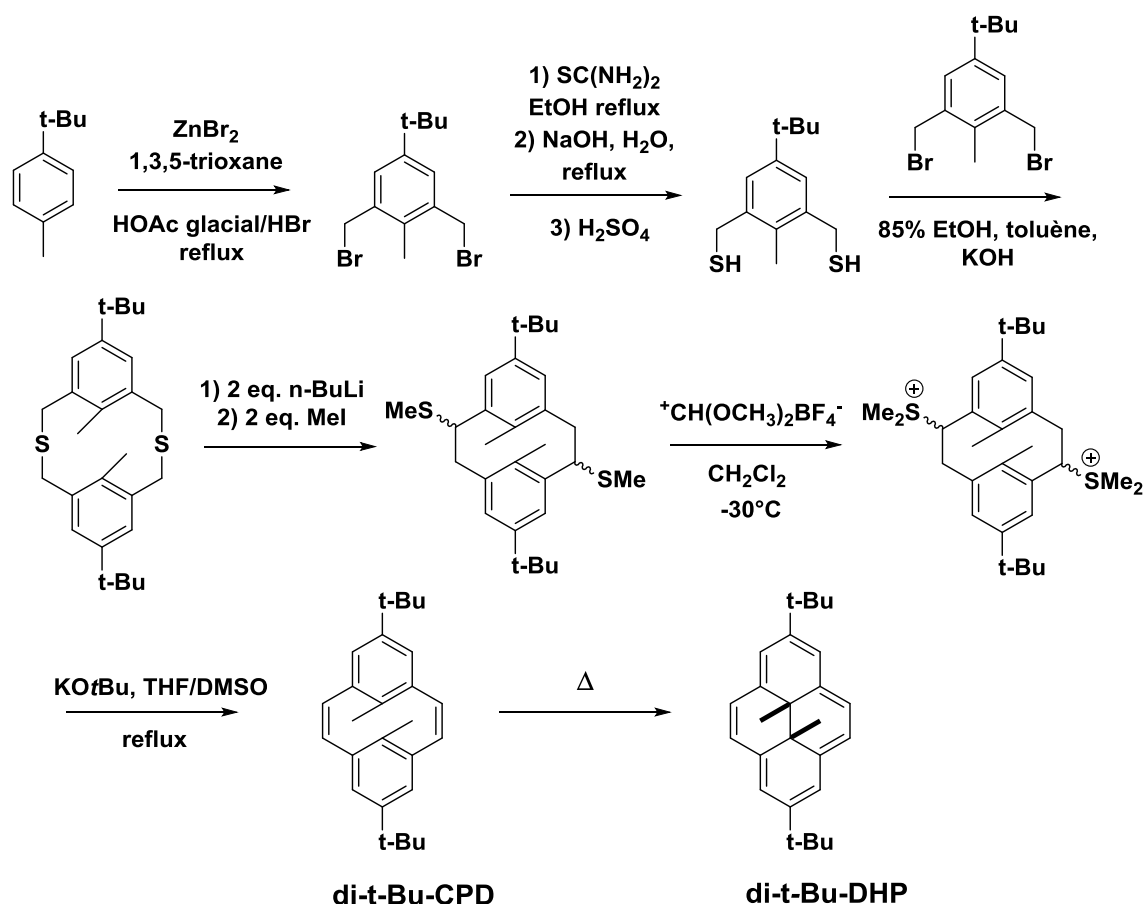
**Schéma 10.** Différents types de dérivés di-t-Bu-DHP préparés dans le cadre de cette thèse.

### 3.1. Synthèse du composé di-t-Bu-DHP

Comme indiqué précédemment, le composé di-t-Bu-DHP est une plateforme moléculaire permettant une fonctionnalisation ultérieure du cœur DHP plus aisée qu'en partant du simple DHP. Le schéma de synthèse du di-t-Bu-DHP utilisé dans notre laboratoire est inspiré de celui décrit par Mitchell et coll.,<sup>66</sup> quelques optimisations ayant été réalisées (**Schéma 11**).

La bromométhylation du produit commercial 4-tert-butyl-toluène conduit au dérivé dibromé, 2,6-bis(bromométhyl)-4-tert-butyltoluène dont une partie est transformée en dérivé di-thiol correspondant (2,6-bis(mercaptométhyl)-4-tert-butyltoluène). Une étape de cyclisation est alors réalisée entre le 2,6-bis(bromométhyl)-4-tert-butyltoluène et le 2,6-bis(mercaptométhyl)-4-tert-butyltoluène dans des conditions de haute dilution et en milieu basique. Le di-thio-éther cyclique formé (5,15-di-tert-butyl-anti-9,18-diméthyl-2,11-dithia[3.3]métacyclophane) subit ensuite un réarrangement de Wittig en présence de n-butyl-lithium et d'iodure de méthyle pour former un mélange d'isomères du 1,1-di-thiométhyl-5,13-di-tert-butyl-anti-8,16-diméthyl-[2.2]métacyclophane. Ce mélange est méthylé par action du tétrafluoroborate de

diméthoxycarbonium (réaction de Borch)<sup>74</sup> pour conduire à des sels de tétrafluoroborate de 1,1-di-thio-di-méthyl-5,13-di-t-butyl-anti-8,16-diméthyl[2.2]métacyclophane. Le mélange subit enfin une élimination de Hofmann pour donner di-t-Bu-CPD (isomère "ouvert") qui par chauffage s'isomérise pour former le produit di-t-Bu-DHP souhaité avec un rendement global de 20% minimum.



**Schéma 11.** Schéma de synthèse du composé 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP).<sup>66,73</sup>

### 3.2. Démarche générale

Notre travail a conduit à la préparation de nombreux dérivés DHP. Nous nous sommes attachés à atteindre la meilleure efficacité pour ces dérivés DHP vis-à-vis de leur isomérisation réversible sous le contrôle de la lumière, de la chaleur ou de l'électricité, en solution homogène ou sur des surfaces fonctionnalisées par ces dérivés photochromes. Le véritable défi dans ce domaine est en effet de pouvoir intégrer ces systèmes photochromes au sein de matériaux ou dispositifs tout en conservant leurs propriétés de commutation.

Nous avons exploré trois axes principaux. Dans un premier temps, des dérivés DHP originaux ont été préparés et étudiés en solution et leur aptitude à commuter a été évaluée par les techniques spectroscopiques et électrochimiques habituelles. La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration de complexes métalliques et de métallopolyères obtenus par auto-assemblage en solution entre un dérivé photochrome basé sur le DHP comportant une (dans le cas des complexes de coordination) ou deux unité(s) (dans le cas des métallopolyères) complexante(s) (terpyridine ou pyridine) et un ion métallique. La capacité des complexes métalliques photochromes élaborés à se présenter sous différents états stables donnant accès à des systèmes multistables, rédox- et photocommutables a été testée en solution. D'autre part, la morphologie, la taille et les propriétés de commutation des métallopolyères solubles ont été étudiées.

La dernière partie de notre travail a porté sur la conception de matériaux photochromes comportant des unités DHP. Trois différents types de surface ont été mis en œuvre. D'une part, des films minces ordonnés ont été obtenus par immobilisation sur une surface solide de métallopolyères selon une technique de dépôt couche par couche. D'autre part, des nanomatériaux photocommutables à base de nanotubes de carbone ont été obtenus par fonctionnalisation non covalente après incorporation d'une unité pyrène au niveau des composés photochromes. Enfin, une couche mince déposée sur surface d'ITO par liaison covalente de type silane a été conçue pour agir comme un matériau commutable capable de fournir de l'oxygène singulet à la demande.

#### 4. Références bibliographiques du chapitre I

- 1 Y. Kishimoto and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(12), 4227.
- 2 J.W. Kang, J.J. Kim, and E. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 1710.
- 3 R. A. Pala, K. T. Shimizu, N. A. Melosh, and M. L. Brongersma, *Nano Lett.*, **2008**, 8(5), 1506.
- 4 A. S. Dvornikov, J. Malkin, and P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(27), 6746.
- 5 G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1741.
- 6 B. J. Siwick, O. Kalinina, E. Kumacheva, R. J. D. Miller, and J. Noolandi, *J. App. Phys.*, **2001**, 90(10), 5328.
- 7 B. L. Feringa and W. R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, **2011**.
- 8 E. Ehrlich, S. B. Flexner, G. Carruth, J. H. Hawkins, *Oxford American Dictionary*, Oxford University Press: New York, **1980**.
- 9 R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34(6), 445.
- 10 N. Komura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature*, **1999**, 401(6749), 152.
- 11 J. Clayden, J. H. Pink, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1937.

- 12 (a) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **1994**, 369, 133. (b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, N. Spencer, F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11932.
- 13 T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36(17), 1866.
- 14 (a) Z. Q. Guo, W. H. Zhu, L. J. Shen, H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(29), 5549. (b) Z. Q. Guo, W. H. Zhu, M. M. Zhu, X. M. Wu, H. Tian, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16(48), 14424. (c) K. D. Zhang, X. Zhao, G. T. Wang, Y. Liu, Y. Zhang, H. J. Lu, X. K. Jiang, Z. T. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 9866.
- 15 M. Schultz, *Nature*, **1999**, 399, 729.
- 16 (a) *Supramolecular Chemistry*, Steed J. W., Atwood J. L., Eds.; John Wiley & Sons: New York, **2000**, p463. (b) Lehn J. M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH: New York, **1995**, 139.
- 17 J. Griffiths, *Chem. Sov. Rev.*, **1972**, 1(4), 481.
- 18 (a) X. Y. Lu, Z. Q. Guo, C. Y. Sun, H. Tian, W. H. Zhu, *J. Phys. Chem. B.*, **2011**, 115(37), 10871. (b) S. J. George, A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11(11), 3217. (c) A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. J. George, C. Vijayakumar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1003.
- 19 B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3.
- 20 Y. Zhou, C.-Y. Zhu, X.-S. Gao, X.-Y. You, C. Yao, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 2566.
- 21 (a) G. Mastrotheodoros, K. Beltsios, N. Zacharias, *Emerging Technologies in Non-Destructive Testing V* CRC Press: Boca Raton, FL, **2012**, 83. (b) G. Mastrotheodoros, K. Beltsios, N. Zacharias, *Mediterr. Archaeol. Archaeom.*, **2010**, 10, 37.
- 22 C. F. Schönbein, *Ann. Phys. Chem.*, **1838**, 45, 263.
- 23 (a) J. H. Day, *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 65. (b) J. H. Day, *Chem. Rev.*, **1968**, 68, 649.
- 24 (a) D. C. MacLaren, M. A. White, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1695. (b) D. C. MacLaren, M. A. White, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1701. (c) D. C. MacLaren, M. A. White, *J. Mater. Sci.*, **2005**, 40, 669. (d) J. Luthern, A. Peredes, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, 19, 185. (e) S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2677. (f) I. Fletcher, R. Zink, In *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*; Muthyala, R., Ed.; Springer: New York, **2002**. (g) Y. Hatano, In *Chemistry and Applications of Leuco Dyes*; Muthyala, R., Ed.; Springer: New York, **2002**. (h) C. F. Zhu, A. B. Wu, *Thermochim. Acta.*, **2005**, 425, 7.
- 25 (a) I. Sage, *Liq. Cryst.*, **2011**, 38, 1551. (b) T. J. White, M. E. McConney, T. J. Bunning, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9832. (c) H. S. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*; Springer: New York, **2001**.
- 26 (a) I. Malherbe, R. D. Sanderson, E. Smit, *Polymer*, **2010**, 51, 5037. (b) M. A. White, M. J. LeBlanc, *Chem. Educ.*, **1999**, 76, 1201. (c) L. van der Werff, I. Kyratzis, A. Robinson, R. Cranston, G. Peeters, M. O'Shea, L. Nichols, *J. Mater. Sci.*, **2013**, 48, 5005. (d) M. A. Chowdhury, B. S. Butola, M. Joshi, *Color. Technol.*, **2013**, 129, 232.
- 27 A. Seeboth, D. Löttsch, *Thermochromic and Thermotropic Materials*; Pan Stanford Publishing Pte Ltd.: Singapore, **2013**.
- 28 G. Qian and Z. Y. Wang, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 1582.
- 29 H. Wang, T. E. Kaiser, S. Uemura, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2008**, 1181.
- 30 A. Vallée, C. Train and C. Roux, *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90, 1071.
- 31 M. Higuchi, *Polymer Journal*, **2009**, 41, 511.
- 32 A. Gasnier, G. Royal, and P. Terech, *Langmuir*, **2009**, 25(15), 8751.
- 33 C. Simão, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Lloveras, J. M. Artés, P. Gorostiza, J. Veciana and C. Rovira, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 359.
- 34 Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78 (10), 2304.

- 35 J. Fritzsche, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, **1867**, 69, 1035.
- 36 E. ter Meer. E. Justus, *Liebigs Ann. Chem.*, **1876**, 181, 1.
- 37 (a) T.L. Phipson, *Chem. News*, **1881**, 43, 283. (b) J.B. Orr, *Chem. News.*, **1881**, 44, 12.
- 38 W. Z. Markwald, *Phys. Chem.*, **1899**, 30, 140.
- 39 Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris.*, **1950**, 231, 903.
- 40 D. Baylor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, 93, 560
- 41 (a) M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(36), 11080.  
(b) E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. B. Pansu, J. J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C. R. Mendonça, E. Piovesan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(29), 8970.
- 42 A. Noble, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1856**, 98, 253.
- 43 S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 121, 67.
- 44 H. Koshima, N. Ojima and H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6890.
- 45 C. Li, B. Ren, Y. Zhang, Z. Cheng, X. Liu, Z. Tong, *Langmuir*, **2008**, 24, 12911.
- 46 V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 2751.
- 47 E. Fischer, Y. J. Hirsberg, *Chem. Soc.*, **1952**, 4522.
- 48 B. G. Jeliaskova, S. Minkovska, T. Deligeorgiev, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, 171, 153.
- 49 (a) S. V. Paramonov, V. Lokshin, O. A. Fedorova, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry. Reviews*, 2011, 12, 209. (b) V. Guerchias, H. Le Bozec, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, 28, 171.
- 50 X. Y. Zhabg, S. Jin, Y. F. Ming, Y. C. Liang, L. H. Yu, M. G. Fan, J. Luo, Z. H. Zuo, S. D. Yao, *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, **1994**, 80, 221.
- 51 G. Baillet, G. Giusti, R. Gugliemetti, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 1220.
- 52 J. H. Day, *Chem. Rev.*, **1963**, 63, 65.
- 53 A. Kocer, M. Walko, W. Meijberg, B. L. Feringa, *Science*, **2005**, 309, 755.
- 54 (a) S. V. Paramonov, V. Lokshin, O. A. Fedorova, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry. Reviews*, **2011**, 12, 209. (b) V. Guerchias, H. Le Bozec, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, 28, 171.
- 55 M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685.
- 56 (a) T. Nakagawa, Y. Hasegawa, and T. J. Kawai, *Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 5096. (b) A. Fernandez-Acebes and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3285. (c) E. Murguly, T. Norsten, and N.R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1752. (d) H. Zhao, U. Al-Atar, T. Pace, C. Bohne, and N. Branda, *J. Photochem. Photobiol.*, **2008**, 200, 74.
- 57 (a) T. Yamaguchi, K. Uchida, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6066. (b) T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9631. (c) S. Yamamoto, K. Matsuda, and M. Irie, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1769. (d) K. Matsuda, S. Yamamoto, and M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7291–7293; (e) T. Yamaguchi, K. Nomiyama, M. Isayama, and M. Irie, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 643.
- 58 (a) K. Matsuda, and M. Irie, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2477. (b) N. Tanifuji, M. Irie, and K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13344. (c) L. Sun, and H. Tian, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 9227.
- 59 (a) D. Dulic, S.J. van der Molen, T. Kudernac, H.T. Jonkman, J.J.D. de Jong, T.N. Bowden, J. van Esch, B.L. Feringa, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 207402. (b) K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, and M. Irie, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 17005. (c) A. J. Kronemeijer, H. B. Akkerman, T. Kudernac, B. J. van Wees, B.L. Feringa, P. W. M. Blom, and B. de Boer, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1467. (d) A.C. Whalley, M.L. Steigerwald, X. Guo, and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12590.
- 60 A. Peters and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3404.

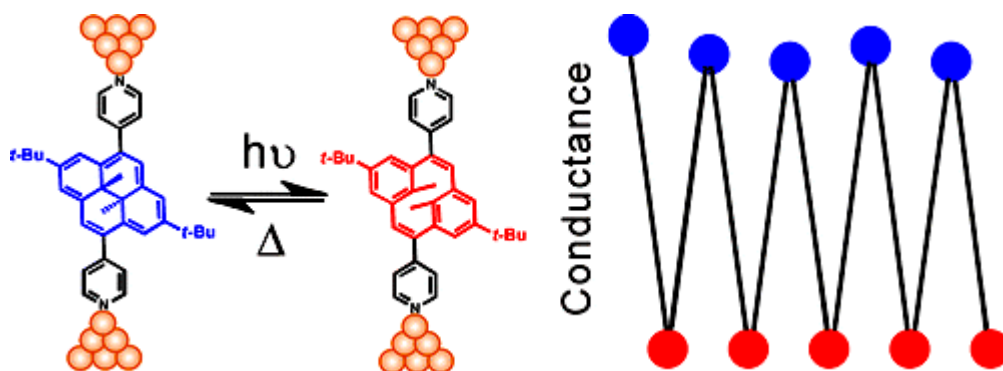


- 61 J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis and B. L. Feringa, *Chem. Comm.*, **2006**, 37, 3930.
- 62 (a) S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 121, 67. (b) S. Shinkai, *Pure. Appl. Chem.*, **1987**, 59, 425. (c) M. Inouye, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 265. (d) M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. J. Gromov, *Photochem. Photobiol. A.*, **2003**, 158, 183. (e) S. Fery-Forgues, F. J. Al-Ali, *Photochem. Photobiol. C.*, **2004**, 5, 139.
- 63 (a) M. Takeshita, C. F. Soong, M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7717. (b) M. Takeshita, M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 613. (c) M. Takeshita, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 6643. (d) S. H. Kawai, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4445.
- 64 W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 943.
- 65 H.-R. Blattmann, Doris Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87(1), 130.
- 66 R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 11, 2695.
- 67 M. A. L. Sheepwash, R. H. Mitchell, & C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4693.
- 68 M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark and M. A. Robb, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4497.
- 69 K. Ayub, R. Zhang, S. G. Robinson, B. Twamley, R. V. Williams, & R. H. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 451.
- 70 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli and G. Royal, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 71 H.-R. Blattmann, W. Schmidt, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 5885.
- 72 M. A. L. Sheepwash, T. R. Ward, Y. Wang, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell and C. Bohne, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 104.
- 73 R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Chen, Y. Wang, S. A. Weerawarna, P. W. Dibble, M. J. Marsella, A. Almutairi, & Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2974.
- 74 F. Borch, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 627.

**Chapitre II: Synthèse et étude des  
propriétés optiques et électriques d'un  
dérivé diméthyl-dihydropyrène  
tétrasubstitué par des unités pyridinium**

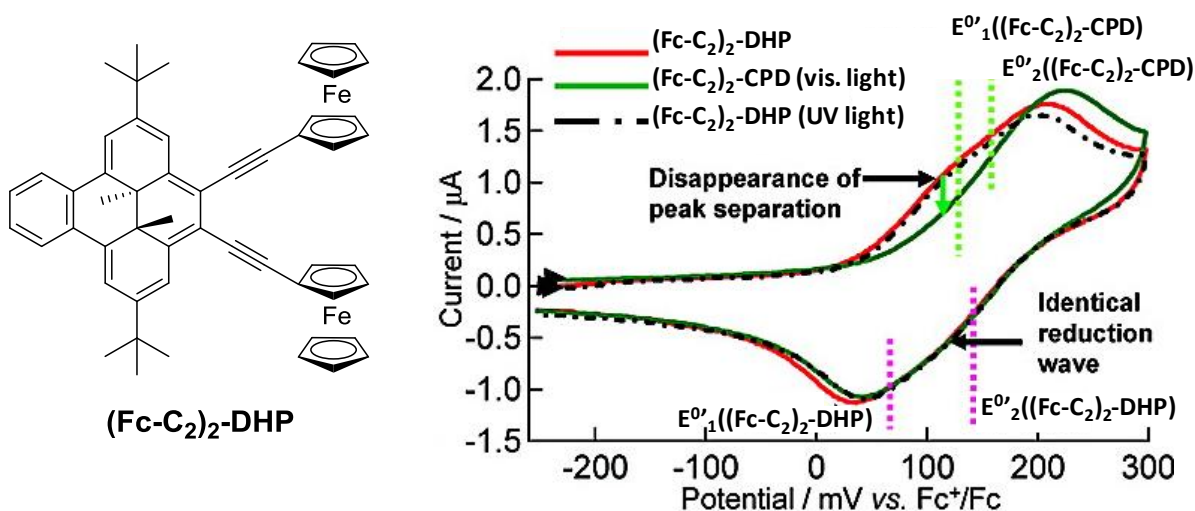
## 1. Introduction

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre d'introduction, un switch moléculaire<sup>1</sup> est un système capable de s'interconvertir réversiblement entre au moins deux états physicochimiques stables et distinguables, par application de stimuli externes. Une voie très attractive de stimulation de cette conversion est la lumière (interrupteur photocommutable), car il s'agit d'une source d'énergie aisément adressable. La lumière est ainsi considérée comme un outil efficace pour le contrôle des propriétés physiques des matériaux, pour des applications diverses notamment en micro et nanotechnologies. Par exemple, des systèmes moléculaires présentant des propriétés optiques<sup>2</sup>, de fluorescence<sup>3</sup> et de communication électronique<sup>4</sup> commutables par voie lumineuse constituent des candidats prometteurs pour des applications technologiques innovantes. Dans ce domaine, le système photochrome DHP / CPD a connu un intérêt croissant ces dernières années.<sup>5-7</sup> Des mesures de conductance sur molécule unique<sup>8</sup> ont montré que les changements réversibles photoinduits de la structure d'un dérivé du di-t-Bu-DHP substitué par deux unités pyridine (**12<sub>f</sub>**) s'accompagnent d'une diminution importante de la valeur de la conductance : un rapport de conductance très élevé entre les deux formes (ON/OFF > 10<sup>4</sup>) et une excellente réversibilité de commutation de conductance ont été observés (**Figure 17**). Cette propriété peut être exploitée pour la conception de nouveaux dispositifs optoélectroniques dans lesquels la conductance est contrôlée par voie lumineuse.



**Figure 17.** Schéma représentatif de la photoisomérisation d'une jonction à simple molécule photochrome (**12<sub>f</sub>**) et illustration de la variation de la conductance en fonction de l'état d'isomérisation du photochrome (figure reproduite de la réf. 8).

Nishihara et coll.<sup>7</sup> ont développé une architecture associant deux unités ferrocène à l'entité photochrome DHP (**Figure 18**).



**Figure 18.** Voltammogrammes cycliques du composé bis(ferrocényléthynyl)diméthylidihydropyrène ((Fc-C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-DHP) dans 1,3-dichloropropane + TBAP 0,1 M à 218 K (0,1 V.s<sup>-1</sup>). (Fc-C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-DHP représente le dérivé DHP sous sa forme fermée et (Fc-C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CPD sous sa forme ouverte obtenue après irradiation dans le visible (figure reproduite de la réf. 7).

Le contrôle de la communication électronique entre les deux unités ferrocène est établi par commutation de l'unité photochromique. Néanmoins, les vagues d'oxydation des deux groupements ferrocène sont extrêmement proches des vagues d'oxydation du cœur DHP et seule une faible différence de potentiel est observée entre les formes fermée et ouverte (**Figure 18**).

Nous présentons dans ce chapitre un nouveau système incorporant un noyau DHP substitué par quatre unités pyridinium (**Schéma 12**).

Le choix de ce dérivé a été guidé essentiellement par les résultats d'une étude précédente effectuée dans notre laboratoire<sup>11</sup> qui a montré que la substitution du noyau photochrome DHP par un ou deux groupements électroattracteurs de type pyridinium améliore les propriétés de photochromisme du système en augmentant le rendement quantique d'isomérisation du noyau DHP d'au moins un ordre de grandeur par rapport à un dérivé DHP substitué par des unités pyridine.

Pour ce système photochrome comportant quatre unités pyridinium, des études de spectroscopie et d'électrochimie ont été effectuées afin d'évaluer l'aptitude à la photocommutation, les propriétés de fluorescence d'émission et d'excitation en fonction de l'état d'isomérisation et en fonction de la concentration de la solution du composé photochrome ainsi que la communication électronique intramoléculaire pouvant exister entre les quatre groupements pyridinium substituants le noyau DHP.

## 2. Synthèse de $3_f(\text{PF}_6)_4$

La préparation de  $3_f(\text{PF}_6)_4$  est réalisée à partir du composé 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b-10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) qui subit une première étape de bromation selon une réaction de substitution électrophile avec  $\text{Br}_2$  dans  $\text{CCl}_4$  pour conduire au dérivé tétrabromé  $1_f$ .<sup>10</sup> Le composé  $2_f$  est obtenu par couplage de type Suzuki-Miyaura entre  $1_f$  et l'acide 4-pyridinylboronique dans du THF à reflux en présence d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium. Le composé est purifié par chromatographie sur gel de silice.  $3_f\text{I}_4$  est obtenu par quaternisation des quatre unités pyridine de  $2_f$  avec un excès d'iodométhane dans l'acétonitrile, à reflux et sous atmosphère inerte. Cette étape est suivie d'un échange d'anions pour fournir le sel d'hexafluorophosphate du composé tétrapyrindinium,  $3_f(\text{PF}_6)_4$ , isolé sous forme d'une poudre rouge (Schéma 12).

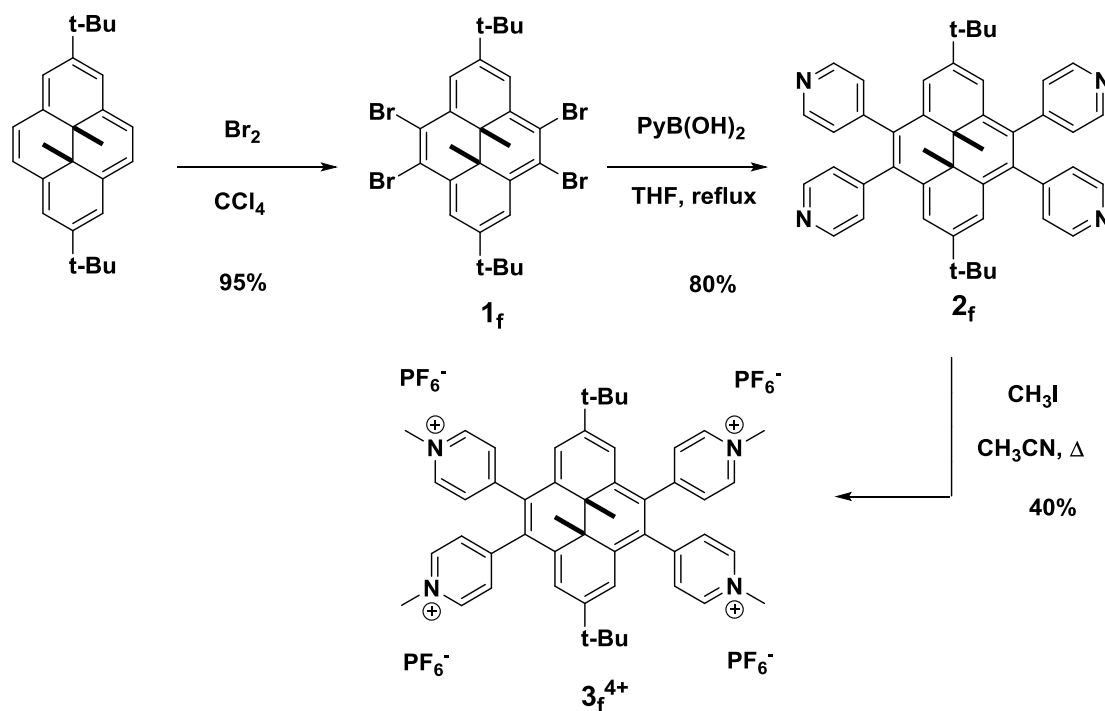
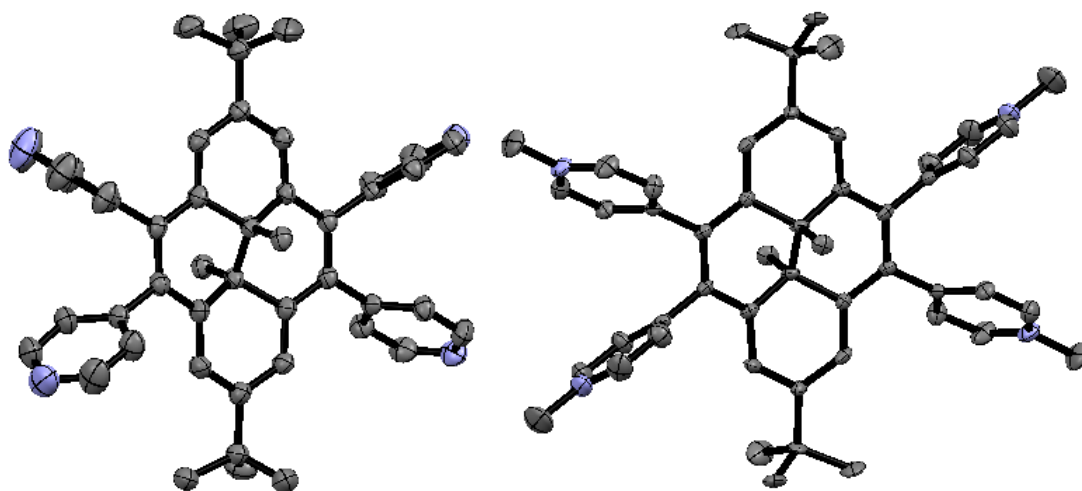


Schéma 12. Schéma de synthèse du composé  $3_f^{4+}$ .

La Figure 19 représente les structures cristallographiques déterminées par diffraction des rayons X des composés  $2_f$  et  $3_f^{4+}$ . Les monocristaux sont obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution de  $2_f$  ou  $3_f^{4+}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Le composé  $2_f$  cristallise dans le groupe d'espace Pbc<sub>a</sub> alors que  $3_f^{4+}$  cristallise dans le groupe C2/c. Excepté la présence des quatre groupes méthyle et des quatre contre anions dans  $3_f^{4+}$ , les deux composés présentent des structures moléculaires assez similaires. La longueur de la liaison centrale C-C du composé  $2_f$  est de 1,54 Å contre 1,52 Å pour  $3_f^{4+}$ . Ces valeurs sont en

bon accord avec la valeur obtenue avec d'autres dérivés DHP tel que les dérivés DHP substitués par deux unités pyridine **12<sub>f</sub>** (voir chapitre V), de l'ordre de 1,55 Å ou par deux unités pyridinium py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>, de l'ordre de 1,54 Å.<sup>11</sup> Dans les deux structures obtenues, les quatre cycles pyridiniques ne se trouvent pas dans le même plan que celui du cœur photochrome, probablement pour des raisons d'encombrements stériques entre les unités pyridine ou pyridinium voisines.

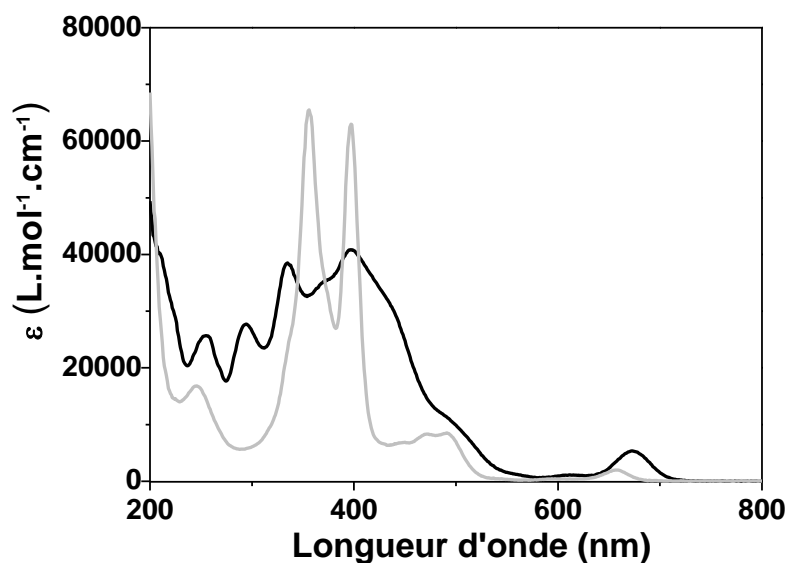


**Figure 19.** Structures cristallographiques de **2<sub>f</sub>** et **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène et contre ions non représentés pour des raisons de clarté).

### 3. Etude par spectroscopie d'absorption UV-visible de **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** et réaction de photoconversion entre **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** / **3<sub>o</sub><sup>4+</sup>**

#### 3.1. Caractérisation spectroscopique de **2<sub>f</sub>** et **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>**

Le spectre d'absorption UV-visible de **15<sub>f</sub><sup>4+</sup>** (**Figure 20**) enregistré dans l'acétonitrile présente quatre bandes principales d'absorption entre 350 nm et 700 nm, caractéristiques des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  impliquant les quatre états électroniques singulets propres au noyau DHP. Une bande d'absorption caractéristique de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  du motif pyridinium est également identifiée à 250 nm.<sup>11</sup>



**Figure 20.** Spectres d'absorbance UV-visible des solutions de  $2_f$  (gris) et  $3_f^{4+}$  (noir) dans l'acétonitrile ( $l = 1$  cm,  $C \approx 2.10^{-5}$  M).

Par comparaison avec le spectre d'absorption UV-visible du composé  $2_f$ , celui de  $3_f^{4+}$  présente un décalage vers le rouge (de l'ordre de 15 nm) de la première bande d'absorption (**Figure 20**), en raison d'un transfert de charge entre le cœur DHP et les groupements pyridinium électroattracteurs, conduisant à un abaissement en énergie de l'état singulet mis en jeu. Les données spectroscopiques d'absorption des deux composés  $2_f$  et  $3_f^{4+}$  sont regroupées dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1.** Longueurs d'onde des maximums d'absorption et coefficients d'extinction molaire des composés  $2_f$  et  $3_f^{4+}$  dans l'acétonitrile.

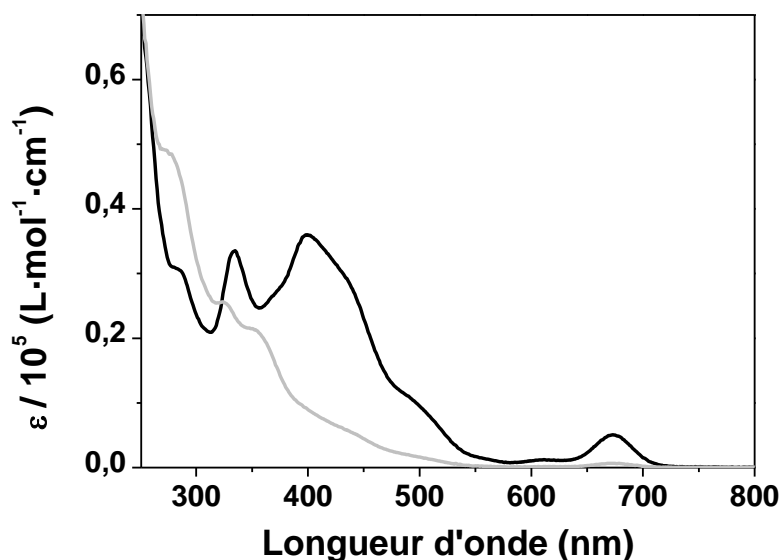
Composé	$\lambda_{\max}$ /nm ( $\epsilon_{\max}/10^4$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$2_f$	657 (0,2), 494 (0,9), 473 (0,8), 400 (6,3), 360 (6,6)
$3_f^{4+}$	672 (0,5), 496 (1,1), 398 (4,1), 334 (3,8)

### 3.2. Etude de la photoisomérisation de $3_f^{4+}$ par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour suivre l'évolution des propriétés optiques du composé  $3_f^{4+}$  au cours de son irradiation. Ces mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile, à basse température ( $\sim 8^\circ\text{C}$ ; afin d'éviter la réaction retour par voie thermique), sous irradiation dans le visible ( $\lambda > 630$  nm) et sous atmosphère inerte. Toutes les caractérisations de la forme ouverte ( $3_o^{4+}$ ) ont été effectuées sous atmosphère inerte afin

d'éviter la formation de l'endopéroxyde correspondant au cours de l'irradiation du cycle DHP. Cette réaction de photooxygénation est détaillée dans le chapitre VII.

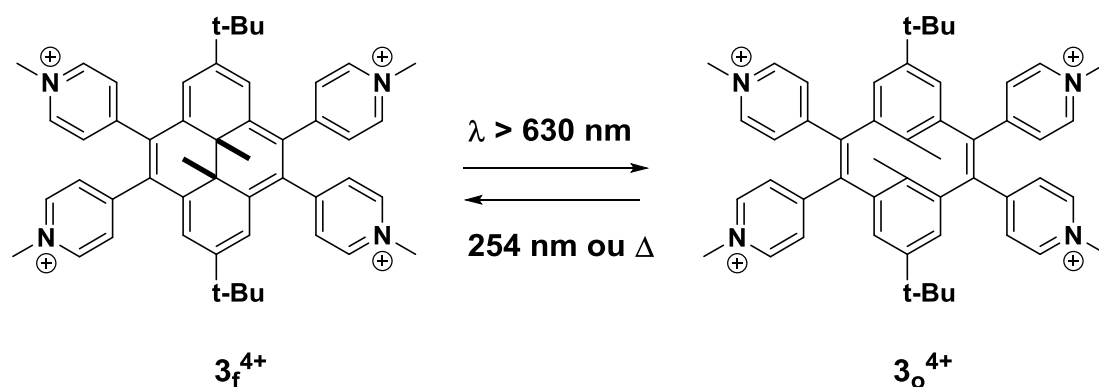
Au cours de l'irradiation, les bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP du composé  $3_f^{4+}$  diminuent progressivement en intensité et on observe l'émergence d'une nouvelle série de bandes dans la région UV due à la formation de l'isomère  $3_o^{4+}$  photogénéré. Au bout de 3 heures d'irradiation d'une solution diluée de  $3_f^{4+}$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  M), une disparition presque totale des bandes d'absorption de la forme DHP est observée (**Figure 21**). Cette conversion s'accompagne d'une rupture de la liaison centrale C-C et par conséquent d'une perte d'aromaticité du système qui se traduit par un décalage hypsochrome des bandes d'absorption principales du spectre UV-visible indiquant que l'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO croit lorsque l'on passe de la forme DHP à la forme CPD.<sup>13</sup>



**Figure 21.** Spectres d'absorption UV-visible du système  $3_f^{4+} / 3_o^{4+}$  ( $3 \cdot 10^{-5}$  M) interconverti par irradiation à  $\lambda > 630$  nm dans l'acétonitrile. Spectre noir: avant irradiation; spectre gris: après irradiation.

L'irradiation dans le visible du composé  $3_f^{4+}$  sous sa forme DHP conduit donc à la formation de son isomère  $3_o^{4+}$  selon le **Schéma 13**. Cette réaction est considérée quantitative en raison de la disparition presque totale du spectre initial de la forme DHP  $3_f^{4+}$  en solution après irradiation prolongée.





**Schéma 13.** Représentation schématique du processus d'isomérisation du composé  $3_f^{4+}$  entre la forme DHP et la forme CPD.

Le choix de la longueur d'onde d'irradiation utilisée pour suivre la réaction de photoouverture dépend essentiellement des substituants du cœur DHP.<sup>8</sup> Plusieurs longueurs d'onde ont été testées, et l'irradiation à la longueur d'onde optimale permettant un rendement maximal d'isomérisation de  $3_f^{4+}$  se fait à des longueurs d'onde  $\lambda > 630$  nm situées dans la zone des longueurs d'onde de la bande d'absorption de plus faible énergie. Cependant, en comparant le temps d'irradiation nécessaire pour une isomérisation totale du composé  $3_f^{4+}$ , substitué par quatre groupements pyridinium (3 heures d'irradiation), à celui du composé 2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-méthylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène ( $py^+$ -DHP- $py^+$ ), étudié précédemment dans notre laboratoire dans les mêmes conditions expérimentales et présentant deux groupements pyridinium (2 minutes d'irradiation),<sup>13</sup> il semble que l'introduction de deux unités pyridinium supplémentaires sur le système  $py^+$ -DHP- $py^+$  a pour effet de ralentir fortement la réaction de photoouverture du noyau DHP.

### 3.3. Détermination du rendement quantique de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$

L'efficacité de la réaction de photoconversion de la forme DHP à la forme CPD du composé  $3_f^{4+}$  a été évaluée par actinométrie en utilisant le 2,7-di-t-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) comme composé de référence et dont le rendement quantique de la réaction photochimique est connu ( $\Phi_{f/o} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ ).<sup>12</sup> Par définition, le rendement quantique de la réaction ( $\Phi_{f/o}$ ) représente le nombre de molécules sous forme CPD produites par photon absorbé (**Tableau 2**).

**Tableau 2.** Rendements quantiques d'ouverture de la forme DHP à la forme CPD des composés di-t-Bu-DHP, py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> et **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>**.

Composé	$\Phi_{f/o}^a/10^{-3}$
di-t-Bu-DHP <sup>12</sup>	1,4
py <sup>+</sup> -DHP-py <sup>+</sup> <sup>11</sup>	42
<b>3<sub>f</sub><sup>4+</sup></b>	0,14

<sup>a</sup> dans l'acétonitrile, rendement quantique d'ouverture de la forme fermée (DHP) "f" à la forme ouverte (CPD) "o" par irradiation dans le visible ( $\lambda = 480$  nm, 500 W, 8°C) et sous atmosphère inerte.

Comme déjà évoqué dans l'introduction de ce chapitre, la substitution du composé di-t-Bu-DHP par un ou deux groupements pyridinium électroattracteurs améliore l'efficacité du processus de photoisomérisation. Par exemple, le composé py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> présente un meilleur rendement quantique d'ouverture ( $\Phi_{f/o} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ ) par rapport au di-t-Bu-DHP.<sup>11</sup> Ce résultat est également en accord avec des calculs de TD-DFT effectués précédemment sur ses systèmes.<sup>11</sup> Le rendement quantique d'isomérisation du composé **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** ( $\Phi_{f/o} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) est en revanche inférieur de deux ordres de grandeur à celui de py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> ( $\Phi_{f/o} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ )<sup>11</sup> et de presque un ordre de grandeur comparé au simple di-t-Bu-DHP. L'introduction de deux groupements pyridinium électroattracteurs supplémentaires sur le système py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>, conduisant à une molécule symétrique, a pour effet de diminuer les performances du système photochrome. Ce résultat inattendu sera rationalisé par une étude théorique actuellement en cours.

#### **4. Etude par voltammétrie cyclique de **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** et réaction de photoconversion de **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** en **3<sub>o</sub><sup>4+</sup>****

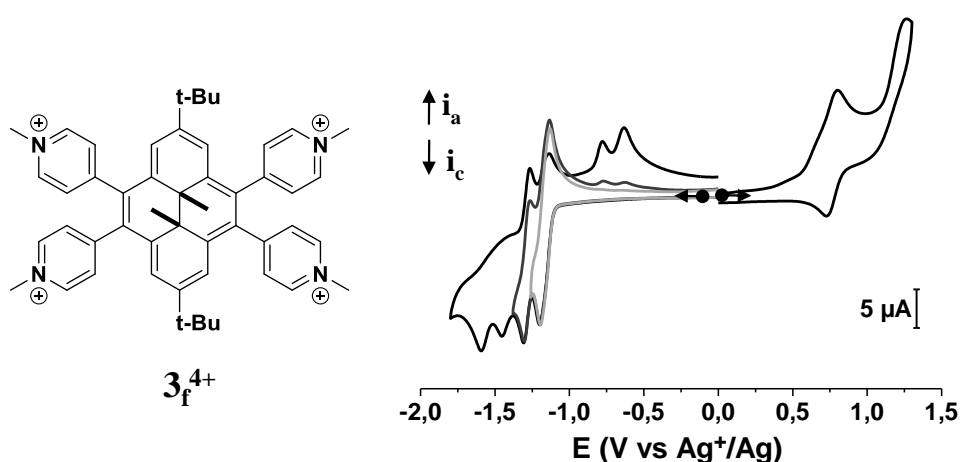
L'objectif de ces études électrochimiques est de tenter de mettre en lumière l'éventuelle communication électronique entre les quatre groupements pyridinium du composé **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** sous sa forme fermée. D'autre part, il apparait intéressant d'étudier l'effet de la photoisomérisation de l'isomère **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** à **3<sub>o</sub><sup>4+</sup>** sur cette communication intramoléculaire entre substituants pyridinium.

##### **4.1. Voltammétrie cyclique de **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>****

Le comportement électrochimique du composé **3<sub>f</sub><sup>4+</sup>** a été étudié par voltammétrie cyclique (**Figure 22**) dans une solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP 0,1 M) comme électrolyte support. Tous les potentiels sont repérés

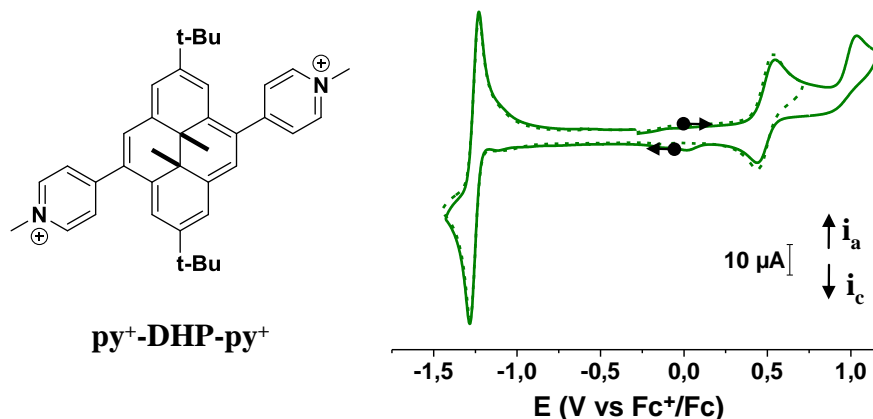
par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $10^{-2}$  M dans l'électrolyte considéré. Les différents voltammogrammes sont enregistrés à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues voltamétriques est déterminé par coulométrie en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible du même composé. Le voltammogramme cyclique du composé  $3_f^{4+}$  sous sa forme fermée est représenté **Figure 22**.

La signature électrochimique de ce composé est caractérisée globalement par la superposition de la réponse électrochimique du cœur DHP influencé par l'effet électroattracteur des unités pyridinium et celle correspondant aux transferts d'électrons centrés sur les substituants pyridinium.



**Figure 22.** Voltammogramme cyclique du composé  $3_f^{4+}$  1 mM,  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) ; V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ;  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Dans la zone des potentiels positifs, deux vagues anodiques monoélectroniques successives attribuées au noyau DHP sont observées. La première vague d'oxydation à  $E_{1/2} = + 0,76 \text{ V}$  est réversible alors que la deuxième irréversible apparaît à  $E_{\text{pa}} = + 1,25 \text{ V}$ . L'ensemble des signaux du cœur DHP du composé  $3_f^{4+}$  subit un déplacement vers les potentiels positifs comparé à celui du composé  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$  (**Figure 23**) en raison de la présence de deux groupements pyridinium électroattracteurs supplémentaires.<sup>13</sup>



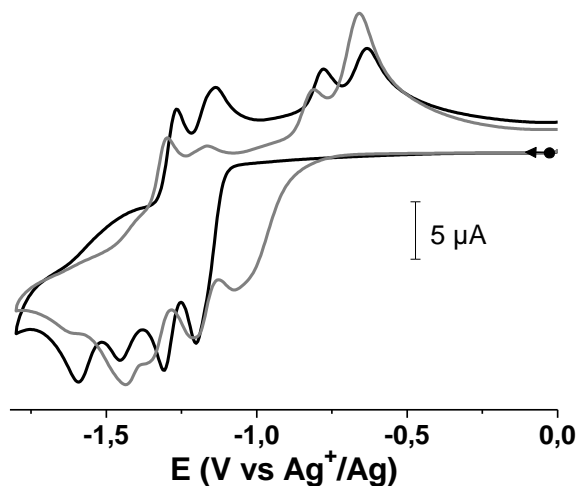
**Figure 23.** Voltammogramme cyclique du composé  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$  sous sa forme fermée 1 mM,  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M. Electrode de travail : carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm) ; V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  ;  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure reproduite de la réf. 11).

Dans la région des potentiels négatifs (**Figure 22**), la réponse du composé tétrasubstitué  $\mathbf{3}_f^{4+}$  présente quatre vagues de réduction monoélectroniques consécutives attribuées à la réduction des unités pyridinium. Les deux premières vagues situées à  $E_{1/2} = -1,16 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ ) et  $E_{1/2} = -1,27 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ ) sont réversibles tandis que les deux dernières observées à  $E_{pc} = -1,45 \text{ V}$  et  $-1,59 \text{ V}$  sont irréversibles. Cette signature à quatre vagues distinctes montre que les unités pyridinium sont électrochimiquement non équivalentes. La réduction d'une sous-unité rend la suivante plus difficile à réduire, ce qui suggère qu'une forte communication électronique existe entre les quatre fragments pyridinium du composé.<sup>15</sup>

Dans le cas du noyau DHP disubstitué en position 4 et 9 par deux groupements pyridinium ( $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$ ), les deux groupements pyridinium sont électrochimiquement équivalents et une seule vague biélectronique centrée sur les groupements pyridinium est observée (**Figure 23**).<sup>11,13</sup>

#### 4.2. Etude de la photoconversion de $\mathbf{3}_f^{4+}$ en $\mathbf{3}_o^{4+}$ par voltammétrie cyclique

Les réponses électrochimiques des formes DHP et CPD du composé  $\mathbf{3}_f^{4+}$  ont été étudiées par voltammétrie cyclique avant et après irradiation dans le visible à  $\lambda > 630 \text{ nm}$ , pendant 4 heures, sous atmosphère inerte.



**Figure 24.** Voltammogrammes cycliques du composé  $3_f^{4+}$  1 mM,  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm); V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ;  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Avant irradiation  $3_f^{4+}$  : courbe noire et après 4 heures d'irradiation à  $\lambda > 630 \text{ nm}$   $3_o^{4+}$  : courbe grise.

Après irradiation dans le visible, la réponse électrochimique de la solution est modifiée par rapport à celle de  $3_f^{4+}$  même si les quatre vagues cathodiques monoélectroniques sont encore observables (**Figure 24**). La première vers  $E_{pc} = -1,03 \text{ V}$  et la dernière à  $E_{pc} = -1,43 \text{ V}$  sont irréversibles alors que la seconde et la troisième sont réversibles respectivement à  $E_{1/2} = -1,16 \text{ V}$  et  $E_{1/2} = -1,29 \text{ V}$ . La modification du comportement électrochimique de  $3_f^{4+}$  après irradiation est liée à sa conversion en  $3_o^{4+}$ . En comparant ces quatre vagues cathodiques obtenues après irradiation dans le visible à celles du composé  $3_f^{4+}$  sous la forme DHP, un léger décalage de l'ordre de 15 mV vers les potentiels positifs est observé avec  $3_o^{4+}$ . Ce décalage indique que la réduction des unités pyridinium du composé  $3_o^{4+}$  est facilitée par rapport à ceux du composé  $3_f^{4+}$ .

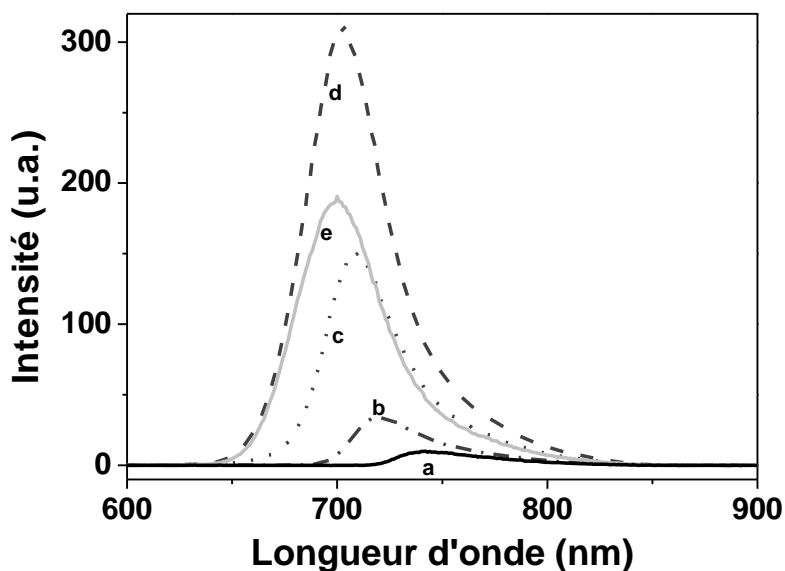
En résumé, la présence de quatre vagues de réduction distinguables, même après irradiation du système photochrome, suggère une communication électronique entre unités pyridinium persistante même après photoconversion et perte de la conjugaison du noyau photochrome.

## 5. Etude des propriétés de fluorescence de $3_f^{4+}$ en solution

### 5.1. Spectroscopie d'émission et d'excitation de fluorescence de $3_f^{4+}$ en fonction de la concentration

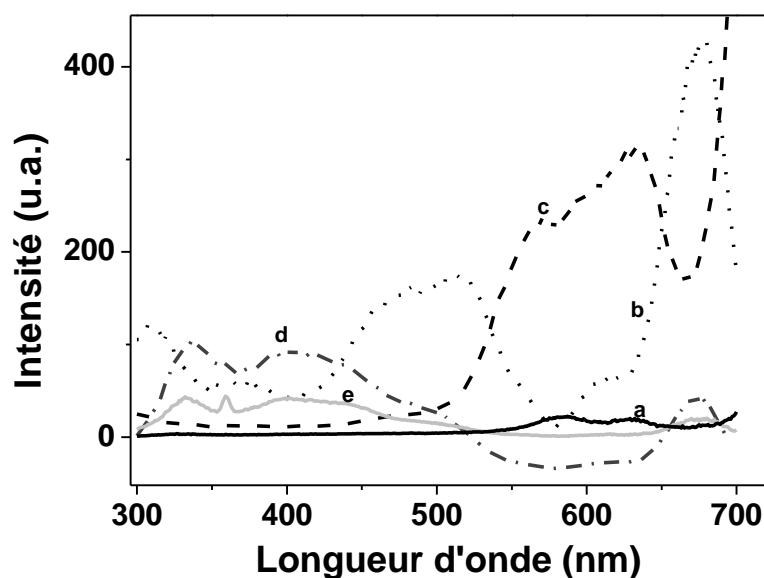
Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux propriétés de fluorescence du composé  $3_f^{4+}$  à des concentrations variées. Les spectres de fluorescence de  $3_f^{4+}$  ont été enregistrés dans l'acétonitrile à des concentrations comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6} \text{ M}$ , à température ambiante et à

$\lambda_{exc} = 495 \text{ nm}$  (**Figure 25**). À faible concentration ( $10^{-6} \text{ M}$ ), une bande bien définie est centrée à 700 nm, tandis qu'à une concentration plus élevée ( $10^{-2} \text{ M}$ ), une bande plus large et d'une intensité plus faible, décalée vers le rouge est observée à 740 nm.



**Figure 25.** Spectres d'émission du composé  $3f^{4+}$  enregistrés dans l'acétonitrile à des concentrations comprises entre  $1.10^{-2} \text{ M}$  ((a) trait plein noir) et  $1.10^{-6} \text{ M}$  ((e) trait plein gris) à température ambiante avec  $\lambda_{exc} = 495 \text{ nm}$ . Les spectres b, c et d correspondent respectivement aux concentrations intermédiaires  $1.10^{-3}$ ,  $1.10^{-4}$  et  $1.10^{-5} \text{ M}$ .

Les spectres d'excitation (**Figure 26**) ont été également enregistrés en variant la concentration de la solution du composé  $3f^{4+}$ . Les bandes d'excitation caractéristiques du composé  $3f^{4+}$  en milieu acétonitrile montrent un fort décalage vers le rouge de 350 nm à 600 nm lorsque la concentration passe de  $1.10^{-6} \text{ M}$  à  $1.10^{-2} \text{ M}$ .



**Figure 26.** Spectres d'excitation du composé  $3f^{4+}$ ; acétonitrile, concentrations comprises entre  $1.10^{-2}$  M ((a) trait plein noir) et  $1.10^{-6}$  M ((e) trait plein gris) à température ambiante ;  $\lambda_{em} = 720$  nm. Les spectres b, c et d correspondent aux concentrations intermédiaires de  $1.10^{-3}$ ,  $1.10^{-4}$  et  $1.10^{-5}$  M.

Ces comportements spectroscopiques différents du composé  $3f^{4+}$  en solution selon la concentration peuvent s'expliquer par la formation d'agrégats moléculaires à concentration élevée. Afin de confirmer cette hypothèse, des mesures des temps de demi-vie de fluorescence ont été effectuées à des concentrations variables.

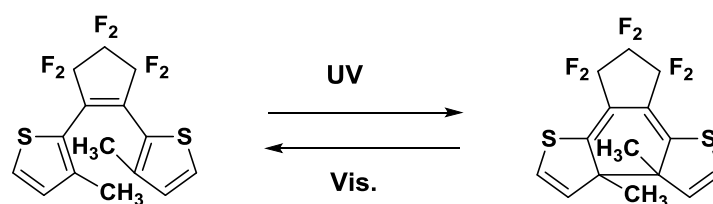
## 5.2. Temps de demi-vie de fluorescence de $3f^{4+}$ mesurés en fonction de la concentration

Les temps de demi-vie de deux solutions de  $3f^{4+}$  à  $1.10^{-2}$  M et  $1.10^{-6}$  M ont été mesurés à température ambiante et à des longueurs d'onde d'excitation respectivement de 740 et 700 nm. Ces valeurs de longueur d'onde d'excitation correspondent aux longueurs d'onde des bandes d'émission des solutions diluées et concentrées de  $3f^{4+}$ .

Pour une solution concentrée de  $3f^{4+}$  ( $1.10^{-2}$  M), la courbe de décroissance de fluorescence est interprétée comme une relaxation biexponentielle avec des temps de demi-vie de 1 ns et 6 ns. La composante à la durée de vie la plus faible (1 ns) peut être attribuée à la fluorescence d'un monomère tandis que la relaxation la plus lente provient probablement de la fluorescence des agrégats.

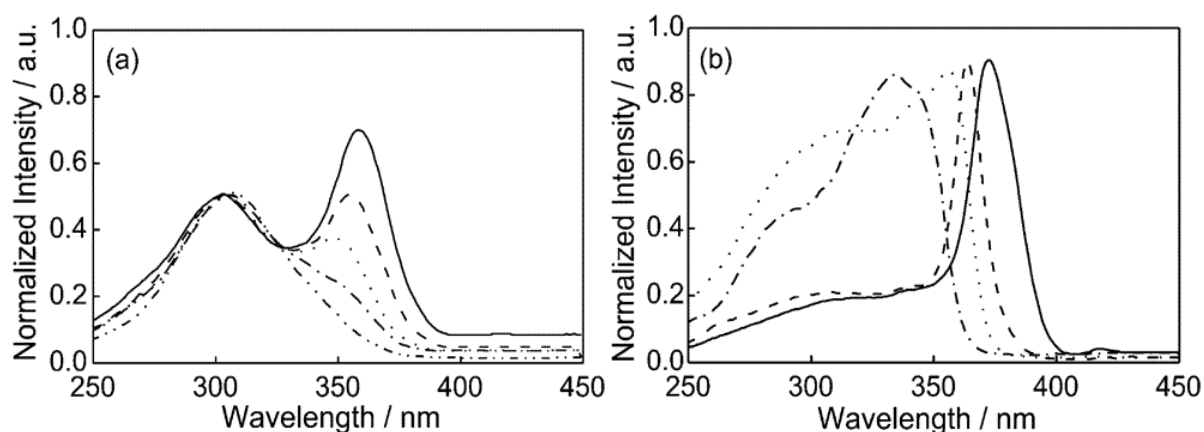
D'autre part, à faible concentration ( $1.10^{-6}$  M), une décroissance monoexponentielle a été obtenue, avec un temps de demi-vie de l'ordre de 1 ns. Ainsi à faible concentration, seule l'espèce monomère est observable alors qu'à concentration élevée, les deux formes, les agrégats et les monomères, sont présentes en solution.

Des résultats similaires ont été obtenus par Irie et coll.<sup>3</sup> qui ont étudié les propriétés de fluorescence du composé 1,2-bis (3-méthyl-2-thiényl) perfluorocyclopentène (**Figure 27**), un dérivé du composé photochrome dithiényléthène DTE.



**Figure 27.** Réaction de photoisomérisation réversible du composé 1,2-bis (3-méthyl-2-thiényl) perfluorocyclopentène (figure reproduite de la réf. 3).

L'augmentation de la concentration d'une solution de 1,2-bis (3-méthyl-2-thiényl) perfluorocyclopentène dans le 3-méthylpentane s'accompagne d'un décalage bathochrome et de l'émergence d'un nouveau pic d'excitation sur le spectre de fluorescence (**Figure 28**). Ce nouveau pic d'excitation, dû aux agrégats intermoléculaires, est observé dans la région comprise entre 350 et 400 nm. D'autre part, la courbe de décroissance de fluorescence enregistrée avec la solution concentrée a été interprétée comme une relaxation biexponentielle avec des temps de demi-vie de 0,5 ns et 6,4 ns. Le temps de demi-vie plus court a été attribué à l'émission du monomère alors que le temps de demi-vie plus long correspond aux agrégats intermoléculaires formés à une concentration élevée.

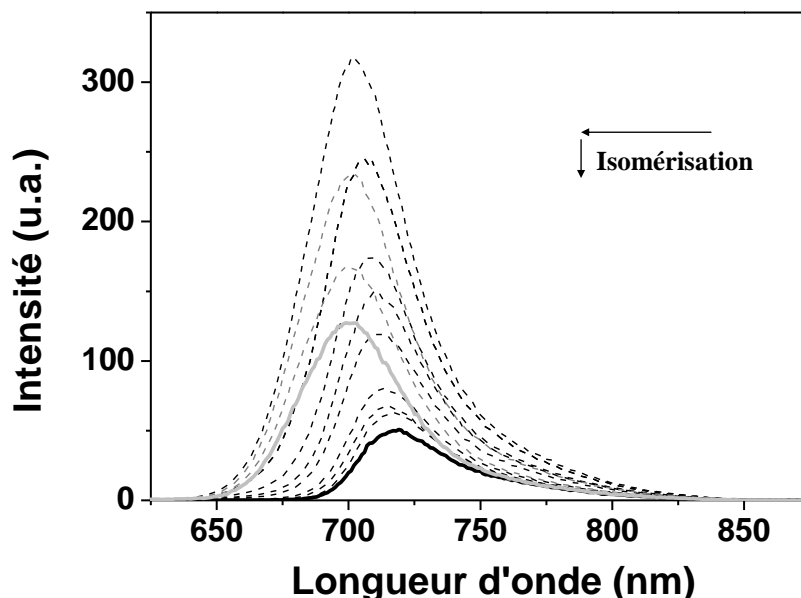


**Figure 28.** Spectres d'excitation du composé 1,2-bis(3-méthyl-2-thiényl)perfluorocyclopentène enregistrés dans 3-méthylpentane: (a) à température ambiante,  $\lambda_{em} = 500$  nm; et (b) à 77 K,  $\lambda_{em} = 450$  nm ; concentration =  $10^{-2}$  (—),  $10^{-3}$  (- - -),  $10^{-4}$  (···),  $10^{-5}$  (-·-·) et  $10^{-6}$  M (-· · ·) (figure reproduite de la réf. 3).



### 5.3. Etude de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ par spectroscopie d'émission de fluorescence

La **Figure 29** représente l'évolution des spectres d'émission au cours de l'irradiation dans le visible à  $\lambda > 630$  nm d'une solution concentrée de  $3_f^{4+}$  ( $1.10^{-3}$  M) dans l'acétonitrile et sous atmosphère inerte.



**Figure 29.** Evolution des spectres d'émission du composé  $3_f^{4+}$  au cours de l'irradiation à  $\lambda > 630$  nm dans l'acétonitrile, sous atmosphère inerte et à une concentration de  $1.10^{-3}$  M. En noir, la forme DHP et en gris la forme CPD obtenue après 6 heures d'irradiation.

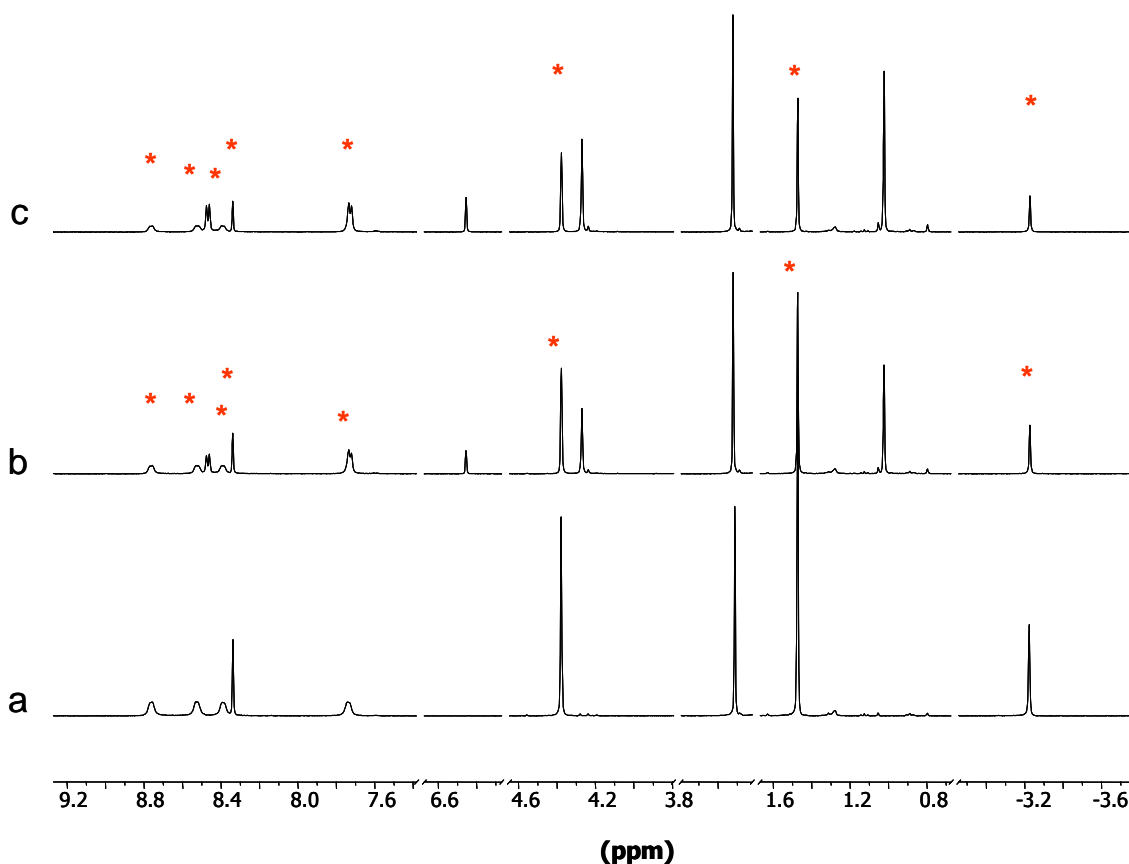
Avant irradiation, l'émission du composé  $3_f^{4+}$  sous sa forme DHP est inhibée et située vers 720 nm. Une fois la solution de  $3_f^{4+}$  soumise à l'irradiation visible ( $\lambda > 630$  nm), l'émission maximale est décalée vers le bleu à 700 nm (après 6 heures d'irradiation) et l'intensité de la bande d'émission est augmentée de façon importante. Dans une étape ultérieure, l'intensité décroît progressivement jusqu'à une émission résiduelle de la forme DHP non isomérisée. Au fur et à mesure que  $3_f^{4+}$  est transformé en  $3_o^{4+}$ , sa concentration diminue progressivement et en conséquence les spectres d'émission sont déplacés vers le bleu signant le déplacement de l'équilibre agrégat  $\leftrightarrow$  monomère vers la formation du monomère. De façon concurrente, l'émission de la fluorescence va diminuer dans la mesure où la forme CPD,  $3_o^{4+}$  est non fluorescente.

## 6. Etude par spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ de $3_f^{4+}$ en solution

### 6.1. Spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ de $3_f^{4+}$

Le composé  $3_f^{4+}$  a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans l'acétonitrile deutéré. Les attributions exactes des données de RMN  $^1\text{H}$  obtenus ont été réalisées par spectroscopie de RMN COSY 2D.

En raison de la symétrie du composé, seuls trois signaux de protons sont observés pour le cœur DHP. Les protons des méthyles internes, situés dans le cône d'anisotropie du système  $\pi$ , subissent l'influence du courant de cycle et sont très blindés. Ils apparaissent sur le spectre de RMN dans une zone de déplacements négatifs à -3,2 ppm pour  $3_f^{4+}$ , sous la forme d'un singulet intégrant pour six protons. Les protons correspondant aux deux unités tertio-butyles se situent vers 1,5 ppm alors que dans la région aromatique un seul singulet, attribué aux protons du noyau DHP, est observé vers 8,3 ppm. Dans la région aromatique, on observe également quatre doublets correspondant aux protons des unités pyridinium. Le singulet situé vers 4,4 ppm est attribué aux protons méthyles des groupes pyridinium  $\text{N}^+\text{-CH}_3$  (**Figure 30a**).



**Figure 30.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $3_f^{4+}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  M, 600  $\mu\text{L}$ , sous atmosphère inerte) (a) avant irradiation, (b) après 3 heures (c) et après 6 heures d'irradiation à  $\lambda > 630$  nm du tube RMN. \* pics résiduels de la forme fermée  $3_f^{4+}$  de départ.

## 6.2. Etude de la photoconversion de $3_f^{4+}$ en $3_o^{4+}$ par RMN $^1\text{H}$

Le processus d'isomérisation de  $3_f^{4+}$  a été étudié dans l'acétonitrile deutéré ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) par RMN  $^1\text{H}$  en enregistrant les spectres de RMN avant et après irradiation. Après six heures d'irradiation du tube RMN à  $\lambda > 630$  nm, sous atmosphère inerte, on observe l'apparition de nouveaux signaux correspondant à la forme ouverte  $3_o^{4+}$  (**Figure 30**). Par exemple, les méthyles internes de  $3_o^{4+}$  sont environnés d'une plus faible densité électronique comparés à ceux de  $3_f^{4+}$  et les protons correspondants résonnent dans la zone positive des déplacements chimiques vers 1,1 ppm.

La comparaison des intégrations des signaux de résonance d'un proton donné dans la forme DHP et dans la forme CPD permet de quantifier le taux de conversion (**Figure 30**). Nous nous sommes basés sur le pic de résonance des protons  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ , observé à 4,4 ppm pour  $3_f^{4+}$  et à 4,28 ppm pour  $3_o^{4+}$ . Un taux maximal de photoconversion de 57% est atteint après 6 heures d'irradiation dans le visible du tube RMN contenant le composé  $3_f^{4+}$ . Le taux de conversion et la cinétique de cette photoréaction sont sensibles aux conditions expérimentales: concentration, puissance lumineuse reçue par le dispositif ou encore nature et forme des dispositifs expérimentaux exposés à l'irradiation (cuve en quartz, tube RMN...). Il en résulte des taux d'isomérisation estimés différents pour le même composé selon les différentes techniques spectroscopiques RMN  $^1\text{H}$  ou UV-visible.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse puis la caractérisation d'un nouveau composé dérivé du di-t-Bu-DHP tétrasubstitué par quatre groupements pyridinium  $3_f^{4+}$ .

Ce composé présente un rendement quantique d'ouverture moins important par rapport au composé  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$ . Pour ce composé  $3_f^{4+}$ , une communication électronique établie entre les quatre unités pyridinium a été mise en lumière par voltammétrie cyclique : les quatre substituants pyridinium sont électrochimiquement non équivalents. Ce composé montre également des propriétés intéressantes et originales par rapport aux autres dérivés DHP :  $3_f^{4+}$  présente des propriétés de commutation et de fluorescence d'émission et d'excitation contrôlées par l'état d'isomérisation et par la concentration de la solution combinés à une communication électronique intramoléculaire établie entre les quatre groupements pyridinium substituants le noyau DHP.

Ce système commutable peut potentiellement être intégré au sein de matériaux à trois dimensions pour la conception de mémoires moléculaires pour l'élaboration de dispositifs

optiques. A ces fins, la stratégie envisageable consiste à préparer un ligand tétratopique en introduisant quatre unités complexantes (exemple terpyridine) reliées au cœur DHP par le bras espaceur de type pyridinium. En mélangeant en solution des ions métalliques et le ligand tétratopique contenant une unité photochrome (DHP) connectée à quatre groupements complexants, des métallopolyères à trois dimensions devraient être générés spontanément par auto-assemblage. Une autre stratégie consiste à partir du ligand **2<sub>f</sub>** présentant quatre unités complexantes de type pyridine et de mélanger ce ligand tétratopique en solution avec des ions métalliques pour former des métallopolyères à trois dimensions. Des résultats préliminaires encourageants ont été obtenus sous forme d'une structure cristallographique d'un métallopolyère tridimensionnel à base du Cu<sup>2+</sup> et de **2<sub>f</sub>**.

## 8. Références bibliographiques du chapitre II

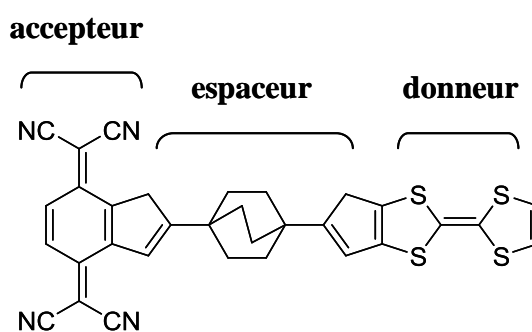
- 1 B. L. Feringa and W. R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, **2011**.
- 2 B. M. Russew and S. Hecht, *Advanced Materials*, **2010**, 22, 3348.
- 3 T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, and M. Irie, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8372.
- 4 M. Kurihara, A. Hirooka, S. Kume, M. Sugimoto and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8800.
- 5 R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Chen, Y. Wang, S. A. Weerawarna, P. W. Dibble, M. J. Marsella, A. Almutairi, Z.-Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2974.
- 6 R. H. Mitchell, C. Bohne, S. G. Robinson, Y. Yang, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 7939.
- 7 S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7204.
- 8 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 9 R. Sakamoto, M. Murata and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4793.
- 10 D. B. Kimball, M. M. Haley, R. H. Mitchell, T. R. Ward, S. Bandyopadhyay, R. V. Williams, J. R. Armantrout, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8798.
- 11 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 12 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, and A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581.
- 13 S. Cobo, F. Lafalet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi and G. Royal, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13886.
- 14 C. Bohne and R. H. Mitchell, *J. Photoch. Photobio C*, **2011**, 12, 126.
- 15 S. L. Gilat, S. H. Kawai and J. Lehn, *Chem. A Eur. J.*, **1995**, 1, 275.

**Chapitre III: Coordination axiale des  
dérivés dimétyldihydropyrène - pyridine  
au complexe *méso*-tétraphénylporphyrine  
de zinc(II)**

## 1. Introduction

Depuis la découverte initiale des premiers composés organiques conducteurs d'électricité, le champ d'investigation à l'interface "chimie et physique" du domaine des matériaux organiques pourvus de propriétés électroniques<sup>1</sup> s'est diversifié. En particulier, l'électronique moléculaire<sup>2</sup> suscite un intérêt marqué dans la mesure où il s'agit d'une voie intéressante et alternative à la technologie silicium permettant la miniaturisation des composants électroniques dans le contexte du développement des nanotechnologies. En effet, la miniaturisation des galettes de silicium va trouver ses limites ultimes d'ici 2020. Ces limites sont d'abord physiques puisque le silicium cristallin perd aux faibles dimensions ses propriétés semiconductrices intrinsèques en raison de phénomènes quantiques (confinement électronique...) et des interférences électroniques peuvent apparaître entre les différents composants d'un circuit intégré. Les limites sont aussi économiques: le coût des technologies de miniaturisation des puces électroniques augmente exponentiellement à mesure que la taille des transistors diminue. C'est ainsi que se développe aujourd'hui le domaine de l'électronique moléculaire qui vise à utiliser des molécules comme composants actifs de dispositifs électroniques<sup>3</sup> tels que des diodes, ou des transistors, ou encore pour le stockage d'information.

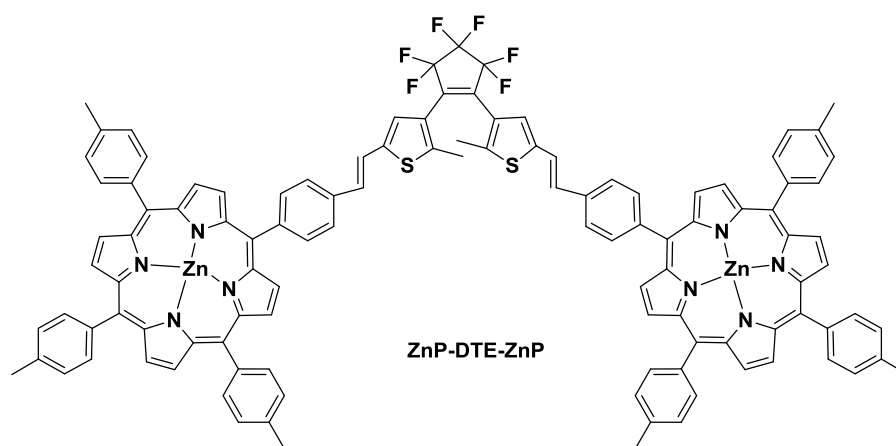
Les premiers travaux dans le domaine de l'électronique moléculaire ont été réalisés dès 1974 par A. Aviram et M. Ratner<sup>4</sup> qui ont réalisé une étude théorique fondatrice montrant que des dispositifs de type diodes moléculaires pourraient être mis au point en connectant entre deux électrodes métalliques une molécule constituée d'une sous-unité donneuse d'électrons (type tétrathiafulvalène, TTF) et d'une sous-unité acceptrice d'électrons (type tétracyanoquinodiméthane, TCNQ) reliées entre elles par un lien organique saturé (**Figure 31**).



**Figure 31.** Modèle de diode moléculaire proposé par A. Aviram et M. Ratner.<sup>4</sup>

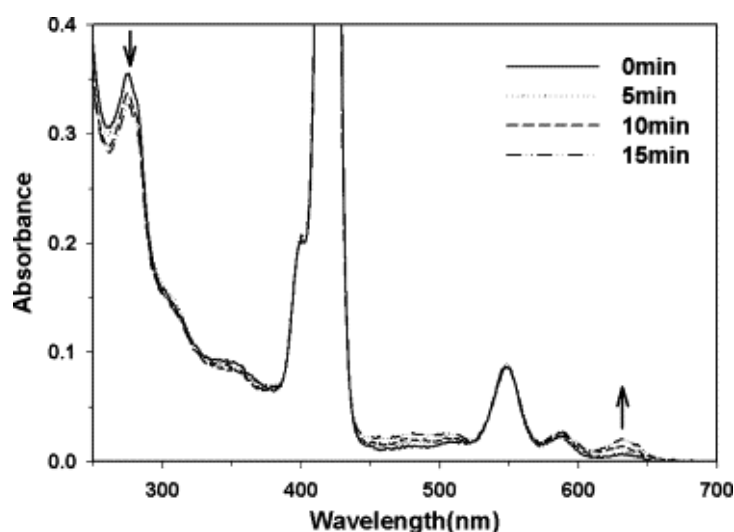
A la suite, des applications en nanotechnologie ont été proposées pour les systèmes donneur-accepteur.<sup>5</sup>

Dans ce contexte, l'association d'unités porphyrine à une structure moléculaire photochrome peut conduire à des dispositifs moléculaires multifonctionnels attractifs. La plupart des assemblages moléculaires décrits associant des systèmes photochromes à des fragments porphyrines utilisent des liaisons covalentes afin de parvenir à une structure bien définie. A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Park et Shin, qui ont synthétisé une pince moléculaire,<sup>6</sup> porphyrine de zinc-dithiényléthène-porphyrine de zinc (ZnP-DTE-ZnP). Ce système ZnP-DTE-ZnP (**Figure 32**) présente une faible communication électronique à travers l'unité chromophore qui a été mise en évidence en comparant les spectres d'absorption et de fluorescence de l'état stable de la triade avec ceux des composants isolés.



**Figure 32.** Pince moléculaire photoactivable de type ZnP-DTE-ZnP.<sup>6</sup>

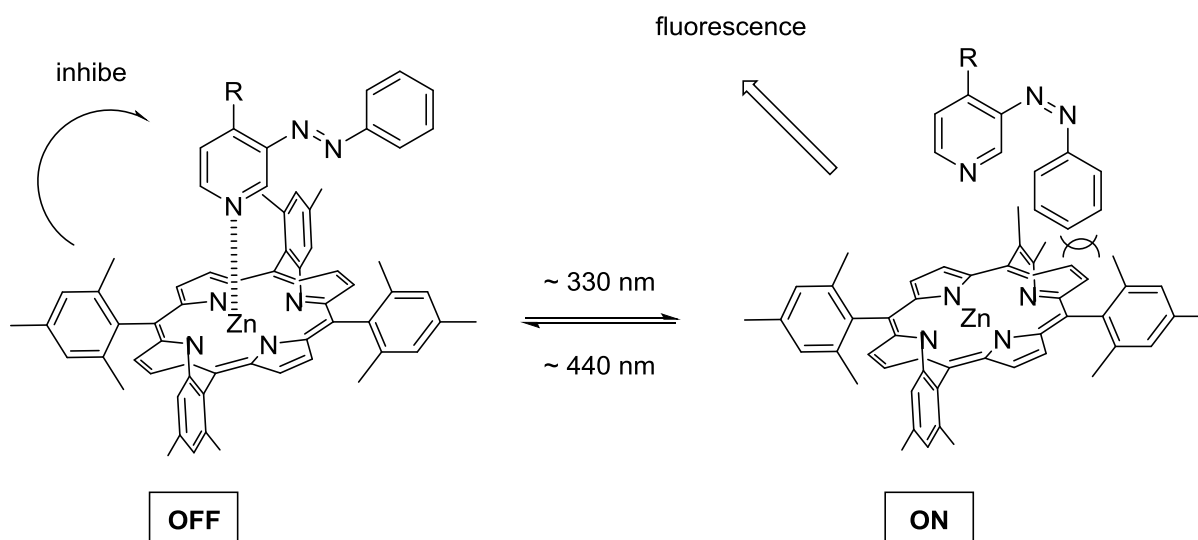
L'irradiation de ZnP-DTE-ZnP avec la lumière UV convertit l'unité photochrome dithiényléthène de la forme ouverte à la forme fermée. Cette isomérisation est suivie par spectroscopie UV-visible (**Figure 33**).



**Figure 33.** Suivi de l'isomérisation du complexe ZnP-DTE-ZnP par spectroscopie UV-visible dans le dichlorométhane (figure reproduite de la réf. 6).

Une stratégie alternative et élégante mais moins développée pour concevoir des systèmes multifonctionnels consiste à explorer la voie des assemblages basés sur des liens non covalents.<sup>7</sup> Le premier avantage concerne l'aspect synthèse, l'approche covalente nécessitant souvent des voies de synthèse complexes et coûteuses.

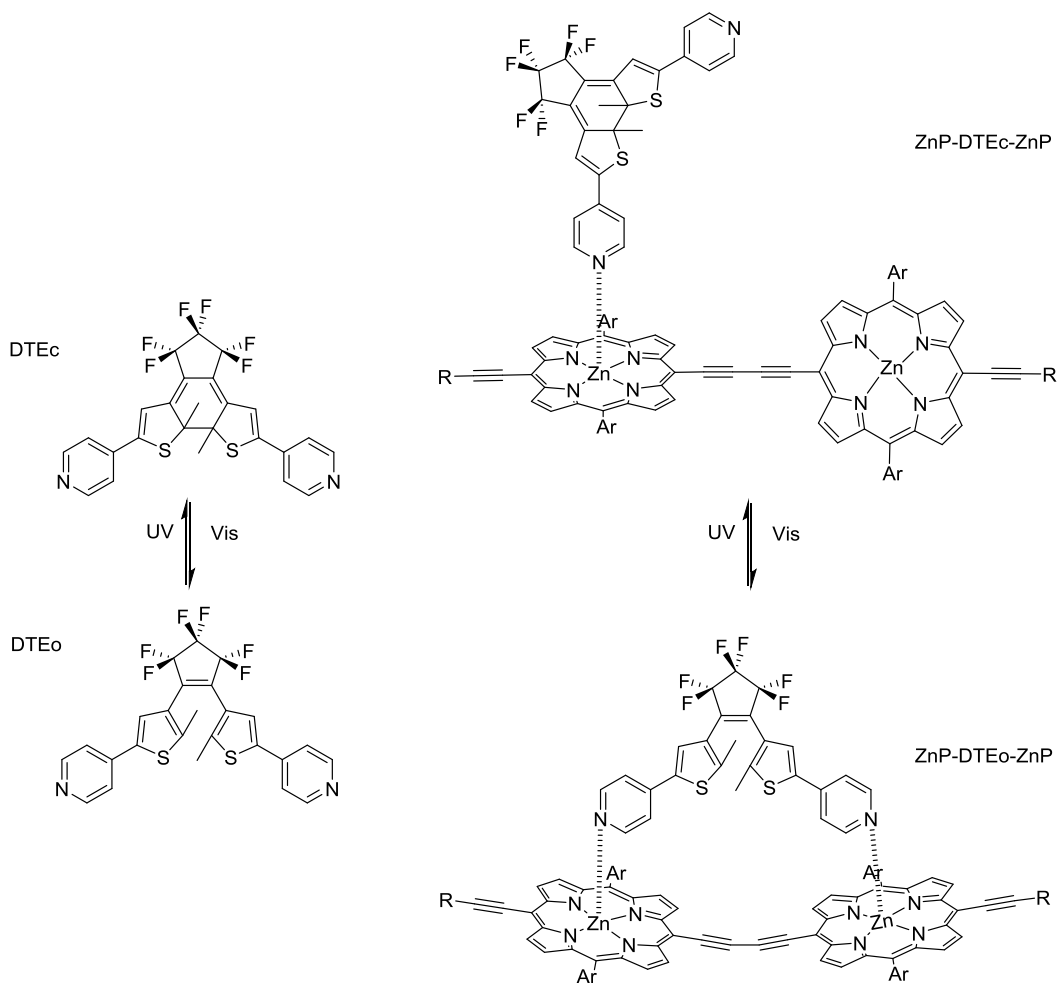
Par exemple, Narutaki et Bakke<sup>5</sup> ont étudié les réactions photoinduites d'association et de dissociation entre une porphyrine de zinc et une unité photochrome de type azopyridine. Ce dernier, sous sa forme trans, est coordiné en position axiale à la porphyrine de zinc et inhibe ainsi totalement sa fluorescence. La forme cis, engendrée par irradiation de la forme trans, est moins coordinante en raison de l'encombrement stérique mettant en jeu le macrocycle de la porphyrine et l'entité azophényle du composé photochrome ce qui permet de restaurer la fluorescence. Ce processus est illustré par la **Figure 34**.



**Figure 34.** Exemple de photocommutateur de fluorescence (figure reproduite de la réf. 5).

Andréasson et coll.<sup>8</sup> ont préparé un complexe supramoléculaire composé d'une unité photochrome dérivée du DTE fonctionnalisée par une pyridine et d'un dimère de porphyrine.<sup>8</sup> Les deux entités sont associées par des liaisons non covalentes engageant le doublet non liant de la pyridine et le centre métallique de zinc (**Figure 35**).

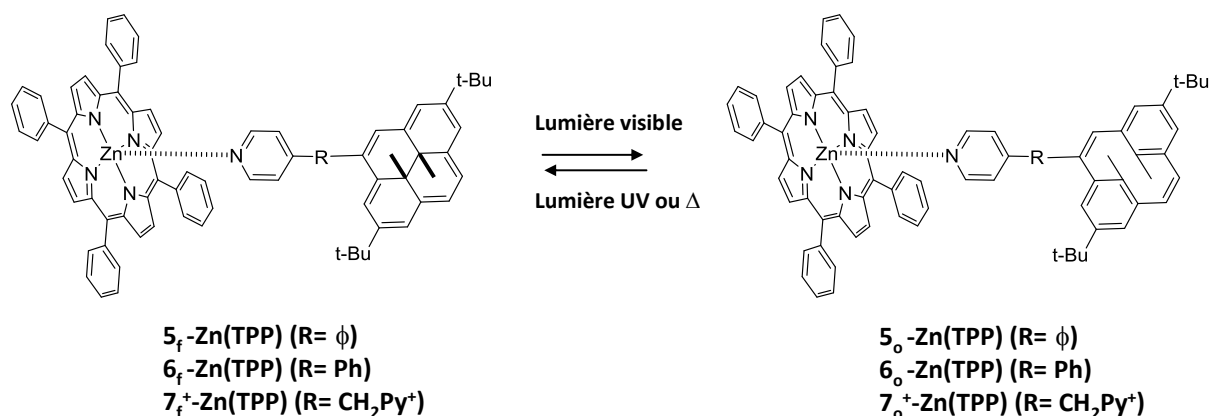




**Figure 35.** Représentation de la réaction d'isomérisation du complexe ZnP-DTE-ZnP, entre la forme fermée du dérivé dithiényléthène notée DTEc et la forme ouverte notée DTEo (figure reproduite de la réf. 8).

Ce complexe est proposé comme élément de base d'une mémoire moléculaire contrôlée par voie optique avec lecture non destructive. L'isomérisation de l'entité photochrome DTE par irradiation avec la lumière induit des changements structuraux et de propriétés spectroscopiques au niveau du dimère de porphyrine, dans une zone spectrale distincte de celle des bandes d'absorption du DTE, permettant une lecture non destructive de l'état du système.

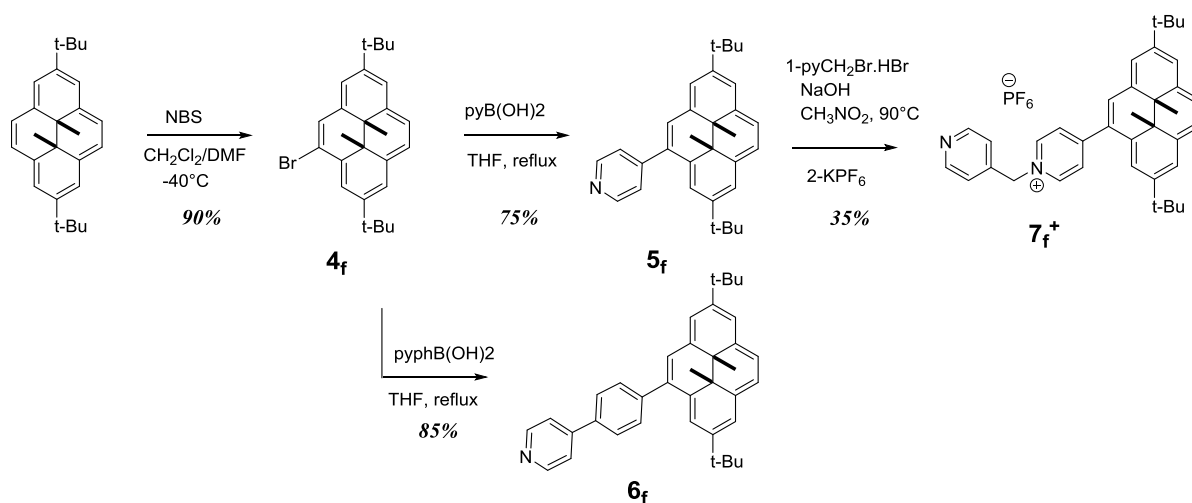
Pour notre part, nous nous sommes intéressés à trois dyades comportant une unité photochrome DHP-pyridyle coordonnée en position axiale au complexe *méso*-tétraphenylporphyrine de zinc(II) (Zn(TPP)), (**Schéma 14**). Les trois systèmes diffèrent par la nature de l'espaceur reliant l'unité DHP à l'entité pyridine coordinante. La connexion est directe ou met en jeu un bras de type phényle (Ph) ou méthyle-pyridinium ( $\text{CH}_2\text{Py}^+$ ).



**Schéma 14.** Représentation schématique du processus d'isomérisation des complexes diméthyl-dihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD) – *méso*-tétrapénylporphyrine de zinc(II). (Irradiation:  $\lambda > 430$  nm pour les composés  $5_f\text{-Zn(TPP)}$  et  $6_f\text{-Zn(TPP)}$  et  $\lambda > 630$  nm pour  $7_f^+\text{-Zn(TPP)}$ ).

## 2. Synthèse des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$

Les ligands  $5_f$ ,  $6_f$  et  $7_f^+$  (**Schéma 15**) sont préparés à partir du composé 2,7-di-*t*-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-*t*-Bu-DHP).<sup>9,11</sup>



**Schéma 15.** Schéma de synthèse des composés  $5_f$ ,  $6_f$  et  $7_f^+$ .

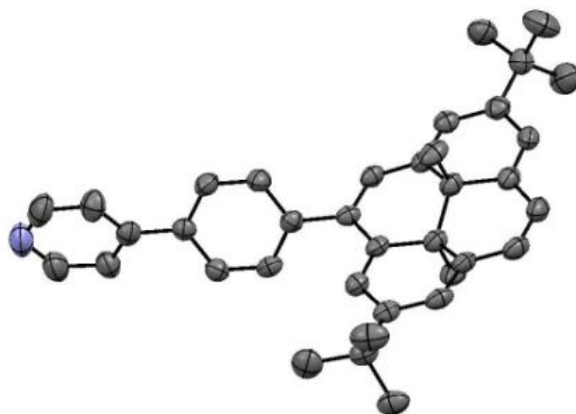
Une première étape consiste en une monobromation du di-*t*-Bu-DHP par action d'un équivalent de *N*-bromosuccinimide (NBS) dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ . La deuxième étape est un couplage de type Suzuki-Miyaura du dérivé bromé  $4_f$  en présence d'un équivalent d'acide 4-pyridinylboronique ou d'acide 4-(pyridin-4-yl)phénylboronique et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium, permettant respectivement l'obtention des dérivés  $5_f$ <sup>9</sup> et  $6_f$ . Le composé  $7_f^+$  est obtenu par quaternisation de l'unité pyridine du composé  $5_f$  avec un excès d'hydrobromure de 4-(bromométhyl)pyridine dans le nitrométhane, suivie d'un échange d'anion pour donner le sel d'hexafluorophosphate  $7_f\text{PF}_6$  isolé sous forme d'une poudre rouge.

Tous ces composés ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. Le composé **5<sub>f</sub>** a été synthétisé et caractérisé dans notre laboratoire précédemment à cette étude.<sup>9</sup>

En parallèle de ces caractérisations expérimentales, des études théoriques utilisant la TD-DFT (CAM-B3LYP) ont été réalisées par Boggio-Pasqua à l'Université de Toulouse 3 pour calculer l'état fondamental et les états excités singulets de la forme fermée DHP de systèmes modèles isolés des molécules **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>**, **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** et **5<sub>f</sub>-Zn(TPP)**. Les systèmes modèles, dénommés, **5<sub>f,modèle</sub>**, **6<sub>f,modèle</sub>**, **7<sub>f<sup>+</sup>,modèle</sub>** et **5<sub>f,modèle</sub>-Zn(TPP)** ont été obtenus en remplaçant les groupements t-Bu du cœur DHP par des atomes d'hydrogène afin de simplifier les calculs.

Nous avons également pu obtenir une structure cristallographique du dérivé **6<sub>f</sub>**. Celle-ci est représentée sur la **Figure 36**. Les monocristaux analysables par diffraction des rayons X ont été préparés par diffusion lente de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans une solution de CH<sub>3</sub>OH du ligand **6<sub>f</sub>**.

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Pca2<sub>1</sub> (système orthorhombique). La longueur de la liaison centrale C-C de 1,538 Å est en bon accord avec la valeur observée généralement pour des dérivés de DHP, de l'ordre de 1,54 Å.<sup>9</sup> Cette longueur est proche de celle obtenue par calcul de TD-DFT égale à 1,544 Å.



**Figure 36.** Structure cristallographique de **6<sub>f</sub>** ; Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène non représentés pour des raisons de clarté).

Les trois sous-unités de la molécule (le noyau DHP, le groupe phényle et le cycle pyridinyle) ne sont pas coplanaires. On observe des angles dièdres de 29,2° entre le groupe phényle et le cycle pyridinyle, et de 62,6° entre le plan phényle et le plan moyen du noyau DHP. Les calculs de TD-DFT de ces deux angles dièdres conduisent à des valeurs respectivement de 37,5° et de 53,0°. Ces valeurs calculées sont en accord avec les valeurs expérimentales compte-tenu du fait que les calculs ont été effectués sur un système modèle isolé simplifié

(**6<sub>f,modèle</sub>**) et que les angles de torsion sont probablement très sensibles aux effets d'empilement dans le cristal.

### 3. Caractérisation des ligands **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**

Les ligands **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>** ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> tandis que **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** a été étudié dans CD<sub>3</sub>CN pour des raisons de solubilité. Pour ces composés, les signaux observés dans la région négative du spectre, entre -3,6 ppm et -4 ppm, sont caractéristiques de la forme fermée pour laquelle les protons méthyliques internes sont fortement blindés car situés dans le cône d'anisotropie où ils subissent l'influence du courant du cycle du système π aromatique à 14 électrons. En revanche, la densité électronique à l'extérieur de l'anneau est plus faible provoquant un déblindage des signaux des protons externes par rapport à ceux des protons des méthyles internes. Les protons du groupement méthyle de l'entité N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-pyridine du ligand **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** résonnent sous forme d'un singulet observé vers 5,8 ppm.

Les spectres d'absorption UV-visible de **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>** dans l'acétonitrile présentent quatre bandes principales d'absorption dans le domaine du visible, à 650, 483, 389 et 347 nm. Ces bandes caractéristiques de transitions π-π\* sont liées à quatre états électroniques singulets propres à la famille des polyènes.<sup>10</sup> La quaternisation de l'entité pyridine dans le composé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** par un groupement méthyle-pyridine induit un déplacement vers le rouge des maximums d'absorption observés à 670, 524, 422 et 340 nm. Ce déplacement bathochrome par rapport aux spectres de **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>** est visualisé par un changement de couleur du vert au rouge en passant de **5<sub>f</sub>** à **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**.<sup>9,12</sup> La bande de plus faible énergie du composé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** observée à 670 nm présente une absorption molaire environ deux fois plus forte par rapport à celle des composés **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>** (**Tableau 3**).

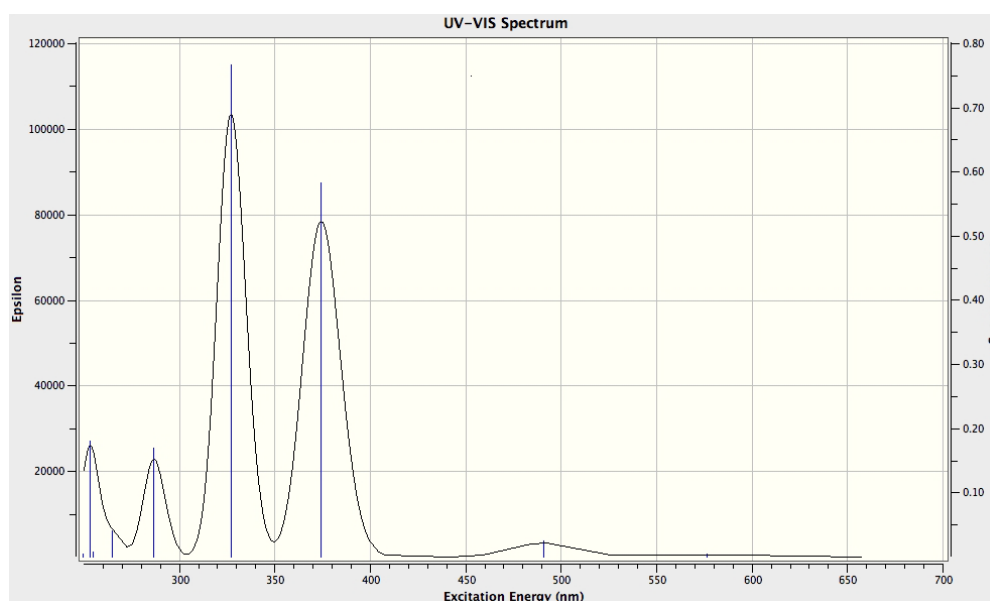
**Tableau 3.** Données spectroscopiques d'absorption des composés Zn(TPP), **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>**, **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, **5<sub>f</sub>-Zn(TPP)** et **6<sub>f</sub>-Zn(TPP)**.

Composé	λ <sub>max</sub> /nm (ε <sub>max</sub> /10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Zn(TPP) <sup>a</sup>	400 (0,5), 422 (5,7), 549 (0,3) 589 (0,04)
<b>5<sub>f</sub></b> <sup>b</sup>	247 (1,0), 346 (6,5), 386 (3,9), 482 (0,8), 650 (0,1)
<b>6<sub>f</sub></b> <sup>b</sup>	278 (4,6), 347 (7,2), 389 (5,1), 483 (0,9), 650 (0,1)
<b>7<sub>f</sub><sup>+</sup></b>	280 (5,1), 340 (5,5), 422 (1,8), 524 (0,6), 670 (0,2)
<b>5<sub>f</sub>-Zn(TPP)</b> <sup>a</sup>	486 (0,9), 562 (0,9), 602 (0,4), 625 (0,2), 651 (0,1)
<b>6<sub>f</sub>-Zn(TPP)</b> <sup>a</sup>	486 (0,9), 562 (0,9), 602 (0,4), 625 (0,2), 650 (0,1)

<sup>a</sup> dans le toluène, <sup>b</sup> dans l'acétonitrile.

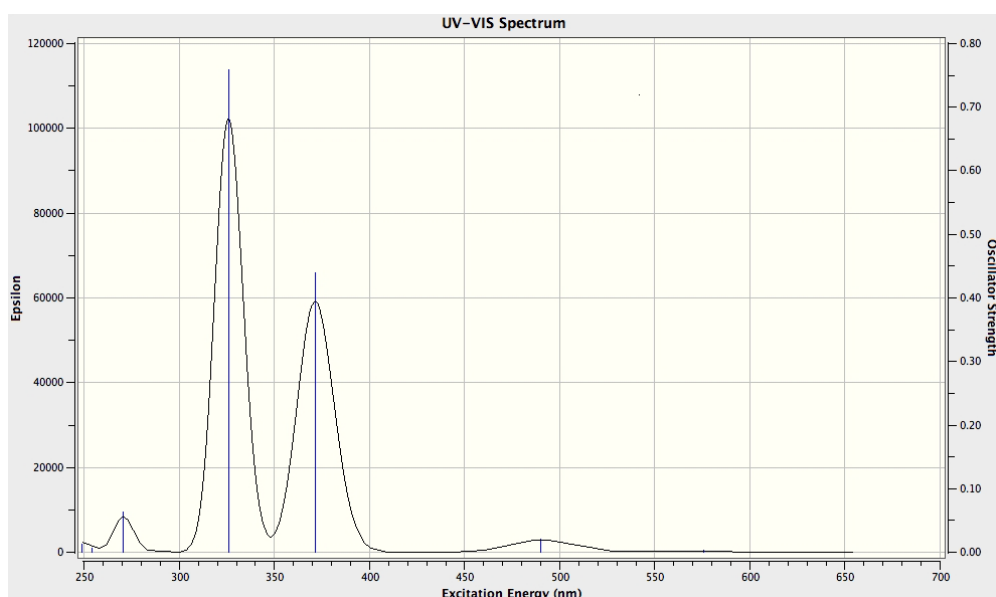
Ces résultats expérimentaux sont reproduits par les spectres d'absorption calculés par TD-DFT (**Figure 37 -Figure 39**).

Les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  ont été calculées à 576, 491, 374 et 327 nm pour le composé isolé **6<sub>f,modèle</sub>**. Les deux premières transitions correspondent respectivement à l'excitation des états excités  $S_1$  (localement excité, LE) et  $S_2$  (zwitterionique, Z) du noyau DHP. Une faible force d'oscillateur de 0,004 est trouvée pour  $S_1$ . Une plus grande force d'environ 0,025 est obtenue pour  $S_2$  ce qui permet d'expliquer la différence d'intensité des deux premières transitions (**Figure 37**).



**Figure 37.** Spectre d'absorption calculé du composé **6<sub>f,modèle</sub>** (TD-CAM-B3LYP/6-311G (d,p)).

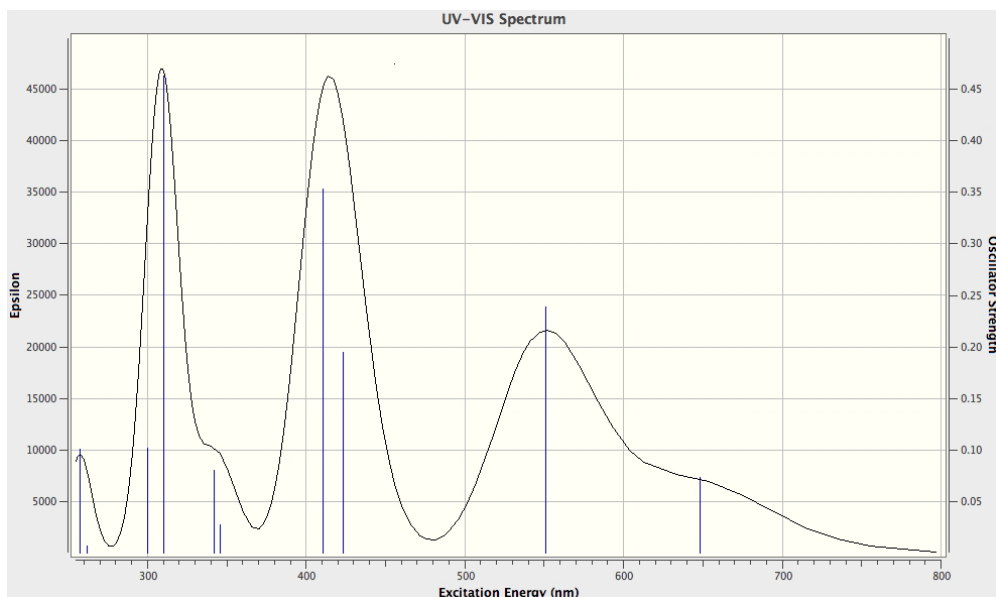
Dans de cas de **5<sub>f,modèle</sub>**, les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  sont calculées à 575, 490, 371 et 326 nm avec des forces d'oscillateur de 0,004 et 0,021 pour les deux premières bandes (**Figure 38**).



**Figure 38.** Spectre d'absorption calculé du composé  $5_{f,\text{modèle}}$  (TD-CAM-B3LYP/6-311G (d,p)).

Les spectres d'absorption calculés des deux composés  $5_{f,\text{modèle}}$  et  $6_{f,\text{modèle}}$  sont similaires avec des bandes d'absorption obtenues à des longueurs d'onde très proches.

Dans le cas de  $7_{f^+,\text{modèle}}$ , les transitions  $\pi-\pi^*$  sont calculées à 648, 551, 410 et 310 nm avec des forces d'oscillateur de 0,073 et de 0,239 pour les deux premières bandes (**Figure 39**).



**Figure 39.** Spectre d'absorption calculé du composé  $7_{f^+,\text{modèle}}$  (TD-CAM-B3LYP/6-311G (d,p)).

L'augmentation en intensité et le déplacement vers le rouge des deux premières transitions du composé  $7_{f^+}$  par rapport à celles des composés  $5_{f}$  et  $6_{f}$ , sont attribués à un transfert de charge entre le noyau DHP et le groupement pyridinium électroattracteur conduisant à un abaissement du niveau d'énergie des états singulets mis en jeu. Cet effet a déjà été observé

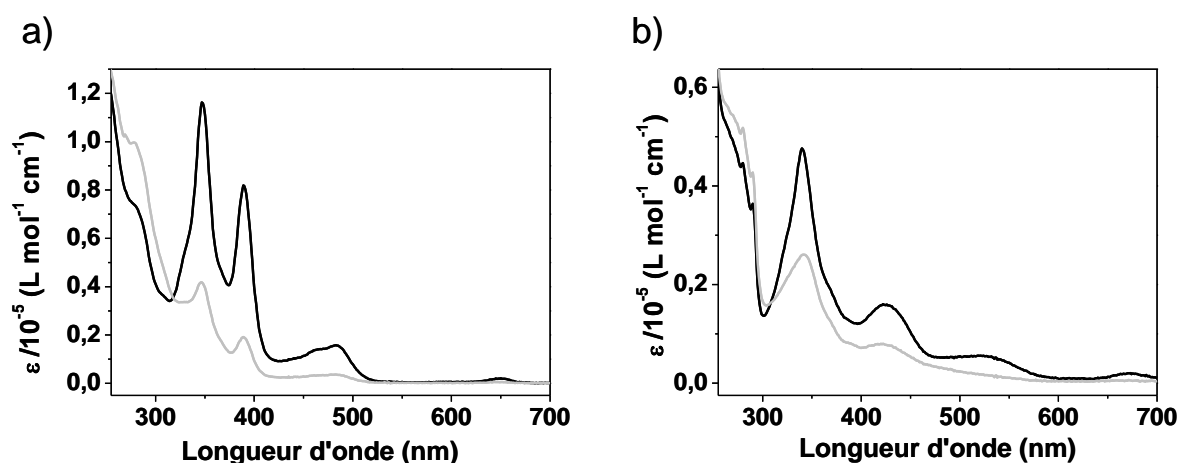
avec le dérivé du DHP substitué par deux unités pyridinium ( $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$ ) étudié précédemment dans notre laboratoire.<sup>9</sup>

#### 4. Etude de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$

L'ouverture du noyau DHP suite à l'irradiation avec de la lumière visible, convertit le système aromatique à 14 électrons  $\pi$  en deux sous-unités benzéniques isolées à 6 électrons  $\pi$ . Cette réaction de photoisomérisation de la forme DHP à la forme CPD est suivie par les techniques spectroscopiques d'absorption UV-visible et de RMN  $^1\text{H}$ .

##### 4.1. Etude par spectroscopie UV-visible de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour suivre la réaction de photoconversion de la forme DHP à la forme CPD des ligands libres  $5_f$ ,  $6_f$  et  $7_f^+$  (Figure 40), dans l'acétonitrile, à 8°C et sous atmosphère inerte afin d'éviter la réaction parasite de photooxygénation (voir chapitre VII).



**Figure 40.** Evolution des spectres UV-visible avant (ligne noire) et après (ligne grise) irradiation des ligands (a)  $6_f$  ( $\lambda > 430$  nm, 12 heures d'irradiation)  $1.10^{-6}$  M et (b)  $7_f^+$  ( $\lambda > 630$  nm, 1 minute d'irradiation)  $1.10^{-6}$  M (500W, 8°C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) sous atmosphère inerte.

La longueur d'onde optimale d'irradiation et la cinétique de la réaction de photoouverture dépendent essentiellement des substituants du cœur DHP.<sup>13</sup> Plusieurs longueurs d'onde ont été testées. Pour  $7_f^+$ , l'irradiation à des longueurs d'onde élevées ( $\lambda > 630$  nm) situées dans la zone des longueurs d'onde de la bande d'absorption de plus faible énergie est suffisante alors que pour  $5_f$  et  $6_f$ , une irradiation à  $\lambda > 430$  nm est nécessaire pour obtenir une conversion maximale de la forme DHP à la forme CPD.

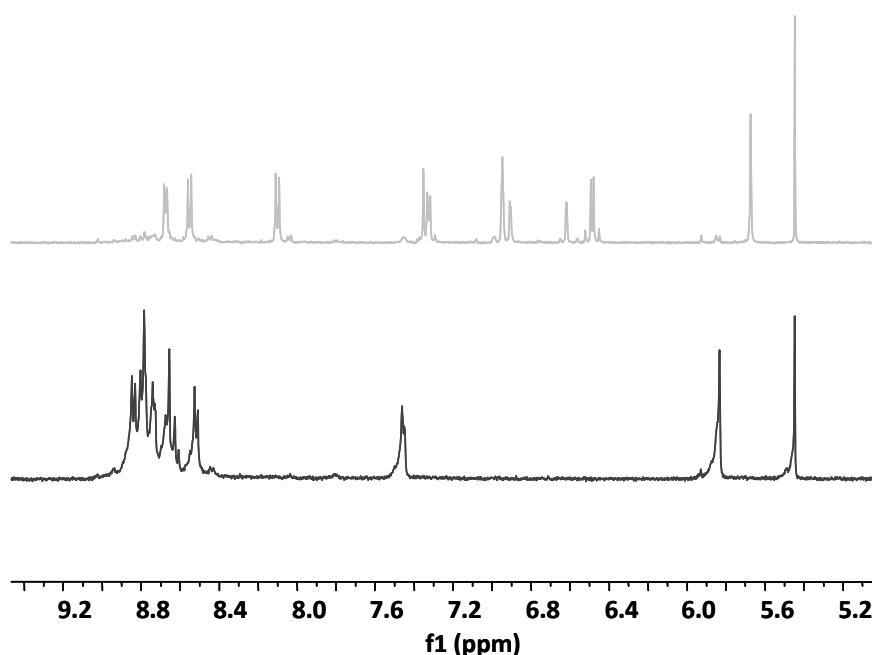
Au cours de l'irradiation dans le visible, les bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP des ligands **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** disparaissent progressivement. La conversion totale de **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** en **7<sub>o</sub><sup>+</sup>** est atteinte après 1 minute d'irradiation alors que l'ouverture de **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>** est beaucoup plus lente: après 12 heures d'irradiation (temps au bout duquel plus aucune évolution du spectre d'absorption n'est observée) seulement 73% de **6<sub>f</sub>** sont convertis en **6<sub>o</sub>** tandis qu'au bout de 5 heures d'irradiation de **5<sub>f</sub>**,<sup>9</sup> 80% du composé sont isomérisés. Ces rendements ont été estimés en mesurant l'absorbance résiduelle de la transition de plus basse énergie vers 660 nm et en considérant que la forme ouverte n'absorbe pas à cette longueur d'onde.

Ce résultat indique que les propriétés photochromes du dérivé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** présentant un espaceur électroattracteur méthyle-pyridinium entre le noyau DHP et l'unité pyridine coordinante sont nettement améliorées par rapport à ceux des dérivés DHP présentant un lien phényle (**6<sub>f</sub>**) ou directement lié (**5<sub>f</sub>**) avec un taux de conversion plus élevé et un temps d'irradiation nécessaire pour une photoisomérisation totale beaucoup plus court. Ceci est en accord avec le résultat obtenu précédemment dans notre laboratoire montrant que la substitution du noyau DHP par deux unités pyridinium électroattracteurs py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> améliore les propriétés photochromes du système comparées à celles du dérivé py-DHP-py.<sup>9</sup>

#### **4.2. Etude par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H de la réaction de photoisomérisation des ligands **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>****

Comme nous l'avons exposé précédemment dans le chapitre II, une autre technique permettant également de suivre les processus d'isomérisation est la spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H. Tous les signaux de résonance du cœur DHP sont affectés par l'isomérisation. Pour les trois composés étudiés, ce sont les pics de résonance des protons des méthyles internes qui subissent les changements les plus significatifs. Ces derniers subissent un fort déblindage au cours de l'irradiation, le signal passant de -3,6 ppm sur le spectre de la forme DHP à 1,5 ppm sur celui de la forme CPD. À l'inverse, la densité électronique à l'extérieur de l'anneau est augmentée provoquant un blindage des signaux des protons externes. Pour le composé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, les protons de l'unité N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>, résonnant sous la forme d'un singulet, subissent un léger déblindage au cours de l'isomérisation, passant de 5,70 ppm à 5,85 ppm (**Figure 41**).





**Figure 41.** Spectres partiels de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) du ligand  $7_f^+$  avant (spectre gris) et après (spectre noir) irradiation ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 3 heures et sous atmosphère inerte).

Ces modifications permettent a priori d'évaluer le taux de conversion maximal du processus de photoisomérisation entre la forme DHP et la forme CPD à partir de l'intégration des signaux relatifs à chacune de ces deux formes. Pour le composé  $7_f^+$ , aucun pic résiduel de la forme fermée n'est observé après 3 heures d'irradiation dans le visible ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ , à  $0^\circ\text{C}$  et sous atmosphère inerte). La photoconversion du ligand  $7_f^+$  est donc considérée quantitative. Pour les composés  $5_f$  et  $6_f$ , les taux maximaux de photoconversion n'ont pas pu être déterminés par RMN  $^1\text{H}$ , dans nos conditions expérimentales, en raison des longues durées d'irradiation nécessaires pour obtenir une conversion appréciable.

Nous confirmons donc par RMN  $^1\text{H}$  le résultat obtenu par spectroscopie UV-visible : les composés  $5_f$  et  $6_f$  ont une faible aptitude à se photoisomériser au contraire de  $7_f^+$ .

### 4.3. Etude par spectroscopie d'émission de la réaction de photoisomérisation des ligands $5_f$ , $6_f$ et $7_f^+$

Nous nous sommes intéressés également aux propriétés de fluorescence en solution diluée d'acétonitrile, des trois composés synthétisés. Les longueurs d'onde maximales d'émission et les rendements quantiques de fluorescence de tous les composés étudiés sont rassemblés dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4.** Données spectroscopiques d'émission et rendements quantiques d'ouverture de la forme fermée à la forme ouverte des composés Zn(TPP), **5<sub>f</sub>**,<sup>9</sup> **6<sub>f</sub>**, **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, **5<sub>f</sub>-Zn(TPP)** et **6<sub>f</sub>-Zn(TPP)**.

Composé	Emission		$\Phi_{f/o}^c/10^{-3}$
	$\lambda_{\max}$ /nm	$\Phi^d/10^{-3}$	
Zn(TPP) <sup>a</sup>	648		
<b>5<sub>f</sub></b> <sup>b</sup>	658	4,4	1,10
<b>6<sub>f</sub></b> <sup>b</sup>	670	5,6	0,10
<b>7<sub>f</sub><sup>+</sup></b> <sup>b</sup>	738	0,9	8,60
<b>5<sub>f</sub>-Zn(TPP)</b> <sup>a</sup>	676	-	1,93
<b>6<sub>f</sub>-Zn(TPP)</b> <sup>a</sup>	672	-	3,41

<sup>a</sup> dans le toluène, <sup>b</sup> dans l'acétonitrile. <sup>c</sup> rendement quantique d'ouverture de la forme fermée (DHP) "f" à la forme ouverte (CPD) "o" par irradiation dans le visible ( $\lambda = 480$  nm (voir partie expérimentale), 500 W, 8°C) et sous atmosphère inerte. <sup>d</sup> rendement quantique d'émission calculé à température ambiante dans l'acétonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 430$  nm).

L'excitation dans le visible des dérivés de DHP conduit à la formation d'un état excité singulet. Mitchell et coll.<sup>17</sup> ont montré que cet état excité pouvait se désactiver selon trois voies possibles autres que la conversion interne (transition non radiative et chemin de désactivation préférentiel). Ces trois voies de désactivation sont: l'isomérisation pour générer la forme CPD, le croisement inter-système pour générer un état excité triplet propre à la forme CPD et le processus d'émission d'un photon (fluorescence). En conséquence, ce type de système présente en général des propriétés de fluorescence avec des rendements quantiques relativement faibles.

Les spectres d'émission obtenus pour les dérivés DHP substitués par un groupement pyridine ou phényle-pyridine, **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>**, présentent qualitativement les mêmes caractéristiques que le spectre d'émission du simple di-t-Bu-DHP, avec une bande fine d'émission à 658 et 659 nm et des déplacements de Stokes respectivement de 8 nm (0,02 eV) et 9 nm (0,03 eV).

Ce résultat expérimental est en accord avec les calculs de TD-DFT des longueurs d'onde des maximums d'émission à 593 et 594 nm pour **5<sub>f,modèle</sub>** et **6<sub>f,modèle</sub>**, avec des faibles déplacements de Stokes de l'ordre de 0,06 eV. L'extension de la conjugaison à travers un cycle phényle introduit dans le ligand **6<sub>f</sub>** par rapport au ligand **5<sub>f</sub>** se traduit par une légère augmentation du rendement quantique de fluorescence qui passe de  $4,4 \cdot 10^{-3}$  pour **5<sub>f</sub>** à  $5,6 \cdot 10^{-3}$  pour **6<sub>f</sub>**.

Concernant le ligand **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, son spectre d'émission présente une bande large d'émission à 738 nm et un déplacement de Stokes élevé de 68 nm (0,17 eV). Le calcul de TD-DFT conduit à une émission vers 711 nm avec un déplacement de Stokes de 0,169 eV, en bon accord avec les observations expérimentales. La quaternisation de la pyridine par une entité CH<sub>2</sub>-pyridine

conduit à un décalage de la bande d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde (de l'ordre de 50 nm) comparée à celle du composé **5<sub>f</sub>**.

#### 4.4. Les rendements quantiques de la réaction de photoisomérisation de **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**

L'efficacité du processus de photoisomérisation a été évaluée par actinométrie en utilisant le 2,7-di-t-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) comme composé de référence. Le rendement quantique de la réaction photochimique noté  $\Phi_{f/o}(\text{di-t-Bu-DHP})$  est égal à  $1,4 \cdot 10^{-3}$ .<sup>11</sup> Il représente le nombre de molécule sous la forme CPD produite par photon absorbé (**Tableau 4**).

Le rendement quantique de la réaction d'ouverture du composé **5<sub>f</sub>** ( $\Phi_{f/o}(\mathbf{5}_f) = 1,1 \cdot 10^{-3}$ )<sup>9</sup> est du même ordre de grandeur que celui du composé di-t-Bu-DHP. Ceci implique que la substitution du noyau DHP par une unité pyridine n'a aucun effet significatif sur l'efficacité de la réaction de photoisomérisation.<sup>9</sup> En revanche, le calcul du rendement quantique de photoisomérisation du composé **6<sub>f</sub>** montre que la substitution du noyau DHP par une unité phényle-pyridine affecte significativement l'efficacité et la cinétique de la photoisomérisation.  $\Phi_{f/o}(\mathbf{6}_f) = 1 \cdot 10^{-4}$  est inférieur à  $\Phi_{f/o}(\text{di-t-Bu-DHP})$  de presque un ordre de grandeur.

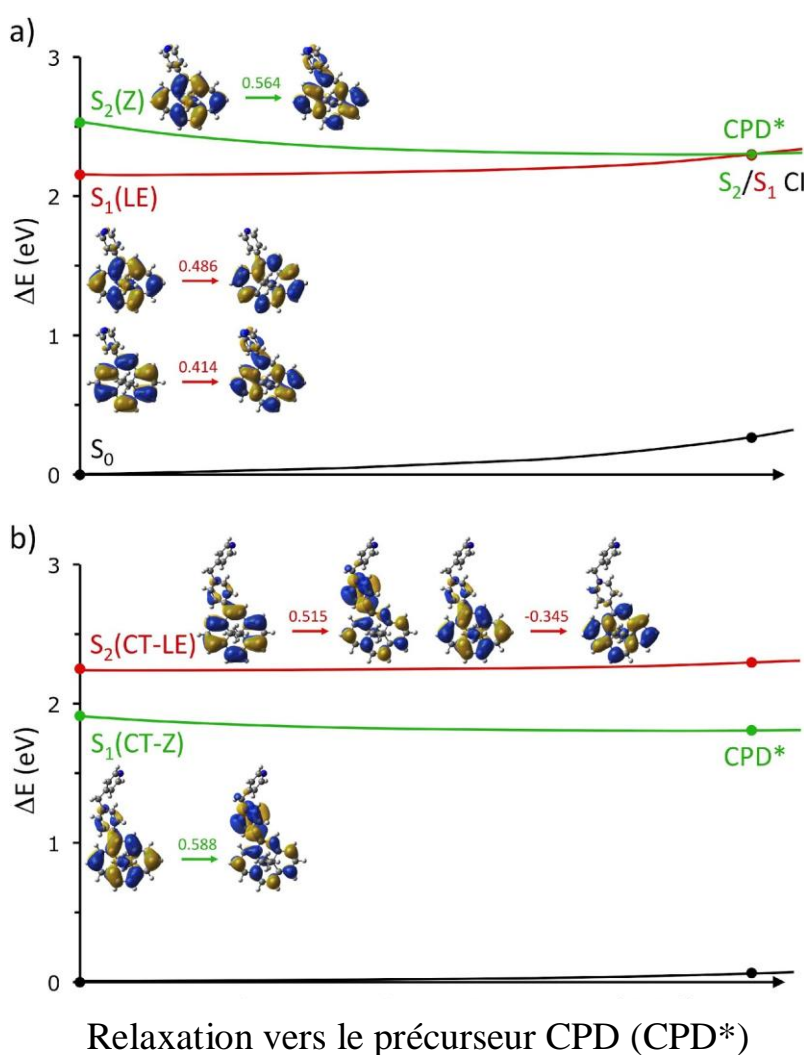
Par ailleurs, le rendement quantique de photoisomérisation de **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** ( $\Phi_{f/o}(\mathbf{7}_f^+) = 8,6 \cdot 10^{-3}$ ) est supérieur d'un ordre de grandeur à celui obtenu pour **5<sub>f</sub>** ( $\Phi_{f/o}(\mathbf{5}_f) = 1,1 \cdot 10^{-3}$ ).<sup>9</sup> En conséquence, la réaction de photoouverture du noyau DHP du composé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** est beaucoup plus rapide que celle du composé **5<sub>f</sub>**. Ce comportement est illustré par la **Figure 40** qui montre qu'une conversion totale du composé **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** est atteinte après une minute d'irradiation alors que 5 heures d'irradiation sont nécessaires pour aboutir à un taux de conversion de 80% pour **5<sub>f</sub>**.<sup>9</sup>

#### 4.5. Etude théorique de la réaction de photoisomérisation de **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**

La faible efficacité de la réaction de photoisomérisation du composé diméthyl-dihydropyrène (DHP) a été rationalisée par une étude théorique ab initio effectuée par Boggio-Pasqua et al.<sup>18</sup> Cette étude montre qu'afin de parvenir à la photoisomérisation du composé non substitué diméthyl-dihydropyrène, le système doit atteindre un état intermédiaire biradicalaire par le peuplement de l'état électronique  $S_2$  (Z) conduisant à un précurseur de la forme CPD (noté CPD\*).<sup>18</sup> Pour le composé DHP non substitué, la formation du précurseur de la forme CPD (CPD\*) du ligand est inhibée par un chemin de désactivation préférentiel qui est la conversion interne  $S_2 \rightarrow S_1$  (transition non radiative), conduisant à l'état excité  $S_1$  de plus basse énergie LE en raison de la proximité d'une intersection conique  $S_2 / S_1$ . Cet état excité  $S_1$  est

responsable de la fluorescence sans déplacement de Stokes observée dans le cas du composé DHP.<sup>18</sup> Alors que l'état biradicalaire du composé DHP ne peut pas être décrit par TD-DFT en raison de la nature doublement excitée de cet état électronique, cette technique peut décrire avec précision la voie de désactivation  $S_2(Z) \rightarrow S_1(LE)$ . Nous pouvons ainsi vérifier si la formation du précurseur de CPD ( $CPD^*$ ) est possible ou pas pour chacun des dérivés  $5_f$ ,  $6_f$  et  $7_f^+$ .

Pour les composés  $5_{f,modèle}$  et  $6_{f,modèle}$ , la **Figure 42a** montre que le peuplement de l'état électronique excité conduisant potentiellement à la formation du précurseur de la forme CPD ( $CPD^*$ ) nécessite une excitation de l'état électronique  $S_2(Z)$  du système, comme dans le cas du composé DHP non substitué.



**Figure 42.** Voies de relaxation de l'état excité conduisant au précurseur de la forme CPD ( $CPD^*$ ) a) formation du précurseur de la forme CPD ( $CPD^*$ ) désactivée par la conversion interne vers  $S_1(LE)$  dans  $5_{f,modèle}$  et  $6_{f,modèle}$ , en raison de la présence d'une intersection conique  $S_2 / S_1$  (CI) très proche du minimum de  $CPD^*$ ; b) formation du précurseur de la forme CPD ( $CPD^*$ ) à partir de l'état excité  $S_1$  de  $7_f^+,modèle$ .

C'est l'état électronique  $S_2$  (Z) qui est responsable de l'initiation du processus de photoconversion de la forme DHP à la forme CPD des deux composés  $5_{f,modèle}$  et  $6_{f,modèle}$ . La formation du précurseur de la forme CPD (CPD\*) du ligand ( $5_{f,modèle}$  ou  $6_{f,modèle}$ ) est inhibée par la conversion interne  $S_2 \rightarrow S_1$  en raison de la proximité d'une intersection conique  $S_2 / S_1$ . Une excitation directe de l'état  $S_1$  conduit uniquement aux espèces émissives responsables de la fluorescence du système.

En revanche, dans le cas de  $7_{f^+,modèle}$  (Figure 42b), une inversion dans l'ordre des états énergétiques est observée par rapport à celui des composés  $5_{f,modèle}$  ou  $6_{f,modèle}$ . L'état électronique excité responsable de l'initiation de la photoconversion devient l'état excité le plus bas en énergie potentielle ( $S_1$  (CT-Z)) suite à la quaternisation du substituant pyridine par le groupement  $CH_2$ -pyridine. Une excitation directe de  $S_1$  conduit à l'état électronique excité qui génère potentiellement le précurseur de la forme ouverte (CPD\*), sans que la formation de ce dernier soit inhibée par d'autres états excités comme dans le cas des composés  $5_{f,modèle}$  et  $6_{f,modèle}$ . Cette inversion des états électroniques est le résultat d'une augmentation du transfert de charge due au caractère électroattracteur du groupement pyridinium. Le précurseur de la forme CPD est caractérisé par une élancement de la liaison centrale C-C et une perte de planéité du noyau DHP par rapport à la structure de l'état fondamental. Le **Tableau 5** représente la variation de ces deux paramètres géométriques en fonction des différents états: fondamental et excités,  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$ .

**Tableau 5.** Principaux paramètres géométriques caractérisant les minimums des surfaces d'énergie potentielle des niveaux  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  de  $5_{f,modèle}$ ,  $6_{f,modèle}$  et  $7_{f^+,modèle}$ .

	$5_{f,modèle}$		$6_{f,modèle}$		$7_{f^+,modèle}$	
	$q$ (Å) <sup>a</sup>	$\theta$ (°) <sup>b</sup>	$q$ (Å) <sup>a</sup>	$\theta$ (°) <sup>b</sup>	$q$ (Å) <sup>a</sup>	$\theta$ (°) <sup>b</sup>
$S_0$ min.	1,544	3,8	1,544	3,8	1,547	6,2
$S_1$ min.	1,554	5,9	1,554	6,0	1,555	10,0
$S_2$ min.	1,600	12,0	1,608	14,2	1,552	7,5

<sup>a</sup> Longueur de la liaison transannulaire. <sup>b</sup> Déviation moyenne de la planéité du noyau DHP.

Cette étude théorique permet également de rationaliser la valeur de la longueur d'onde optimale d'irradiation, dans le cas des composés,  $5_{f,modèle}$ ,  $6_{f,modèle}$  et  $7_{f^+,modèle}$ . En effet, l'ouverture du cycle DHP nécessite le peuplement de l'état  $S_2$  pour les composés  $5_{f,modèle}$  et  $6_{f,modèle}$ , alors que pour  $7_{f^+,modèle}$ , l'isomérisation passe par le peuplement de l'état  $S_1$ , niveau plus bas en énergie par rapport à  $S_2$ . Ceci est en accord avec le fait que, expérimentalement, pour un dérivé DHP substitué par un groupement électroattracteur ( $7_{f^+}$ ), la conversion de la

forme DHP à la forme CPD est beaucoup plus efficace (rendement quantique d'isomérisation plus élevé et temps d'irradiation plus court) comparée à celles des composés **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>**. Une irradiation à faible énergie est suffisante ( $\lambda > 630$  nm) dans le cas de **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, tandis qu'une irradiation à  $\lambda > 430$  nm est nécessaire pour aboutir à la conversion de la forme DHP en CPD des composés **5<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>**.

## 5. Etude de la réaction de relaxation thermique de la forme CPD à la forme DHP de **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**

Les formes CPD ne sont pas thermodynamiquement stables.<sup>20,21</sup> La barrière énergétique de la réaction retour n'étant pas trop élevée, les dérivés sous la forme CPD reviennent généralement à la forme DHP assez rapidement par simple relaxation thermique. La stabilité thermique des formes CPD peut donc être appréciée par la mesure de l'énergie d'activation et de la constante cinétique de la réaction retour. Une façon simple de rationaliser ces différents termes est de comparer les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) à une température donnée. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la conversion thermique de la forme ouverte (CPD) vers la forme fermée (DHP) des différents composés ont été estimés en réalisant un suivi spectrophotométrique UV-visible de la réaction retour à trois températures (25°C, 35°C et 45°C). Les solutions de photochrome initialement sous forme fermée sont préalablement irradiées dans le visible jusqu'à atteindre le taux maximal de conversion en forme ouverte, contrôlé par spectroscopie UV-visible. Elles sont thermostatées, protégées de la lumière et un spectre UV-visible est enregistré périodiquement. Pour tous les composés, on observe systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome signant une restauration du composé initial par relaxation thermique. En fin de processus, lorsque l'on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible, le spectre de départ est retrouvé quantitativement. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation associées à la conversion de la forme CPD à la forme DHP ainsi que les temps de demi-vie des formes ouvertes CPD ont été calculés pour les ligands **5<sub>o</sub>**,<sup>9</sup> **6<sub>o</sub>** et **7<sub>o</sub><sup>+</sup>** en supposant qu'il s'agit d'une cinétique du premier ordre. Les constantes de vitesse  $k$  sont déterminées par l'équation:  $\ln([C]/[C_0]) = -kt$ , où  $[C]/[C_0]$  est le rapport des concentrations en composé sous sa forme ouverte (CPD) à l'instant  $t$  et à l'instant initial. L'énergie d'activation,  $E_a$ , de la réaction d'isomérisation thermique est déduite de la loi d'Arrhenius  $\ln [k] = \ln [A_f] - E_a/RT$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$ , la température.  $A_f$

est le facteur de fréquence et  $k$  est la constante de vitesse à la température  $T$ . Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 6**.

**Tableau 6.** Constantes de vitesse ( $k$ ), temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et énergies d'activation ( $E_a$ ) de la relaxation thermique des composés **5<sub>o</sub>**,<sup>9</sup> **6<sub>o</sub>** et **7<sub>o</sub><sup>+</sup>** dans CH<sub>3</sub>CN.

	$T$ [K]	$k$ [ $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [h]	$E_a$ [kcal.mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<b>5<sub>o</sub></b> <sup>9</sup>	298	0,24 ± 0,01	79,2	17,0 ± 4,0
	308	1,00 ± 0,90	19,1	(20,2)
	318	4,20 ± 0,10	4,6	
<b>6<sub>o</sub></b>	298	0,16 ± 0,01	115,5	20,7 ± 0,2
	308	0,50 ± 0,01	38,5	(20,1)
	318	1,50 ± 0,01	12,83	
<b>7<sub>o</sub><sup>+</sup></b>	298	1,80 ± 0,01	10,5	21,4 ± 0,2
	308	5,60 ± 0,01	3,4	(19,0)
	318	17,80 ± 0,01	1,1	

<sup>a</sup> valeurs calculées par DFT données entre parenthèses.

Les énergies d'activation mesurées pour les trois ligands sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour d'autres dérivés du di-*t*-Bu-DHP tel que py-DHP-py, **12<sub>f</sub>** (22 kcal.mol<sup>-1</sup>).<sup>9</sup> Ces valeurs sont également en accord raisonnable avec les barrières d'énergie potentielle théoriques obtenues par des calculs DFT de la réaction de conversion de la forme CPD à la forme DHP, 20 kcal.mol<sup>-1</sup> pour **5<sub>o</sub>** et **6<sub>o</sub>**, et 19 kcal.mol<sup>-1</sup> pour **7<sub>o</sub><sup>+</sup>** (**Tableau 6**).

Cependant, en comparant les valeurs des temps de demi-vie de **5<sub>o</sub>**, **6<sub>o</sub>** et **7<sub>o</sub><sup>+</sup>**, une grande différence est observée. **5<sub>o</sub>** et **6<sub>o</sub>** présentent des temps de demi-vie proches, de plusieurs jours à 298 K. En revanche, **7<sub>o</sub><sup>+</sup>** a un temps de demi-vie autour de 10,5 h à 298 K ce qui confirme une cinétique accrue du processus d'interconversion entre les deux photoisomères par introduction d'un groupement pyridinium électroattracteur sur le noyau DHP.<sup>9</sup>

## 6. Elaboration et caractérisation des complexes formés par coordination axiale de Zn(TPP) par les ligands **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**

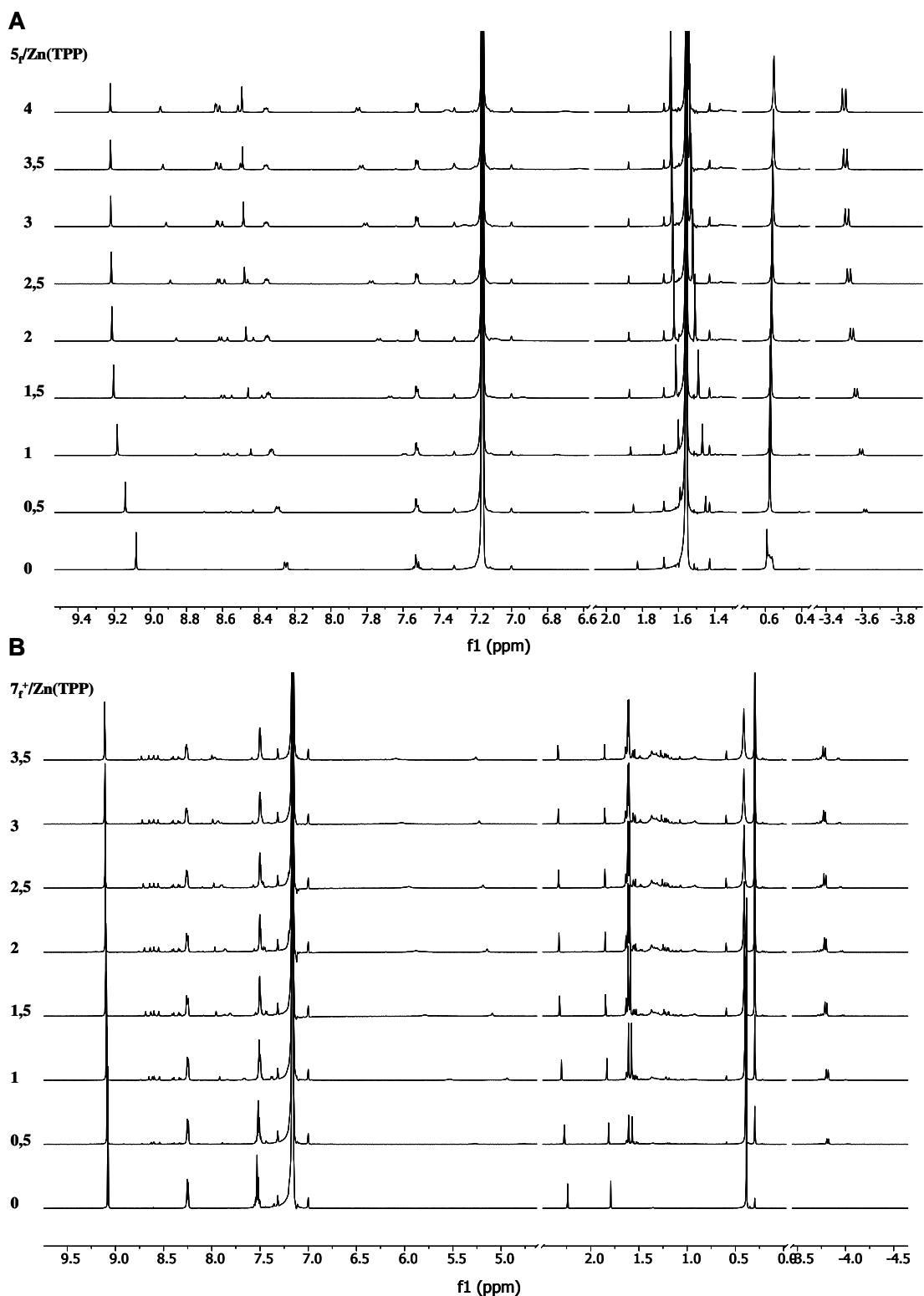
Comme indiqué dans l'introduction du chapitre, les composés à base de pyridine sont connus pour leur aptitude à se lier au complexe *méso*-tétraphenylporphyrine de zinc (II), Zn(TPP), par une coordination axiale, selon une stœchiométrie ligand : métal de type 1 : 1. Nous avons donc examiné tout d'abord la formation in situ des complexes formés par Zn(TPP) et les ligands **5<sub>f</sub>**,

**6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**. Les complexes obtenus ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. Nous avons également évalué leurs propriétés de photochromisme.

### **6.1. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H des complexes **5<sub>f</sub>** -, **6<sub>f</sub>** - ou **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** - Zn(TPP)**

Au cours de l'addition progressive du ligand **5<sub>f</sub>** ou **6<sub>f</sub>** à la solution de Zn(TPP) ( $1.10^{-3}$  M) dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, solvant apolaire qui ne rentre pas en compétition avec l'unité pyridine complexante contrairement à d'autres solvants tel que l'acétonitrile,<sup>14,15</sup> les signaux de RMN <sup>1</sup>H des protons de Zn(TPP) et du ligand subissent des décalages de l'ordre de 0,15 ppm en raison d'une complexation entre l'unité pyridinyle du ligand photochrome et l'entité métallique de Zn(TPP) (**Figure 43A**). Ces déplacements de pic de résonance atteignent leur maximum après addition d'un excès de ligand : 3,5 équivalents molaires de **5<sub>f</sub>** pour le complexe **5<sub>f</sub>-Zn(TPP)** et 5 équivalents molaires de **6<sub>f</sub>** pour le complexe **6<sub>f</sub>-Zn(TPP)**. En revanche, le dosage de Zn(TPP) par **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** se traduit par de très faibles déplacements des signaux de RMN des protons. Par exemple, après addition de 4 équivalents de **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**, le pic situé vers 9,08 ppm est déplacé à 9,11 ppm (**Figure 43B**).





**Figure 43.** Titrage de  $\text{Zn(TPP)} 1.10^{-3} \text{ M}$  avec  $5_f$  (A) et  $7_f^+$  (B) suivi par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) à température ambiante.

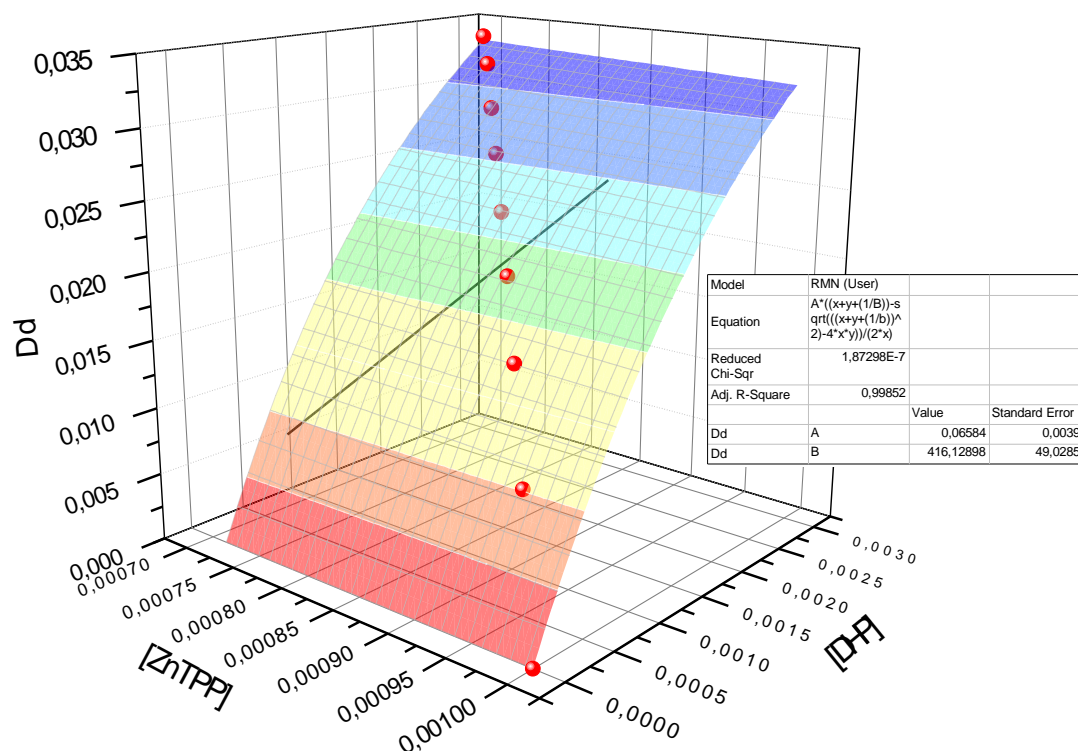
Dans le cas “simple” d’une interaction bimoléculaire, la constante d’association est assimilable au rapport de la concentration molaire en complexe ( $ML$ ) et du produit des concentrations

molaires des formes isolées ( $M$  et  $L$ ):  $M + L = ML$ ;  $k_{ass} = \frac{[ML]}{[L] \cdot [M]}$ . Cette constante peut

être mesurée par de nombreuses techniques expérimentales, soit en déterminant les concentrations à l'équilibre des différentes espèces présentes, soit en effectuant un titrage qui permet de mesurer la variation d'une observable physique lors de la formation du complexe (modification des propriétés d'absorption ou d'émission, du pouvoir rotatoire, du déplacement chimique de RMN, ...).<sup>16</sup> Les constantes d'association ( $k_{ass}$ ) des complexes  $5_f$ -Zn(TPP),  $6_f$ -Zn(TPP) et  $7_f^+$ -Zn(TPP) ont été déterminées par une méthode d'ajustement paramétrique d'une courbe non linéaire par les données obtenues à partir des spectres de titrage RMN  $^1H$  en utilisant le logiciel OriginPro 8.6.0 – OriginLab et l'équation:<sup>16</sup>

$$\Delta\delta = \frac{D}{2k_{ass}A} \left( 1 + k_{ass}X + k_{ass}A - \sqrt{(k_{ass}X + k_{ass}A + 1)^2 - 4k_{ass}^2AX} \right) \quad (\text{Figure 44})$$

où ( $\Delta\delta$ ) représente la variation des déplacements chimiques RMN  $^1H$  au cours du titrage;  $X$  et  $A$  correspondent respectivement à  $[L]_{totale}$  et  $[M]_{totale}$ ;  $D$  représente  $\Delta\delta$  à 100 % de complexation.



**Figure 44.** Courbe non linéaire obtenue par la méthode d'ajustement paramétrique des données obtenues à partir des spectres de titrage RMN  $^1H$  du composé  $7_f^+$ .

La simple pyridine a été utilisée comme ligand de référence dans cette étude. L'ensemble des résultats est regroupé dans le **Tableau 7**.

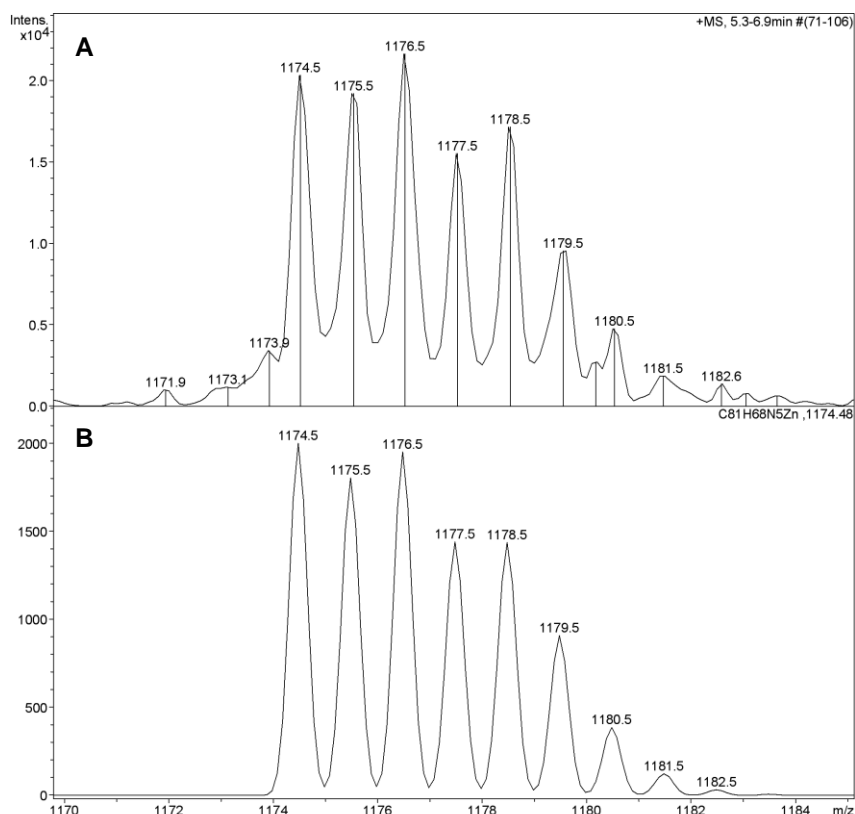
**Tableau 7.** Constantes d'association ( $k_{ass}$ ) des complexes 1 :1 formés avec Zn(TPP) et les ligands **5<sub>f</sub>**, **6<sub>f</sub>** et **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293K).

Ligand	$k_{ass}$ (M <sup>-1</sup> )
pyridine	20000 ± 2800
<b>5<sub>f</sub></b>	10680 ± 890
<b>6<sub>f</sub></b>	7700 ± 330
<b>7<sub>f</sub><sup>+</sup></b>	420 ± 49

Les valeurs de  $k_{ass}$  des complexes **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP) sont du même ordre de grandeur que celle du simple complexe de référence pyridine-Zn(TPP) mesurée dans les mêmes conditions expérimentales. Les différences observées (facteur 2 à 3) peuvent être attribuées à une basicité différente de chacun des ligands azotés.<sup>22</sup> En effet, l'extension de la conjugaison à travers l'unité phényle introduite entre le noyau DHP et l'unité pyridine diminue la basicité de la pyridine du ligand **6<sub>f</sub>** par rapport à celle du ligand **5<sub>f</sub>** et diminue ainsi légèrement la constante d'association du complexe **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP) comparée à celle du complexe **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP). En revanche, la constante d'association du complexe **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**-Zn(TPP) est nettement plus faible que celles des complexes **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP). Cette faible coordination est une conséquence du caractère électroattracteur du groupement pyridinium du ligand **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** qui réduit fortement la basicité de l'unité pyridine complexante et défavorise logiquement la formation du complexe **7<sub>f</sub><sup>+</sup>**-Zn(TPP).

La formation des complexes **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP) a également été mise en évidence par spectrométrie de masse en mode électrospray. Dans cette étude, les complexes sont préparés in situ à partir d'un mélange équimoléculaire ligand : Zn(TPP) en solution dans le benzène à une concentration 10<sup>-3</sup> M puis dilués dans l'acétonitrile (solvant approprié à la technique d'analyse par électrospray) jusqu'à une concentration de 10<sup>-5</sup> M. Les spectres de masse des solutions diluées de ces deux complexes présentent un massif centré à  $m/z = 1098,5$  et  $1176,5$  (**Figure 45**), attribuables aux ions moléculaires des complexes formés, respectivement [**5<sub>f</sub>**-Zn(TPP)+H]<sup>+</sup> et [**6<sub>f</sub>**-Zn(TPP)+H]<sup>+</sup>. Un autre massif est observé à  $m/z = 422,4$  et  $498,5$  attribuable respectivement aux entités [**5<sub>f</sub>**+H]<sup>+</sup> et [**6<sub>f</sub>**+H]<sup>+</sup>. Le massif correspondant à l'entité [Zn(TPP)+H]<sup>+</sup>, centré à  $m/z = 676,3$  est également observé sur les spectres de masse des solutions des complexes **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP) ou **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP). Par ailleurs, le spectre de masse de la solution contenant un mélange de **7<sub>f</sub><sup>+</sup>** et Zn(TPP) ne montre que les signaux attribués aux

entités  $[7_f(\text{PF}_6)\text{-PF}_6]^+$  et  $[\text{Zn}(\text{TPP})+\text{H}]^+$ . L'ion moléculaire du complexe n'est pas observé dans les conditions expérimentales de la spectrométrie de masse (concentration =  $10^{-5}$  M).

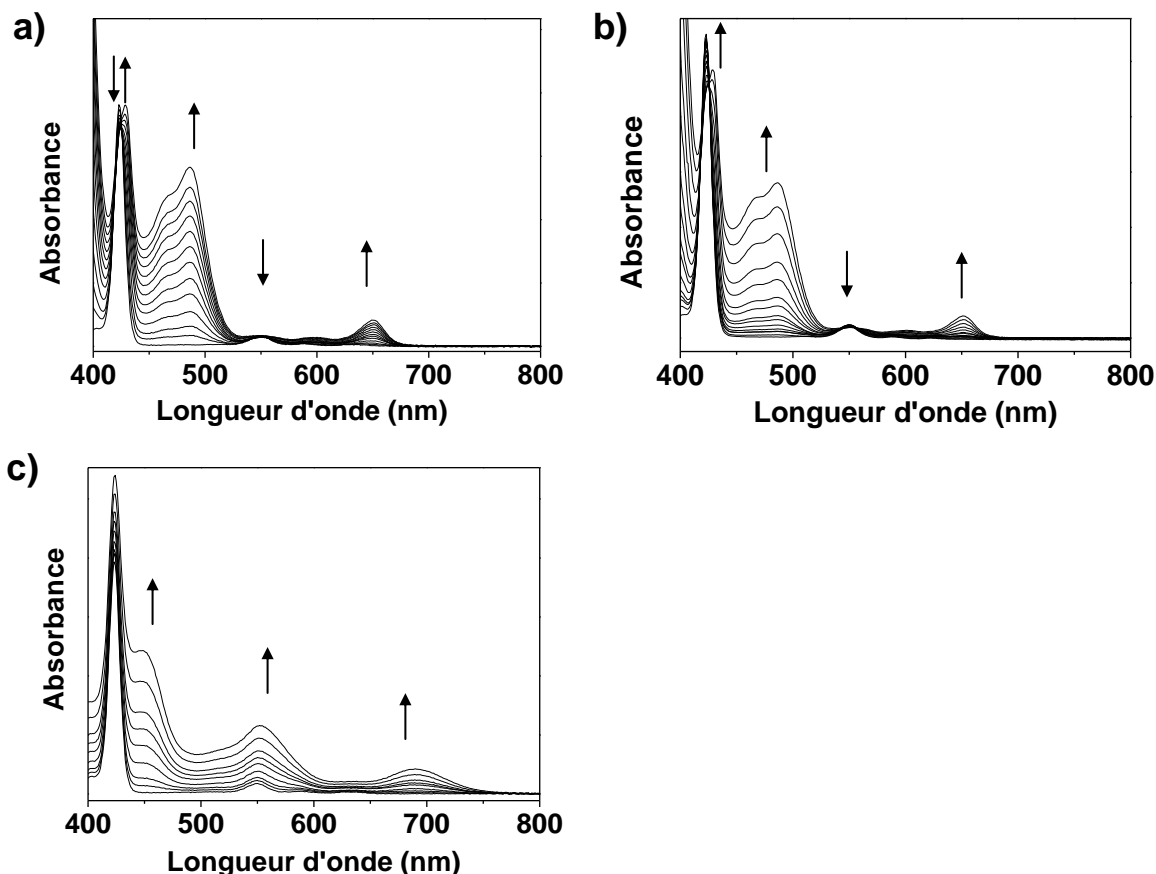


**Figure 45.** Spectres de masse en mode électrospray. Spectres expérimental (A) et calculé (B) correspondant à l'entité  $[6_f\text{-Zn}(\text{TPP})+\text{H}]^+$ .

## 6.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible des complexes $5_f^-$ , $6_f^-$ ou $7_f^+$ - Zn(TPP)

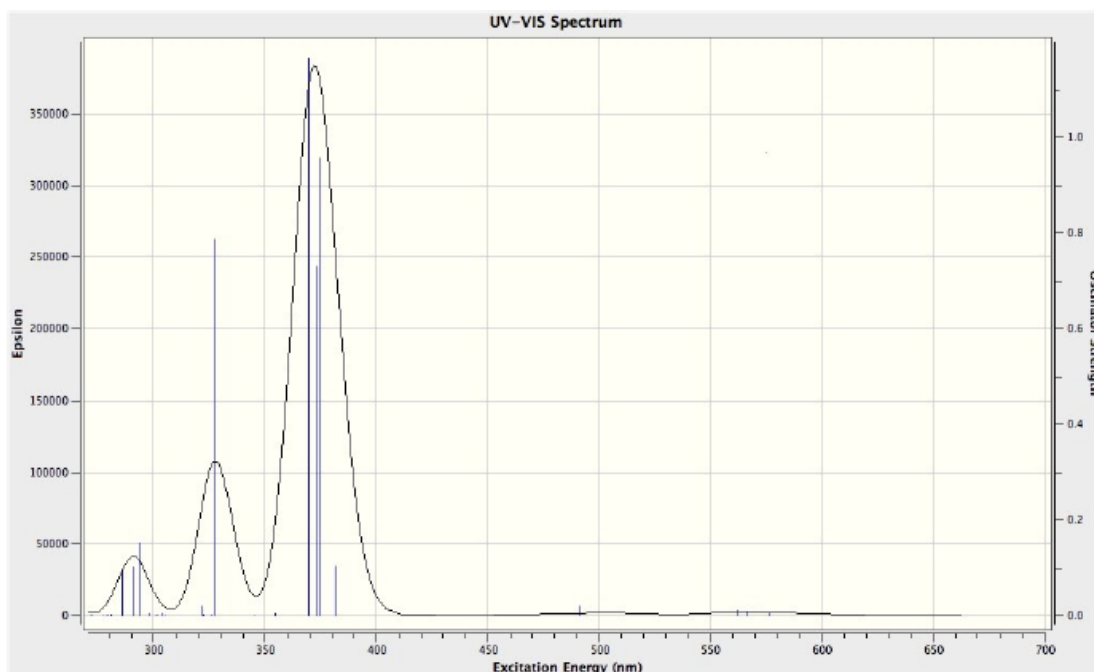
La complexation entre les ligands  $5_f^-$ ,  $6_f^-$  ou  $7_f^+$  et Zn(TPP) a également été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'addition d'un large excès du ligand axial  $5_f^-$ ,  $6_f^-$  ou  $7_f^+$  à la solution de Zn(TPP) ( $1,67 \cdot 10^{-6}$  M dans le toluène) conduit à des modifications importantes du spectre d'absorption du composé Zn(TPP) (**Figure 46**). La coordination du centre métallique de Zn(TPP) avec le ligand  $5_f^-$  est mise en évidence par un décalage vers le rouge d'une des bandes d'absorption Q, de 588 nm à 598 nm, et de la bande de Soret, de 423 nm à 428 nm, ainsi que par la diminution de l'intensité de la bande de Soret. Au cours du titrage, un point isobestique est observé à 425 nm. Un comportement similaire a été obtenu avec le ligand  $6_f^-$  dans les mêmes conditions expérimentales, alors que pour  $7_f^+$  seul un léger décalage des bandes caractéristiques de Zn(TPP) a été observé en raison de la faible constante d'association du complexe  $7_f^+\text{-ZnTPP}$ .



**Figure 46.** Evolution des spectres d'absorption UV-visible au cours du dosage d'une solution  $\text{Zn(TPP)} 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  avec a)  $\mathbf{5}_f$  (0-100 équivalents), b)  $\mathbf{6}_f$  (0-45 équivalents) et c)  $\mathbf{7}_f^+$  (0-18 équivalents) dans le toluène ( $l = 1 \text{ cm}$ ) à 293 K.

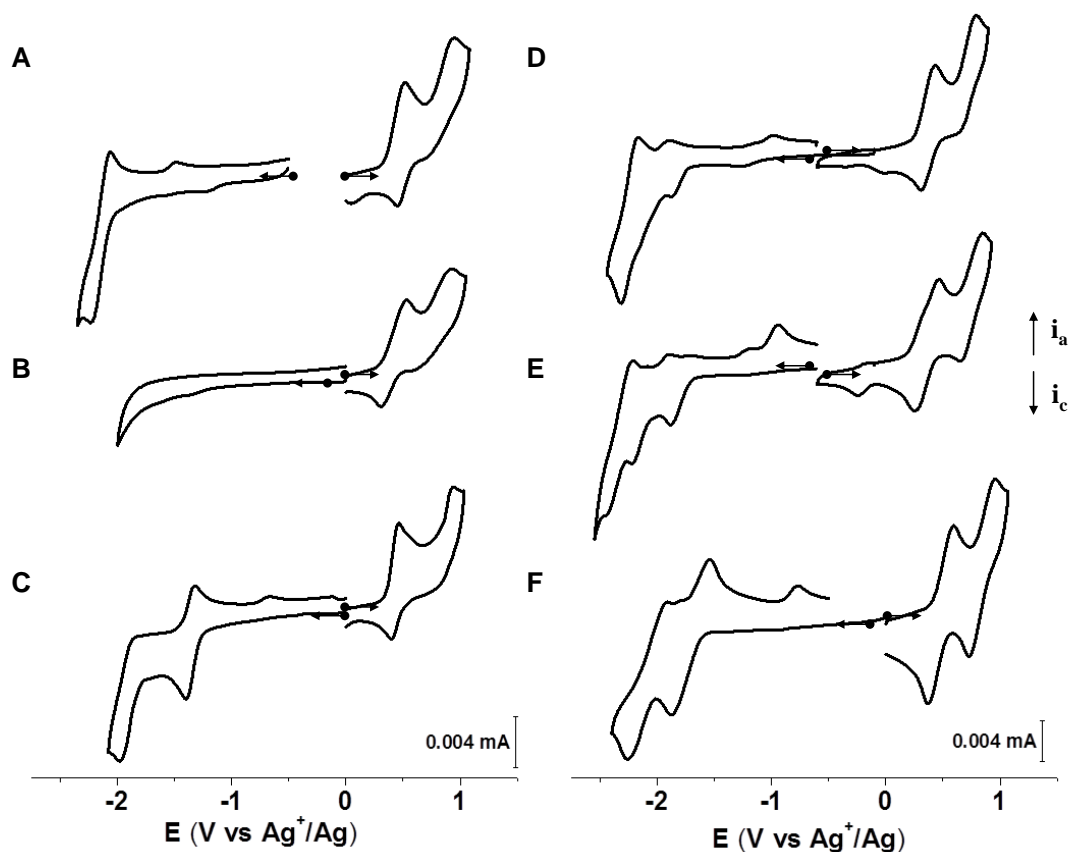
Pour les trois composés étudiés et en considérant les spectres des ligands libres, aucun changement mesurable des longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristiques du composé photochrome n'est observé en fin de titrage. Ce résultat est en accord avec les calculs de TD-DFT du spectre d'absorption du complexe  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$ . Ceux-ci montrent que la plus faible transition du spectre d'absorption théorique (**Figure 47**) est située vers 577 nm. Elle est attribuée à une transition vers l'état  $S_1$  (LE) du noyau DHP, sans aucun changement significatif par rapport à la transition du ligand  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}$  calculée vers 575 nm et avec des forces d'oscillateur presque similaires pour le complexe et le ligand (0,005 pour  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  et 0,004 pour  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}$ ). La transition vers l'état  $S_2$  (Z) dans le complexe se situe vers 492 nm avec une force d'oscillateur de 0,020, contre 490 nm et une force d'oscillateur de 0,021 pour  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}$ . La principale différence entre les deux modèles  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  et  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}$  est l'intercalation de la bande Q dans la région 500-600 nm, ce qui signifie que l'état Z (responsable de l'initiation de la réaction de photoisomérisation) devient l'état  $S_4$  du complexe modèle  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  alors qu'il est l'état  $S_2$  pour le ligand  $\mathbf{5}_{f,\text{modèle}}$ .



**Figure 47.** Spectre d'absorption calculé du composé  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  (TD-CAM-B3LYP/6-311G (d,p)).

### 6.3. Caractérisation par voltammétrie cyclique des complexes $5_f^-$ , $6_f^-$ ou $7_f^+$ - Zn(TPP)

Des études électrochimiques par voltammétrie cyclique ont été réalisées afin de déterminer les potentiels rédox des deux sous-entités impliquées dans les complexes  $5_f\text{-Zn(TPP)}$  et  $6_f\text{-Zn(TPP)}$  préparés in situ ( $10^{-3}$  M) et de caractériser les éventuelles interactions électroniques entre le ligand dérivé du DHP et Zn(TPP). Ces mesures ont été effectuées dans du 1,2-dichlorobenzène contenant du perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP 0,5 M) comme électrolyte support (**Figure 48**). Pour cette étude électrochimique, le toluène, utilisé dans l'étude par spectroscopie, a été remplacé par le 1,2-dichlorobenzène en raison de la forte résistivité du toluène incompatible avec une étude de voltammétrie cyclique.<sup>23</sup> Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $10^{-2}$  M dans l'électrolyte considéré. Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues voltamétriques a été déterminé par voltammétrie à l'électrode à disque tournant (RDE) en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible du même composé.



**Figure 48.** Voltammogrammes cycliques des ligands  $5_f$  (A),  $6_f$  (B),  $7_f^+$  (C), des complexes auto-assemblés  $5_f$ -Zn(TPP) (D),  $6_f$ -Zn(TPP) (E) et du composé Zn(TPP) (F). Concentration = 1 mM dans 1,2-dichlorobenzène + TBAP 0,5 M. Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm);  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le voltammogramme du composé Zn(TPP) présente deux vagues d'oxydation réversibles correspondant à l'échange d'un électron/molécule<sup>22</sup> et conduisant à la formation successive d'un radical cation et d'un dication, à  $E_{1/2} = +0,48 \text{ V}$  et  $E_{1/2} = +0,85 \text{ V}$ .

Les ligands libres  $5_f$ ,  $6_f$  et  $7_f^+$  subissent deux oxydations monoélectroniques successives centrées sur le noyau DHP. La première vague d'oxydation est réversible et conduit à l'espèce radical cation de type  $\text{DHP}^{\cdot+}$  à  $E_{1/2} = +0,42 \text{ V}$  pour  $5_f$  ou  $E_{1/2} = +0,39 \text{ V}$  pour  $6_f$  tandis que la deuxième vague monoélectronique est irréversible et est située à  $E_{pa} = +0,94 \text{ V}$  pour  $5_f$  ou  $E_{pa} = +0,93 \text{ V}$  pour  $6_f$ . Ce signal correspond à la formation du dication instable du noyau DHP,  $\text{DHP}^{2+}$ , qui subit ensuite des réactions chimiques couplées non identifiées, à l'origine de l'irréversibilité du système. Les potentiels d'oxydation caractéristiques de  $7_f^+$  sont logiquement supérieurs à ceux de  $5_f$  et  $6_f$  en raison de la substitution du noyau DHP par le groupement électroattracteur pyridinium- $\text{CH}_2$ -pyridine.

Les voltammogrammes des complexes, préparés in situ par mélange équimoléculaire ligand : Zn(TPP) à une concentration  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $5_f$ -Zn(TPP) et  $6_f$ -Zn(TPP), sont présentés **Figure 48**. La réponse électrochimique du complexe  $7_f^+$ -Zn(TPP) n'a pas pu être observée, en raison de

sa faible constante d'association. Un mélange de ligand libre  $7_f^+$ , de Zn(TPP) et de complexe est toujours présent dans le milieu électrolytique pour des concentrations de l'ordre de  $1.10^{-3}$  M en Zn(TPP) et  $7_f^+$ . En effet, le pourcentage en complexe  $7_f^+$ -Zn(TPP) en solution calculé pour une constante d'association de  $420 \text{ M}^{-1}$  et une concentration totale de  $10^{-3}$  M est seulement de 24%.

Dans la gamme des potentiels accessibles, le voltammogramme enregistré à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$  dans une solution électrolytique de  $5_f$ -Zn(TPP) présente deux vagues d'oxydation réversibles à  $+ 0,47 \text{ V}$  et  $+ 0,9 \text{ V}$  qui correspondent à la superposition des oxydations des deux unités,  $5_f$  et Zn(TPP). Etant donné que ces potentiels obtenus pour  $5_f$ -Zn(TPP) sont légèrement décalés par rapport à ceux des composants isolés, une interaction électronique entre les deux centres rédox actifs, noyau DHP et Zn(TPP) s'établit dans le complexe. Des résultats similaires ont été obtenus avec le complexe  $6_f$ -Zn(TPP).

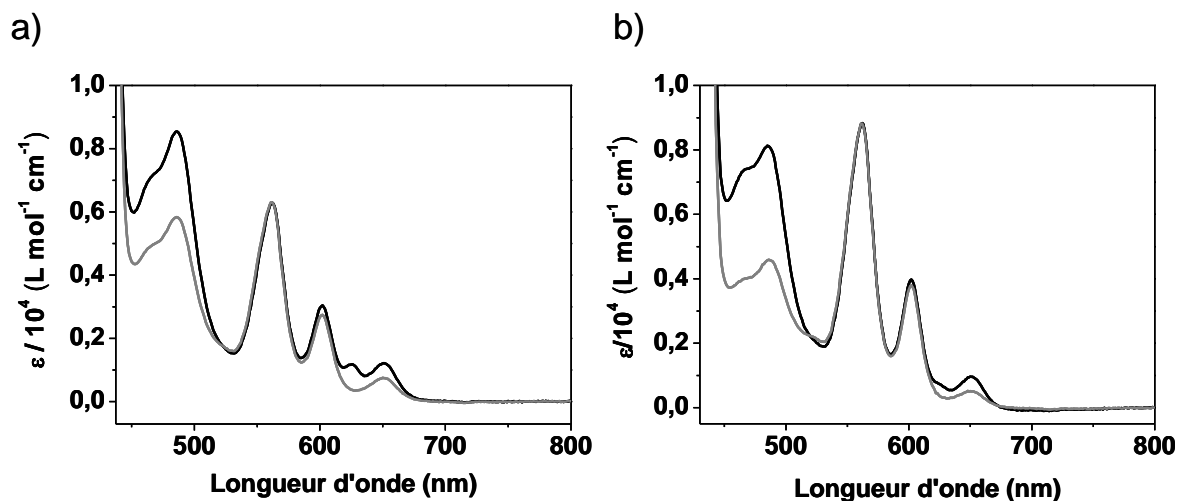
#### **6.4. Propriété de photochromisme des complexes $5_f$ -Zn(TPP) et $6_f$ -Zn(TPP)**

La **Figure 49** montre l'évolution des spectres d'absorption au cours de l'irradiation des solutions de complexe  $5_f$ -Zn(TPP) ou  $6_f$ -Zn(TPP) préparées in situ à partir d'un mélange équimoléculaire ligand : Zn(TPP), 1 mM dans le toluène. Ce niveau de concentration a été retenu afin de déplacer au maximum l'équilibre de complexation vers la formation du complexe mais seule la gamme spectrale comprise entre 800 nm et 440 nm est exploitée puisqu'à cette concentration élevée la plupart des bandes d'absorption sont saturées. Avant irradiation, le spectre UV-visible des complexes sous leur forme fermée correspond à la superposition du spectre du cœur DHP et celui de Zn(TPP) caractérisé par les bandes Q.

L'irradiation dans le visible ( $\lambda > 430 \text{ nm}$ ) des isomères de forme fermée, sous atmosphère inerte, conduit à une diminution progressive en intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP des complexes situées entre 550 et 800 nm et qui accompagne l'ouverture du cycle DHP conduisant à la formation des complexes sous leur forme ouverte,  $5_o$ -Zn(TPP) et  $6_o$ -Zn(TPP). La proportion entre les formes fermée et ouverte, déterminée en fin d'isomérisation (3 heures d'irradiation) lorsque plus aucune modification n'est enregistrée, est obtenue en comparant les intensités des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée avant et après irradiation. Elle est estimée à 50 et 60% respectivement pour les complexes  $5_o$ -Zn(TPP) et  $6_o$ -Zn(TPP). Ce résultat indique que la coordination axiale du bras pyridine sur l'entité Zn(TPP) n'inhibe pas l'aptitude de  $5_f$  et  $6_f$  à se commuter entre les états ouvert et fermé.



D'autre part, il est à noter qu'au cours de l'irradiation, aucun changement n'a été observé au niveau des bandes Q caractéristiques de l'entité porphyrinique Zn(TPP) coordonnée au bras pyridine. Ce résultat suggère que le processus de photoisomérisation ne provoque pas la dissociation du complexe.



**Figure 49.** Evolution des spectres d'absorption de **5<sub>r</sub>-Zn(TPP)** (a) et **6<sub>r</sub>-Zn(TPP)** (b) avant (ligne noire) et après (ligne grise) irradiation par la lumière visible (cuve l = 0,1 cm,  $\lambda > 430$  nm, 500 W, 8°C dans le toluène), sous atmosphère inerte.

### 6.5. Etude de la réaction retour de la forme CPD à la forme DHP des complexes **5<sub>o</sub>-Zn(TPP)** et **6<sub>o</sub>-Zn(TPP)**

La réaction retour par voie thermique de la forme ouverte à la forme fermée des complexes **5<sub>o</sub>-Zn(TPP)** et **6<sub>o</sub>-Zn(TPP)** préparés in situ, a été suivie par spectroscopie UV-visible à 318 K dans le toluène. La solution du complexe **5<sub>o</sub>-Zn(TPP)** ou **6<sub>o</sub>-Zn(TPP)** a été préparée par irradiation préalable dans le visible, sous atmosphère inerte, de la solution contenant le complexe initialement sous forme DHP. Après irradiation, au cours du temps, on observe une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP du composé étudié indiquant une restauration du composé initial par voie thermique.

Les constantes de vitesse associées à la conversion de la forme CPD à la forme DHP ainsi que les temps de demi-vie de la forme ouverte CPD ont été calculés pour les complexes **5<sub>o</sub>-Zn(TPP)** et **6<sub>o</sub>-Zn(TPP)** dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre comme dans le cas des ligands libres. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 8**.

**Tableau 8.** Constantes de vitesse ( $k$ ), temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et énergies d'activation ( $E_a$ ) de la relaxation thermique des composés **5<sub>o</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>o</sub>**-Zn(TPP) dans toluène.

	$T$ [K]	$k$ [ $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [h]	$E_a$ [kcal.mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
<b>5<sub>o</sub></b> -Zn(TPP)	318	$3,00 \pm 0,01$	6,4	(20,1)
<b>6<sub>o</sub></b> -Zn(TPP)	318	$2,67 \pm 0,01$	7,2	

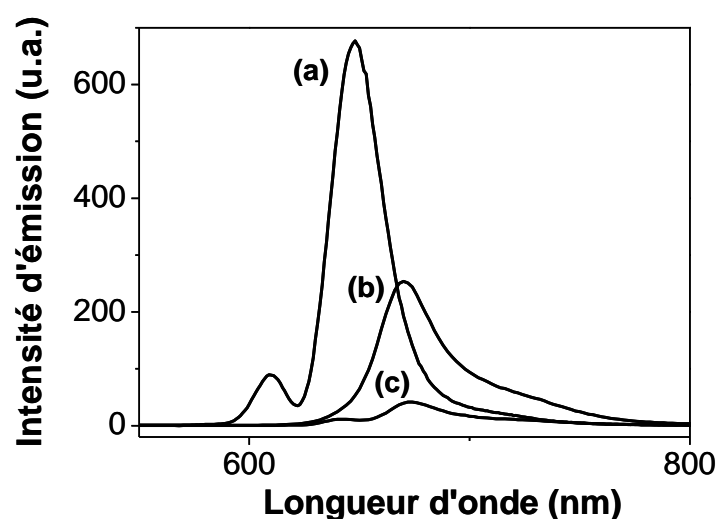
<sup>a</sup> valeur calculée par DFT donnée entre parenthèses.

Les temps de demi-vie de **5<sub>o</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>o</sub>**-Zn(TPP) sont respectivement de 6,4 et 7,2 h. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des ligands libres correspondants. Il apparaît donc que l'introduction de l'unité porphyrinique Zn(TPP) ne joue pas un rôle très important sur le temps de demi-vie de la forme ouverte du système photochrome et sur la barrière énergétique séparant les deux formes DHP et CPD.

Les calculs DFT permettent de déterminer la barrière énergétique de la relaxation thermique du complexe **5<sub>o,modèle</sub>**-Zn(TPP), estimée à 20,1 kcal/mol. Cette valeur théorique est très proche du résultat trouvé pour le ligand libre **5<sub>o</sub>** (Tableau 6).

### 6.6. Caractérisation par fluorimétrie des complexes **5<sub>f</sub>**-Zn(TPP) et **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP)

Dans ce paragraphe, nous exposons les propriétés de fluorescence en solution des complexes préparés in situ. Les spectres d'émission des différents composés ont été enregistrés à température ambiante dans le toluène. Par exemple, la **Figure 50** montre les spectres d'émission en solution diluée des composés Zn(TPP), **6<sub>f</sub>** et **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP).



**Figure 50.** Les spectres d'émission de (a) Zn(TPP) ( $10^{-3}$ M), (b) **6<sub>f</sub>** ( $10^{-3}$ M) et (c) **6<sub>f</sub>**-Zn(TPP) ( $10^{-3}$ M) dans du toluène (cuve  $l = 1$ cm),  $\lambda_{exc} = 420$  nm.



Une optimisation de l'état  $S_2$  (Q) conduit à un croisement avec  $S_1$  (LE), résultant en un minimum local -  $S_1$  (Q) - situé sur le niveau d'énergie potentielle de l'état excité  $S_1$  (**Figure 51a**). La structure électronique de  $S_1$  (Q) montre qu'une fraction de densité électronique de l'entité TPP a été transférée vers le noyau DHP (**Figure 51a**). Le minimum  $S_1$  (Q) est supérieur de 0,052 eV au minimum  $S_1$  (LE). Les énergies de transition verticales de  $S_1$  (LE) et  $S_1$  (Q) vers l'état fondamental ont été calculées à 594 et 574 nm. Ainsi, comme on l'observe sur la **Figure 50**, la bande d'émission principale du complexe  $5_f\text{-Zn(TPP)}$  est attribuée à une transition depuis l'état  $S_1$  (LE) vers l'état fondamental, alors que la bande la moins intense et décalée vers le bleu peut être attribuée à une transition depuis l'état  $S_1$  (Q) peu peuplé vers l'état fondamental.

Après irradiation dans le visible ( $\lambda > 430$  nm, 8°C, dans le toluène), la fluorescence du noyau DHP des complexes diminue en intensité en raison du processus de photoisomérisation et de la formation progressive du complexe sous sa forme CPD.

En comparant les rendements quantiques d'isomérisation (**Tableau 4**) du ligand libre  $6_f$  (0,01%) et du complexe  $6_f\text{-Zn(TPP)}$  (0,34%), nous pouvons en déduire que la formation d'une dyade entre l'unité photochrome et l'entité porphyrinique améliore les propriétés de photoisomérisation du noyau DHP en augmentant le rendement quantique de la réaction de photoouverture.

Des calculs de TD-DFT ont été effectués pour le complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  et nous comparons les résultats de ces calculs à ceux du ligand libre  $5_{f,\text{modèle}}$ . Comme dans le cas du ligand  $5_{f,\text{modèle}}$ , la réaction d'ouverture de cycle DHP du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  implique un état intermédiaire biradicalaire par le peuplement de l'état électronique (Z), responsable de l'initiation de la photoconversion et conduisant au précurseur de la forme CPD (CPD\*) du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$ . La réaction de photoconversion du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  est efficacement inhibée par l'état  $S_1$  (LE) en raison d'une intersection conique entre les états  $S_4$  (Z) et  $S_1$  (LE) assez proches de l'espèce transitoire de la forme ouverte (CPD\*) du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  (**Figure 51b**).

La structure du précurseur de la forme ouverte CPD\* du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  est caractérisée par une longueur de liaison centrale C-C de 1,595 Å et un écart moyen à la planéité du noyau DHP de 12,6°, similaire à ce qui a été trouvé pour le précurseur de la forme ouverte CPD\* du ligand  $5_{f,\text{modèle}}$ . Par ailleurs, l'état  $S_4$  (Z) est également inhibé par les états  $S_2$  (Q) et  $S_3$  (Q) en raison d'une intersection conique avec ces états (**Figure 51b**). En conséquence, l'isomérisation du complexe  $5_{f,\text{modèle}}\text{-Zn(TPP)}$  de la forme DHP vers la forme

CPD est partiellement inhibée. A ce stade, les résultats théoriques ne permettent pas d'expliquer l'amélioration observée expérimentalement du rendement quantique de la réaction de photoisomérisation du complexe préparé in situ  $5_f$ -Zn(TPP) par rapport à celui du ligand libre  $5_f$ .

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit la synthèse de trois ligands dérivés du DHP. Ils associent de manière covalente une unité coordinante de type pyridine et le motif photochrome diméthyl-dihydropyrène. Les trois ligands diffèrent par la nature du bras reliant l'unité photochrome au groupement pyridine qui est soit conjugué ( $5_f$  et  $6_f$ ) soit du type méthyl-pyridinium. Les trois ligands se sont avérés photocommutables mais l'efficacité du processus de commutation dépend fortement de la nature du bras espaceur. Contrairement aux ligands  $5_f$  et  $6_f$ , présentant une conversion de la forme DHP à la forme CPD partielle et lente (quelques heures), l'isomérisation du ligand  $7_f^+$  est totale et se fait avec une durée d'irradiation beaucoup plus courte (de l'ordre de quelques minutes). L'introduction d'un groupement électroattracteur sur le noyau DHP par quaternisation du substituant pyridine par une unité  $\text{CH}_2$ -pyridine s'accompagne d'une amélioration significative des rendements quantiques du processus de photoouverture du cycle (presque d'un ordre de grandeur par rapport à  $5_f$ ) tout en permettant d'utiliser une longueur d'onde d'irradiation plus grande ( $\lambda > 630$  nm). Ce comportement a été rationalisé par des calculs théoriques de TD DFT montrant que l'état électronique excité responsable de l'initiation de la photoconversion devient le plus bas état excité en énergie potentielle suite à la quaternisation du substituant pyridine.

La formation de trois différentes dyades supramoléculaires photochromes par coordination axiale des ligands photochromes à l'entité porphyrinique Zn(TPP) a été mise en évidence par des techniques spectroscopiques UV-visible et de RMN  $^1\text{H}$ . Ces complexes ont été préparés in situ dans une stœchiométrie moléculaire de type 1 : 1 (donneur : accepteur).

Les constantes d'association des différents complexes ont été déterminées par titrage RMN  $^1\text{H}$ . Les valeurs obtenues dépendent de la nature du ligand axial employé. La constante d'association du complexe obtenu à partir du ligand  $7_f^+$  est significativement plus faible (d'un ordre de grandeur) comparée à celles obtenues avec les ligands  $5_f$  et  $6_f$ . Ce résultat est attribué au caractère électroattracteur du groupement pyridinium qui réduit la basicité de l'entité pyridinique et inhibe la complexation de  $7_f^+$  avec Zn(TPP).

La coordination axiale des dérivés de type DHP-pyridine à une entité Zn(TPP) améliore les propriétés de photoisomérisation du système photochrome par rapport à celles des ligands

libres correspondant, en augmentant les rendements quantiques de la réaction de photoouverture des complexes générés in situ.

Ces résultats encourageants permettent d'envisager d'utiliser ces systèmes moléculaires de type donneur-accepteur comme des briques élémentaires de choix pour le développement de nouveaux matériaux intelligents présentant des applications dans le domaine de l'électronique.

## 8. Références bibliographiques du chapitre III

- 1 M.Döbbelin, A. Ciesielski, S. Haar, S. Osella, M. Bruna, A. Minoia, L. Grisanti, T. M. osciatti, F. Richar, E.A. Prasetyanto, L. DeCola, V. Palermo, R. Mazzaro, V. Morandi, R. Lazzaroni, A.C. Ferrari, D. Beljonne, P. Samorì, *Nat. Comm.*, **2016**, 7,1.
- 2 J. M. Tour *Molecular Electronics*; World Scientific Publishing Co., **2003**.
- 3 A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, D. Roldan, E. Saint-Aman, G. Royal, *J. Mat. Chem. C*, **2016**, 4, 1139.
- 4 A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- 5 J. Otsuki; K. Narutaki, Jan M. Bakke, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 356.
- 6 J.-E. Park, E.- J. Shin, *Spectrochimica Acta Part A*, **2007**, 68, 554.
- 7 L. Hou, X. Zhang, T. C. Pijper, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 910.
- 8 J.-R. Nilsson, M.-C. O'Sullivan, S. Li, H.-L. Anderson, J. Andréasson, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 847.
- 9 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 10 D. M. Rogers, N. A. Besley, P. O. Shea and J. D. Hirst, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 23061.
- 11 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau and A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581.
- 12 A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, D. Roldan, M. Jacquet, C. Bucher, G. Royal, and Eric Saint-Aman, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 13700.
- 13 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 14 N. Datta-Gupta, D. Malakar and R. G. Ramcharan, *J. inorg. nucl. Chem.*, **1981**, 43, 2079.
- 15 F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 3243.
- 16 P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1305.
- 17 M. A. L. Sheepwash, R. H. Mitchell and C. Bohne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4693.
- 18 M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4497.
- 19 M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 6024.
- 20 K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. V. Williams, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4040.
- 21 R. H. Mitchell, R. Zhang, D. J. Berg, B. Twamley, R. V. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 189.
- 22 F. D'Souza, P. M. Smith, S. Gadde, A. L. McCarty, M. J. Kullman, M. E. Zandler, M. Itou, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 11333.
- 23 J. H. Santos, A. M. Bond, J. Mocak and T. J. Cardwel, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1925.

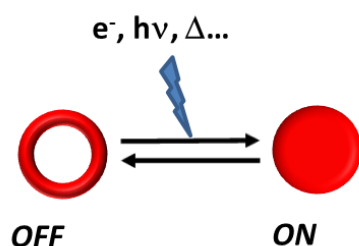
**Chapitre IV: Systèmes multistables rédox-  
ou photocommutables associant le motif  
diméthylidihydropyrène à des complexes  
métalliques de la terpyridine**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la conception de nouveaux matériaux intelligents ("*smart materials*" en anglais) pour des applications potentielles multiples, en particulier, pour le domaine du traitement et du stockage de l'information ou pour le développement de nouveaux dispositifs électroniques.<sup>1</sup> Une voie actuellement explorée repose sur l'approche bottom-up qui consiste à concevoir des composés moléculaires possédant intrinsèquement des propriétés les rendant capables d'effectuer la fonction de base souhaitée. Ces briques élémentaires sont alors assemblées ou insérées dans un matériau ou un dispositif dont la fonctionnalité visée lui est conférée par les composés moléculaires.<sup>2,3</sup>

C'est dans ce contexte que nous avons cherché à mettre au point de nouveaux matériaux reposant sur l'auto-assemblage de composés de type interrupteurs moléculaires.

Les interrupteurs moléculaires<sup>4,5</sup> (plus communément appelés *switches* moléculaires) sont des composés qui peuvent être convertis réversiblement et de façon contrôlée entre au moins deux états physicochimiques stables et distinguables, par application d'un stimulus externe pouvant être par exemple de nature chimique (changement de pH...), électrique,<sup>6</sup> lumineuse<sup>7</sup> ou encore thermique<sup>8</sup> (**Figure 52**). A chaque état de la molécule pourra être associée une information, par exemple «0» ou «1», à l'image du langage binaire utilisé pour l'informatique<sup>9</sup> ou encore "ON" ou "OFF". Lorsque la conversion d'un état à l'autre s'accompagne d'un réarrangement interne de la structure de la molécule, la commutation peut dès lors être décrite comme le passage réversible et rapide d'un isomère à un autre. L'état du système doit également pouvoir être lu sans dégradation à partir d'une de ses propriétés physicochimiques.

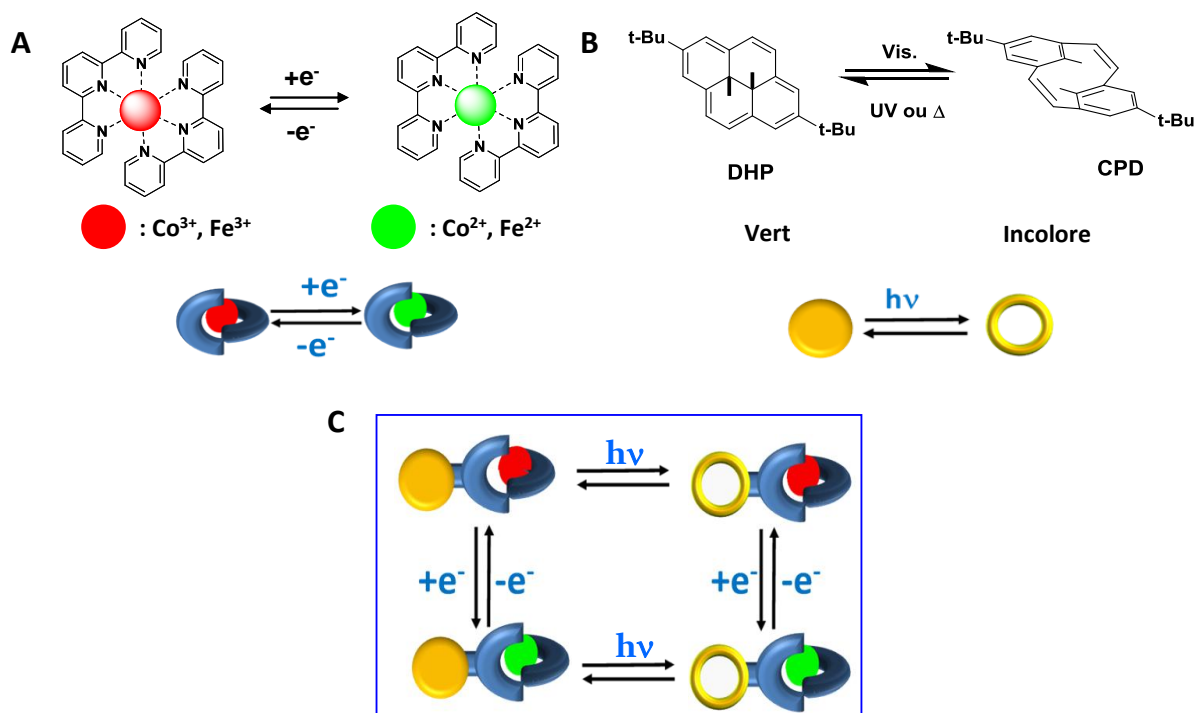


**Figure 52:** Schéma de principe d'un interrupteur moléculaire à deux états.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il peut être attrayant d'intégrer ce type de molécules dans des dispositifs qui reproduisent les fonctions de composants actifs, l'assemblage moléculaire possédant des états qui peuvent être activés individuellement et lus de façon simple. La stratégie que nous avons retenue a consisté à associer au sein d'un même composé une unité photochrome et un complexe métallique à base de ligand terpyridine,

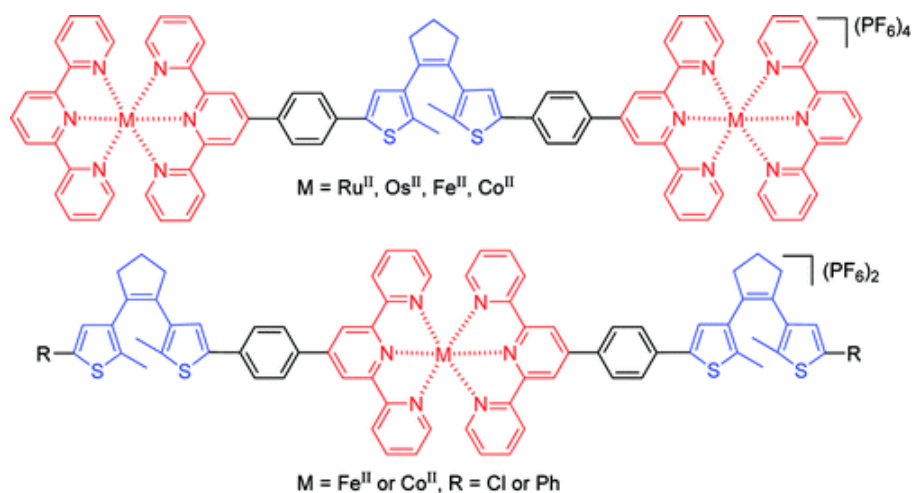


possédant au moins deux états stables (**Figure 53**). Comme représenté schématiquement sur la **Figure 53C**, au moins 4 états distincts sont théoriquement accessibles à partir de ces composés en combinant simplement les formes oxydée et réduite du complexe métallique et les deux photoisomères de la sous-unité photochrome.



**Figure 53.** A) Complexe métallique à base de ligand terpyridine. B) Unité photochrome DHP/CPD. C) switch à 4 états incorporant une unité photochrome et un complexe métallique.

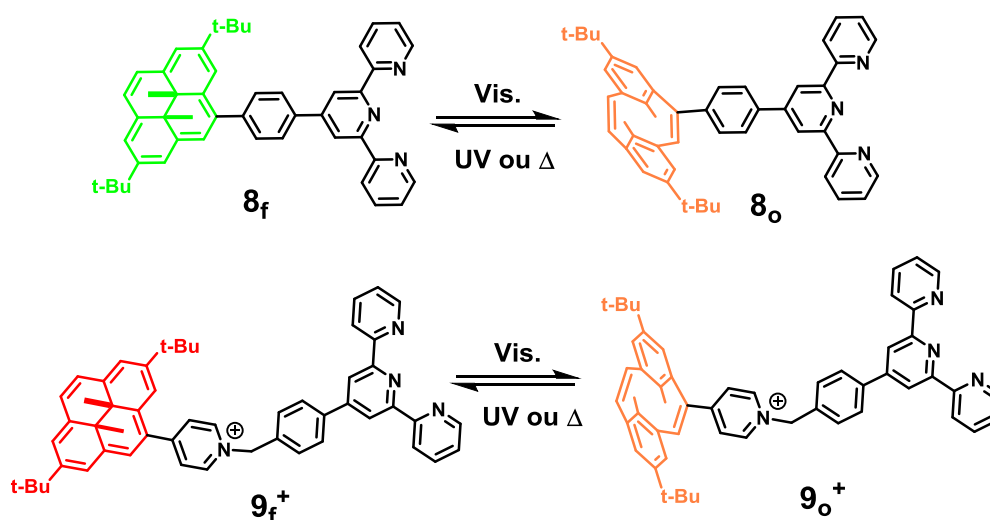
Par exemple, Abruna et coll.<sup>10,11</sup> ont étudié des systèmes supramoléculaires résultant de l'association entre des complexes métalliques de polypyridyle et une sous-unité photochrome de type dithienyléthène (**Figure 54**).



**Figure 54.** Représentation de systèmes photocommutables à base de dithienylcyclopentène et de complexes de transition de type Métal-terpyridine (M-tpy) (figure reproduite de la réf. 11).

Ces composés sont adressables par voies électrochimique et photochimique. Ces systèmes présentent à la fois des propriétés de photo- et électrocommutation exploitables pour l'élaboration de dispositifs monomoléculaires.

Notre choix pour l'unité photochrome s'est porté sur le motif 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP,<sup>12-14</sup> **Figure 53B**). Au-delà de ces propriétés photochromes, l'intérêt de ce dérivé est qu'il est chimiquement aisément fonctionnalisable et constitue ainsi une véritable plateforme moléculaire permettant la conception de systèmes plurifonctionnels.<sup>21</sup> Concernant le complexe métallique mis en jeu, nous avons choisi d'utiliser les complexes de cations métalliques de transition ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) basés sur le ligand terpyridine (tpy, **Figure 53A**).<sup>15-18</sup> Ce ligand tridentate forme des complexes octaédriques stables (stœchiométrie ligand : métal = 2 : 1) avec la plupart des cations des métaux de transition.<sup>19,20</sup> Par exemple, la constante d'association du complexe  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  est de l'ordre de  $10^{18} \text{ M}^{-2}$ . De plus, ces complexes peuvent présenter des propriétés parfaitement adaptées aux objectifs visés : multiples états rédox stables et bien définis, réversibilité des réponses électrochimiques dans une zone de potentiels facilement accessibles ou encore absorption dans le domaine du visible permettant une lecture optique aisée de l'état rédox. Deux familles de composés, représentés dans la **Figure 55**, ont été mises en œuvre. Elles se distinguent par la nature du bras reliant l'unité photochrome et le complexe métallique : un pont phényle ou un lien de type benzyl-pyridinium ont été utilisés.



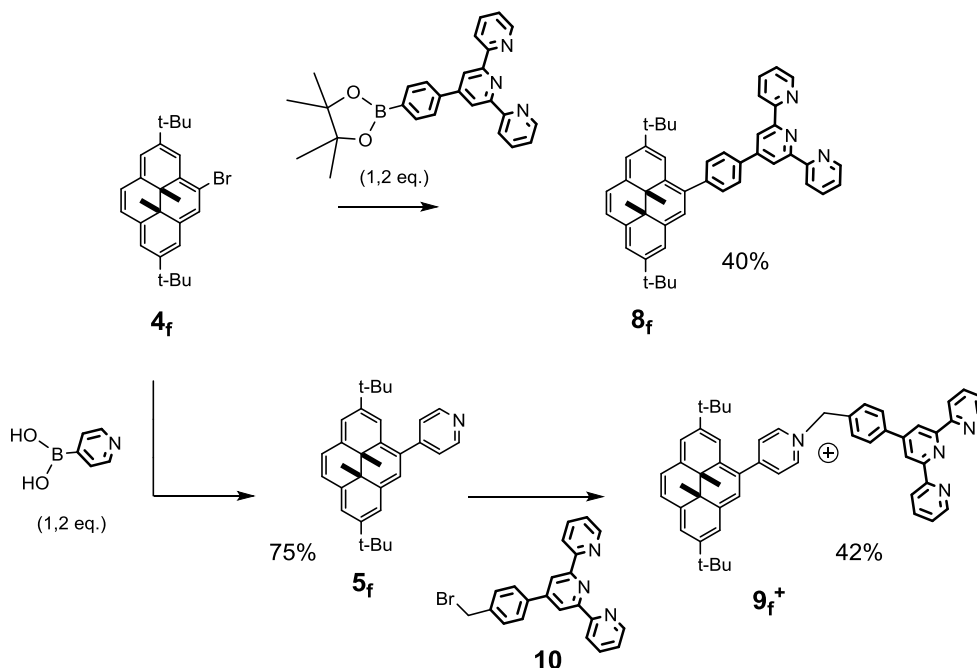
**Figure 55.** Ligands photochromes synthétisés pour cette étude : **8** et **9**<sup>+</sup> dans les formes ouverte (o) et fermée (f).

## 2. Complexes métalliques $M(8)_2^{2+}$ et $M(9)_2^{4+}$ ; $M = Co, Fe$ et $Zn$

### 2.1. Synthèse des ligands monotopiques $8_f$ et $9_f^+$

Les entités moléculaires synthétisées (**Figure 55**) reposent sur l'association d'un dérivé photochrome, le 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) et d'une unité complexante de type terpyridine (tpy) liés par un groupement phényle (composé  $8_f$ ), ou par un lien benzyl-pyridinium (composé  $9_f^+$ ), permettant de juger de l'effet de la conjugaison de la structure et des effets électroniques sur les performances de l'interrupteur moléculaire.

La stratégie de synthèse mise en œuvre est représentée sur la **Figure 56**. Les dérivés  $8_f$  et  $9_f^+$  sont préparés à partir du dérivé monobromé  $4_f$  du composé 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène<sup>21</sup> (cf. chapitre III). Le composé cible  $8_f$  est obtenu par couplage de type Suzuki-Miyaura<sup>21</sup> entre  $4_f$  et la 4'-{4-(bis(pinacolato)diboron)phényl}-2,2':6',2''-terpyridine (précédemment synthétisée dans notre laboratoire)<sup>21</sup> dans le toluène à reflux en présence d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium. Le composé est purifié par chromatographie sur gel de silice.



**Figure 56.** Schéma réactionnel pour la synthèse des ligands  $8_f$  et  $9_f^+$ .

Le sel de bromure du dérivé  $9_f^+$  est préparé par addition nucléophile entre  $5_f$  et la 4'-(4-bromo-méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine **10** (**Figure 56**). La synthèse du dérivé  $5_f$  est décrite dans le chapitre III.<sup>21</sup> Le composé **10** résulte de la bromation radicalaire de la 4'-(4-

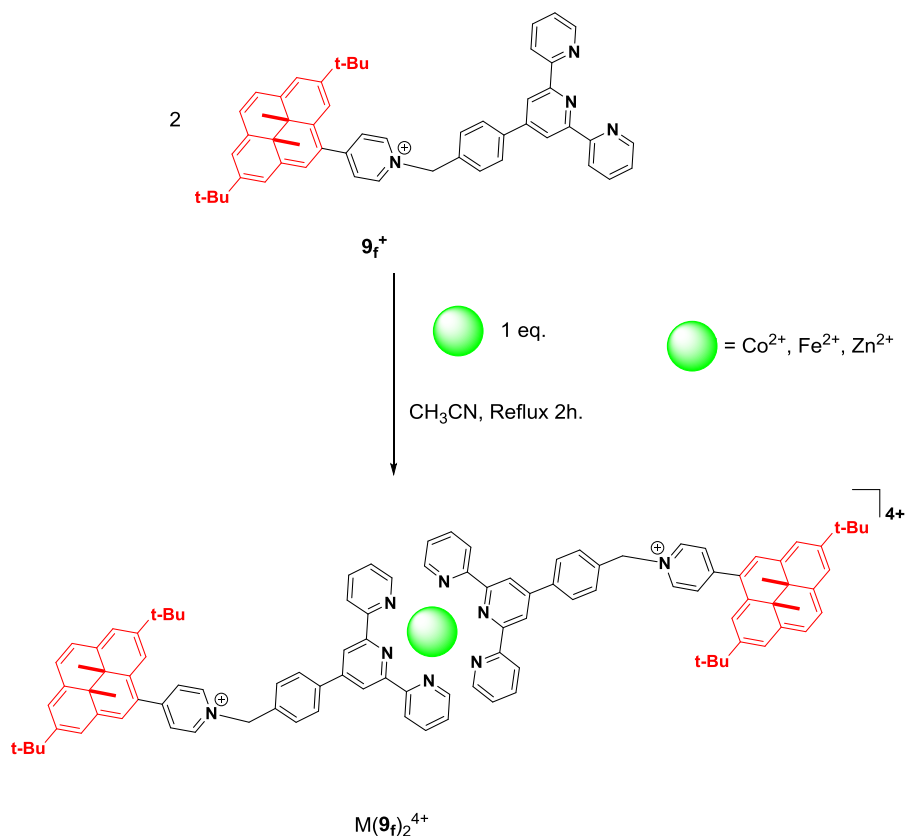
méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine. **9<sub>f</sub>Br** est finalement soumis à un échange d'anion sur résine échangeuse conduisant au composé visé **9<sub>f</sub>BF<sub>4</sub>** avec un rendement global de 42%.

Pour chaque ligand, trois complexes ont été synthétisés en utilisant comme ions métalliques  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  (**Figure 57**).

Dans les complexes de type  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{n+}$ ,<sup>23</sup> l'ion cobalt peut exister sous trois états d'oxydation stables (I, II, III) enrichissant le nombre d'états possibles. De plus, les complexes du type  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  sont susceptibles de subir une transition de spin dans une gamme de températures très accessibles offrant une possibilité supplémentaire de commande et de lecture du système. Les complexes de  $\text{Fe}^{2+}$  avec les dérivés de terpyridine ont déjà été utilisés pour des applications<sup>24</sup> dans des dispositifs électrochromes, en tirant profit d'une forte absorbance dans le visible au voisinage de 570 nm ( $\epsilon \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , selon la nature du ligand et du milieu) due à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), tandis que le complexe de  $\text{Fe}^{3+}$  correspondant n'absorbe pas dans le domaine du visible. Les complexes de  $\text{Zn}^{2+}$  avec les dérivés terpyridine sont quant à eux diamagnétiques, transparents dans le domaine du visible et le centre métallique est rédox inactif. Ils représentent donc des composés de référence, aisément caractérisables, et permettent d'identifier la contribution du cœur photochrome du ligand dans les études électrochimiques et spectroscopiques des complexes. Dans cette étude, tous les complexes synthétisés ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique, par spectroscopie UV-visible et par RMN  $^1\text{H}$  pour les complexes de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$ .

## 2.2. Synthèse des complexes métalliques $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ et $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ (M = Co, Fe et Zn)

La synthèse des complexes  $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (M = Co, Fe et Zn) est réalisée en milieu acétonitrile et sous atmosphère inerte, en mélangeant deux équivalents molaires de ligand **8<sub>f</sub>** ou **9<sub>f</sub><sup>+</sup>** avec un équivalent du sel de tétrafluoborate du cation métallique visé (**Figure 57**). Après mise au reflux de la solution, concentration du milieu réactionnel par évaporation partielle du solvant et refroidissement à température ambiante, l'addition d'éther diéthylique permet la précipitation du complexe qui est isolé par filtration.

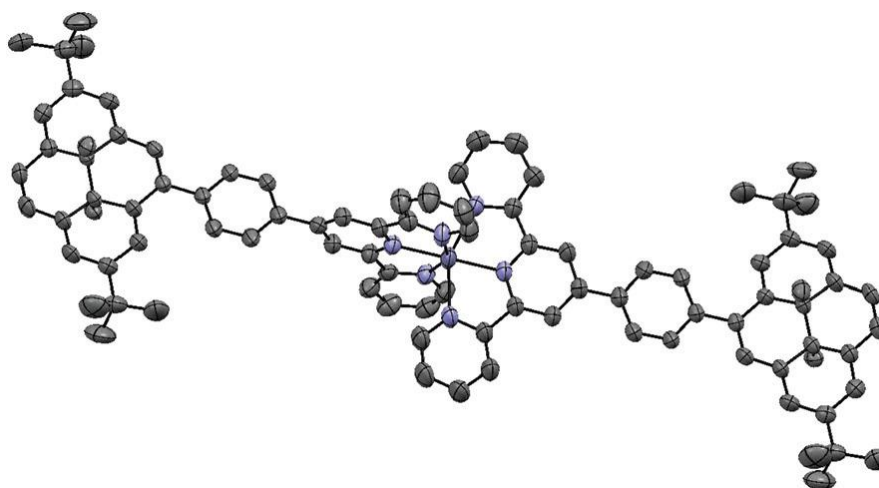


**Figure 57.** Synthèse des complexes métalliques  $M(9f)_2^{4+}$ .

### 2.3. Caractérisation des complexes métalliques $M(8f)_2^{2+}$ et $M(9f)_2^{4+}$ ( $M = Co, Fe$ et $Zn$ )

Les complexes  $M(8f)_2^{2+}$  et  $M(9f)_2^{4+}$  ont été caractérisés par spectrométrie de masse en mode électrospray. Les spectres de masse de ces deux familles de complexes  $M(8f)_2^{2+}$  et  $M(9f)_2^{4+}$  présentent un massif attribuable à l'ion moléculaire du complexe final formé  $[M(8f)_2]^{2+}$  et  $[M(9f)_2]^{4+}$ . Ces données de spectrométrie de masse (voir partie expérimentale) sont en accord avec le rapport stœchiométrique proposé 1 : 2 ( $M : L$ ) pour tous les complexes isolés.

Des monocristaux du complexe  $Zn(8f)_2^{2+}$  ont été obtenus par diffusion lente de  $CH_2Cl_2$  dans une solution méthanolique du complexe. Bien que la qualité du cristal résultant soit faible, la structure de l'entité moléculaire du complexe a pu être clairement confirmée. La **Figure 58** représente la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X. Les deux noyaux DHP des ligands  $8f$  sont liés à l'ion métallique central par l'intermédiaire d'un pont phényle-terpyridine et l'ion zinc présente la géométrie octaédrique hexacoordinée attendue.



**Figure 58.** Structure cristallographique de  $\text{Zn}(\mathbf{8f})_2^{2+}$ ; Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène et contre ions non représentés pour des raisons de clarté).

### 2.3.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible des ligands $\mathbf{8f}$ , $\mathbf{9f}^+$ et des complexes métalliques $\text{M}(\mathbf{8f})_2^{2+}$ , $\text{M}(\mathbf{9f})_2^{4+}$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ et $\text{Zn}$ )

Les spectres d'absorption UV-visible des ligands libres  $\mathbf{8f}$  et  $\mathbf{9f}^+$  et de leurs complexes ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile. L'ensemble des données est regroupé dans le **Tableau 9**.

Les spectres des ligands libres présentent cinq bandes d'absorption. Les quatre premières bandes, dans la fenêtre 300-800 nm, sont liées à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  impliquant les quatre états électroniques singulets propres au noyau DHP alors que la dernière bande observée dans l'UV est attribuée à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  centrée sur le motif de terpyridine.

Comparé au composé non substitué di-t-Bu-DHP, la substitution en position 4 du motif DHP dans le composé  $\mathbf{8f}$  par un groupement de type phényle-terpyridine, induit un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption (de l'ordre de 8 nm). Ce comportement est attribué à l'extension de la conjugaison au sein de la molécule. Pour le composé  $\mathbf{9f}^+$ , la quaternisation de l'entité pyridine du composé  $\mathbf{5f}$  par un groupement tolyl-terpyridine (ttpy) induit également un déplacement bathochrome de 30 et 50 nm des deux premières transitions par rapport à celles du composé di-t-Bu-DHP. Ceci est attribué à un transfert de charge entre le cœur DHP et l'unité pyridinium électroattracteur.

Par comparaison avec les spectres des ligands libres  $\mathbf{8f}$  et  $\mathbf{9f}^+$ , ceux des complexes de fer correspondant  $\text{Fe}(\mathbf{8f})_2^{2+}$  et  $\text{Fe}(\mathbf{9f})_2^{4+}$  présentent une bande d'absorption additionnelle et intense de transfert de charge MLCT observée respectivement à 568 nm et 573 nm, qui rend compte

d'une transition permise. Ces bandes sont voisines de celle située à 567 nm ( $\epsilon = 25900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour le simple complexe  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  étudié dans les mêmes conditions expérimentales.<sup>26</sup>

Dans le cas des complexes  $\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ , une bande additionnelle de plus faible intensité comparée à celle des complexes de fer, est située vers 530 nm et correspond à une transition d-d. Elle est voisine de celle obtenue avec le composé de référence  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  (513 nm) étudié dans les mêmes conditions expérimentales.<sup>27</sup>

Comme attendu, la complexation avec l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  ne modifie pas significativement la signature spectroscopique des ligands libres. Le complexe  $\text{Zn}(\text{tpy})_2^{2+}$  transparent dans le visible permet ainsi d'isoler la contribution du cœur photochrome des complexes  $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  dans la réponse optique du système moléculaire.

**Tableau 9.** Données de spectroscopie d'absorption des complexes  $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ) dans l'acétonitrile.

Composé	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_{\text{max}} / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
di-t-Bu-DHP <sup>a</sup>	341 (1,03), 379 (0,39), 477 (0,11), 641 (0,009)
<b>8<sub>f</sub></b>	276 (0,75), 346 (0,56), 388 (0,41), 464 (0,08), 649 (0,01)
$\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	276 (3,2), 343 (0,63), 388 (0,30), 487 (0,080), 649 (0,018)
$\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	285 (0,28), 346 (0,59), 388 (0,35), 480 (0,10), 573 (0,16), 652 (0,02)
$\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	278 (5,36), 345 (1,46), 389 (0,73), 486 (0,18), 648 (0,02)
<b>9<sub>f</sub><sup>+</sup></b>	269 (0,45), 337 (0,51), 424 (0,25), 527 (0,08), 672 (0,026)
$\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	283 (2,13), 337 (1,21), 424 (0,45), 527 (0,15), 672 (0,05)
$\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	283 (2,11), 338 (1,20), 426 (0,45), 531 (0,23), 568 (0,28), 671 (0,06)
$\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	270 (3,26), 339 (1,26), 424 (0,48), 528 (0,16), 669 (0,05)

<sup>a</sup> Solvant : cyclohexane.<sup>28</sup>

En résumé, les spectres d'absorption des différents complexes peuvent être décrits comme la superposition de la réponse optique de l'entité  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$  et de celle du ligand photochrome libre.

### 2.3.2. Caractérisation par spectroscopie d'émission des ligands $\mathbf{8_f}$ , $\mathbf{9_f^+}$ et des complexes métalliques $\mathbf{M(8_f)_2^{2+}}$ , $\mathbf{M(9_f)_2^{4+}}$ ( $\mathbf{M = Co, Fe}$ et $\mathbf{Zn}$ )

Dans ce paragraphe, nous décrivons les propriétés de fluorescence des composés en solution. Les longueurs d'onde des maximums d'émission et les rendements quantiques de fluorescence sont rassemblés dans le **Tableau 10**. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans l'acétonitrile. Pour tous les composés étudiés, l'émission implique le premier état excité de nature singulet centré sur l'unité photochrome.<sup>29</sup>

**Tableau 10.** Longueurs d'onde des maximums d'émission  $\lambda_{\max}$  et rendements quantiques d'émission  $\Phi$  des ligands libres  $\mathbf{8_f}$  et  $\mathbf{9_f^+}$  et des complexes  $\mathbf{M(8_f)_2^{2+}}$  et  $\mathbf{M(9_f)_2^{4+}}$  ( $\mathbf{M = Co, Fe, Zn}$ ) dans l'acétonitrile.

Emission		
Composés	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\Phi/10^{-3}$
di-t-Bu-DHP <sup>a</sup>	648	3
$\mathbf{8_f}$	649	2,8
$\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$	660	<0,1
$\text{Fe}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$	–	–
$\text{Zn}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$	661	0,4
$\mathbf{9_f^+}$	741	0,6
$\text{Co}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$	740	0,6
$\text{Fe}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$	744	0,3
$\text{Zn}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$	740	0,5

<sup>a</sup> Solvant : cyclohexane.<sup>28</sup>

Le spectre d'émission du ligand  $\mathbf{8_f}$  présente qualitativement les mêmes caractéristiques que le spectre d'émission du simple di-t-Bu-DHP, avec une bande fine d'émission à 660 nm et un déplacement de Stokes inférieur à 10 nm. Ce faible déplacement suggère une faible réorganisation géométrique entre la structure du noyau DHP de  $\mathbf{8_f}$  dans son état excité et dans son état fondamental : très peu d'énergie est perdue par relaxation vibrationnelle de l'état excité, avant l'émission d'un photon. Le rendement quantique de fluorescence du composé  $\mathbf{8_f}$  est du même ordre de grandeur que celui du di-t-Bu-DHP, proche de  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Concernant le dérivé  $\mathbf{9_f^+}$ , une allure de spectre de fluorescence différente de celle du ligand  $\mathbf{8_f}$  a été observée. Le spectre d'émission présente une bande d'émission plus large vers 740 nm avec un déplacement de Stokes supérieur à 50 nm. Ceci indique que l'excitation s'accompagne d'une réorganisation structurale importante, ce qui se traduit par une perte



d'énergie par relaxation vibrationnelle de l'état excité, avant l'émission d'un photon. On observe également une diminution significative du rendement quantique d'émission qui passe de  $3 \cdot 10^{-3}$  pour le composé di-t-Bu-DHP à  $0,6 \cdot 10^{-3}$  pour le ligand  $\mathbf{9}_f^+$ .

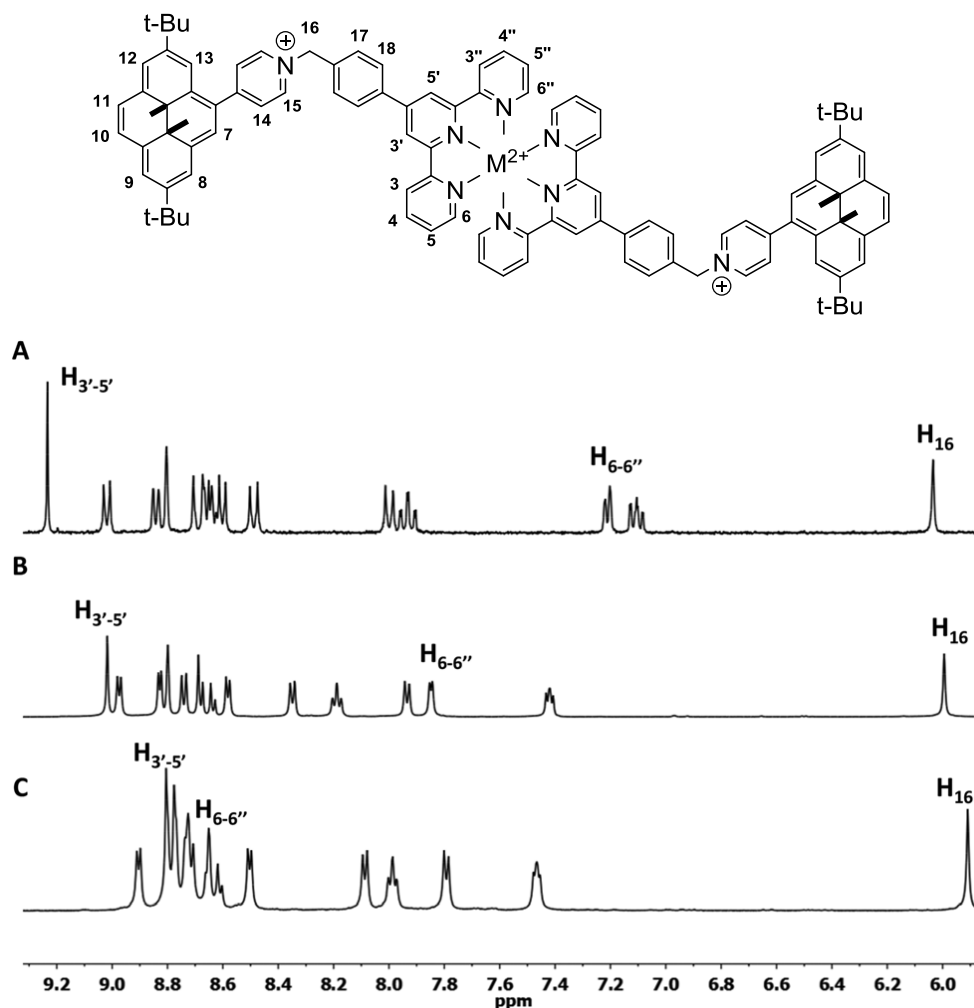
Après complexation du ligand  $\mathbf{9}_f^+$  avec les ions métalliques  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , aucun changement significatif dans le spectre d'émission n'est observé. Pour les complexes  $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ , une inhibition de l'émission est en revanche mise en évidence. Tandis que cette inhibition est faible pour le complexe de zinc, une extinction totale de la luminescence est observée pour les complexes  $\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ . Les faibles rendements quantiques d'émission  $\Phi$  de ces complexes peuvent être attribués à la présence d'une désactivation supplémentaire due aux bandes d'absorption centrées sur l'entité métallique. En effet, cette inhibition est plus prononcée pour le complexe de fer, pour lequel la transition  $^1\text{MLCT}$  est plus intense et plus faible en énergie que pour le complexe de cobalt.

### 2.3.3. Caractérisation par spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ des complexes métalliques $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ , $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ ( $\text{M} = \text{Fe}$ et $\text{Zn}$ )

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  et  $\text{Zn}$ ) ont été enregistrés dans de l'acétonitrile deutéré. Les complexes de cobalt paramagnétiques sont exclus de cette analyse. Les attributions des pics de résonance ont été réalisées en utilisant la spectroscopie de RMN COSY 2D.

Pour tous les composés, dans leur forme DHP, les protons des méthyles internes sont très blindés. Ils apparaissent sur le spectre de RMN dans une zone de déplacements négatifs, sous forme de deux singulets intégrant chacun pour six protons.

Par rapport aux spectres des ligands libres, l'introduction d'un métal s'accompagne d'un faible déblindage ( $\sim 0,1$  ppm) des signaux de résonance du noyau DHP.<sup>31,32,37</sup> Cependant, les signaux attribués aux protons  $\text{H}_{3-5'}$  et  $\text{H}_{6-6''}$  (**Figure 59**) subissent des changements importants confirmant ainsi l'implication de l'unité terpyridine dans la complexation. Par exemple, la **Figure 59** représente les spectres partiels de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ ,  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\mathbf{9}_f^+$ . Les déplacements chimiques attribués aux protons  $\text{H}_{3-5'}$ , situés en position bêta de l'atome d'azote de la pyridine centrale du cycle terpyridinique du composé  $\mathbf{9}_f^+$ , sont soumis à un déblindage de 0,2 ou 0,4 ppm après complexation avec  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Concernant les protons  $\text{H}_{6-6''}$ , situés en position alpha de la pyridine terminale du cycle, un blindage de 1 ppm a été observé. Les singulets observés vers 6 ppm sur les spectres des complexes  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  correspondent aux protons de l'entité  $\text{N}^+-\text{CH}_2$  ( $\text{H}_{16}$ ) du pont benzyl-pyridinium.



**Figure 59.** Représentation des complexes  $M(9_f)_2^{4+}$  ( $M = Fe$  et  $Zn$ ). Spectres partiels de RMN  $^1H$  de  $Fe(9_f)_2^{4+}$  (A),  $Zn(9_f)_2^{4+}$  (B), et  $9_f^+$  (C),  $CD_3CN$ , 500 MHz,  $25^\circ C$ .

### 2.3.4. Caractérisation par électrochimie des ligands $8_f$ , $9_f^+$ et des complexes métalliques $M(8_f)_2^{2+}$ , $M(9_f)_2^{4+}$ ( $M = Co$ , $Fe$ et $Zn$ )

L'ensemble des données électrochimiques est regroupé dans le **Tableau 11**. L'étude voltammétrique à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  a été réalisée dans l'acétonitrile contenant du perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP 0,1 M) comme électrolyte support. Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence  $Ag^+/Ag$   $10^{-2} \text{ M}$  dans l'électrolyte considéré. Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues voltammétriques a été déterminé par voltammétrie à l'électrode à disque tournant (RDE) en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible du même composé. Dans ce paragraphe, une étude des propriétés électrochimiques de trois complexes préparés à partir du ligand 4'-(4-méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (tpty) et de  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  est utilisée comme étude de

référence pour faciliter l'attribution des signaux relatifs à l'unité  $M(\text{tpy})_2^{2+}$  des complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ .

**Tableau 11.** Données électrochimiques<sup>a</sup> pour les ligands  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$ , leurs complexes correspondants et les complexes  $\text{Co}(\text{ttpy})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{ttpy})_2^{2+}$  et  $\text{Zn}(\text{ttpy})_2^{2+}$ .

	$E_{1/2}$ tpy <sup>•</sup> /tpy <sup>2-</sup>	$E_{1/2}$ tpy/tpy <sup>•</sup>	$E_{1/2}$ DHP <sup>0/-</sup>	$E_{1/2}$ py <sup>+0</sup>	$E_{1/2}$ DHP <sup>+0</sup>	$E_{pa}^c$ DHP <sup>2+/+</sup>	$E_{1/2}$ M <sup>3+/M<sup>2+</sup></sup>	$E_{1/2}$ M <sup>2+/M<sup>+</sup></sup>
$\mathbf{8}_f$					0,29(60)	0,71 <sup>b</sup>		
$\mathbf{9}_f^+$		-1,99 (170)		-1,40 (210)	0,47(200)	1,17 <sup>b</sup>		
$\text{Co}(\text{ttpy})_2^{2+}$	-2,26	-1,91 (142)					-0,07 (156)	-1,07 (134)
$\text{Fe}(\text{ttpy})_2^{2+}$	-1,64 (69)	-1,53 (61)					0,75 (124)	
$\text{Zn}(\text{ttpy})_2^{2+}$	-1,71 (70)	-1,54 (60)						
$\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$		-1,85 (50)		-	0,31(70)	0,88 <sup>b</sup>	-0,08 (60)	-1,05 (70)
$\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	-1,63(60)	-1,51 (60)		-	0,29(60)	0,82 <sup>b,c</sup>	0,82 <sup>c</sup>	
$\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	-1,69 (abs)	-1,53 (60)		-	0,3 (70)	0,84 <sup>b</sup>		
$\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	-1,96 <sup>b</sup>	-1,85	-2,28 (60)	-1,36 (60)	0,43(60)	0,95 <sup>b</sup>	-0,05 (40)	-1,03 (60)
$\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	-1,60 <sup>b</sup>	-1,50	-1,93(60)	-1,35 (60)	0,43(60)	0,97 <sup>b</sup>	0,79 (70)	
$\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	-1,65(60)	-1,5	-2,97(80)	-1,37 (60)	0,42(60)	0,95 <sup>b</sup>		

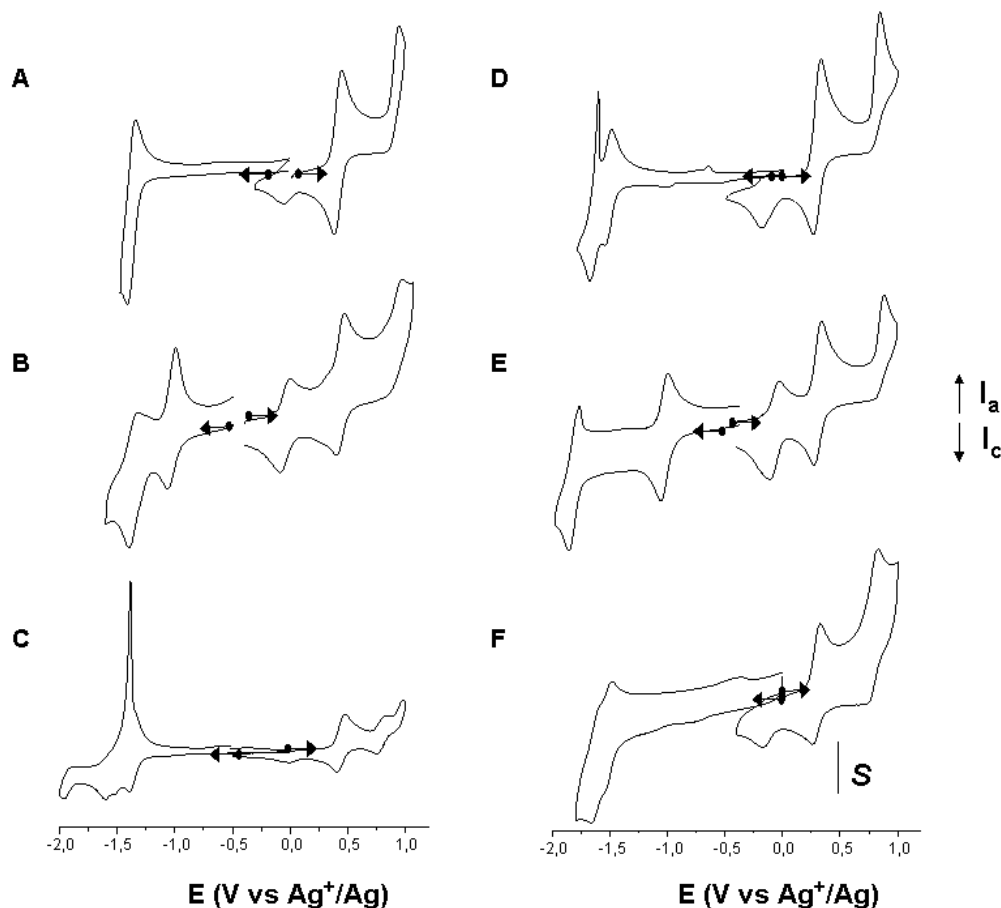
<sup>a</sup> Potentiels en V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M, électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm),  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  à  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ . <sup>b</sup> système irréversible. <sup>c</sup> Vagues superposées.

La réponse voltammétrique des ligands libres  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$ , est caractérisée par une vague réversible monoélectronique à  $E_{1/2} = + 0,29$  V pour  $\mathbf{8}_f$  et  $E_{1/2} = + 0,47$  V pour  $\mathbf{9}_f^+$  correspondant à la première oxydation du cœur DHP de  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$  générant l'espèce radical cation, suivie d'une vague irréversible monoélectronique à  $E_{pa} = + 0,71$  V pour  $\mathbf{8}_f$  contre  $E_{pa} = + 0,92$  V pour  $\mathbf{9}_f^+$ . Cette deuxième vague monoélectronique correspond à la formation du dication instable du noyau DHP qui subit ensuite des réactions chimiques couplées à l'origine de l'irréversibilité du système. Les potentiels caractéristiques d'oxydation de  $\mathbf{9}_f^+$  sont

logiquement supérieurs à ceux de  $\mathbf{8_f}$  en raison de la substitution par le groupement pyridinium électroattracteur. Dans la zone des potentiels négatifs accessibles, seul  $\mathbf{9_f}^+$  présente une réponse voltammétrique, caractérisée par deux vagues réversibles à  $E_{1/2} = -1,40$  V et  $E_{1/2} = -1,99$  V correspondant à un transfert d'électron respectivement centré sur le groupement pyridinium<sup>24</sup> et sur l'unité terpyridine. Le signal centré sur le groupement pyridinium est proche de celui observé avec le composé hexafluorophosphate de 1-N-méthyl-pyridinium (py-Me(PF<sub>6</sub>)),  $E_{pa} = -1,73$  V.<sup>24</sup> Notons cependant que pour py-Me(PF<sub>6</sub>), cette réduction est irréversible probablement en raison d'une réaction de dimérisation couplée au transfert d'électron.<sup>25</sup> Dans le cas du ligand  $\mathbf{9_f}^+$ , la réversibilité de la vague de réduction du groupement pyridinium est due à une stabilisation du radical électrogénéré par conjugaison dans le système  $\pi$  étendu. Enfin, la réduction de l'unité terpyridine du ligand  $\mathbf{9_f}^+$  est plus facile que celle du composé ttpy observée à  $E_{1/2} = -2,47$  V (mesurée dans le DMF) en raison de l'effet électroattracteur du groupement pyridinium.<sup>24</sup>

Pour les complexes de cobalt  $\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  (**Figure 60**), on observe la présence simultanée des signaux relatifs au cœur DHP et ceux relatifs à l'unité  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$ .<sup>38</sup> Dans le cas du complexe  $\text{Co}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ , les potentiels des vagues d'oxydation relatifs au cœur DHP sont décalés vers les potentiels plus positifs (de presque 130 mV) par rapport à ceux du complexe  $\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  en raison de l'effet électroattracteur du bras benzyl-pyridinium. Les signaux relatifs à l'unité  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  sont caractérisés par deux vagues monoélectroniques et réversibles, observées à  $E_{1/2} = -1,05$  V ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ ) et  $-0,08$  V ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ) pour le complexe  $\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  et à  $E_{1/2} = -1,03$  V ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ ) et  $-0,05$  V ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ) pour  $\text{Co}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$ . Les potentiels de ces vagues sont en accord avec ceux mesurés pour le complexe  $\text{Co}(\text{ttpy})_2^{2+}$ .

Par rapport à la réponse électrochimique du ligand libre  $\mathbf{9_f}^+$ , celle du complexe  $\text{Fe}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  (**Figure 60**) présente une vague d'oxydation monoélectronique additionnelle et réversible à  $E_{1/2} = +0,79$  V, très proche de celle obtenue avec le complexe  $\text{Fe}(\text{ttpy})_2^{2+}$ . Cette oxydation, centrée sur le métal  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , est distinguable de la première oxydation du noyau DHP du complexe  $\text{Fe}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  observée à  $E_{1/2} = +0,43$  V. Dans le cas du complexe  $\text{Fe}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , une vague d'oxydation est observée à  $+0,82$  V et correspond à la superposition de l'oxydation de l'ion métallique et de la deuxième oxydation du centre DHP du complexe  $\text{Fe}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ .



**Figure 60.** Voltammogrammes des complexes  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (A),  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (B),  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (C),  $\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  (D),  $\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  (E) et  $\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  (F). Concentration = 1mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1M; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm). Potentiels en V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et vitesse de balayage:  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Echelle (S)  $2 \mu\text{A}$  (A, B, D, E, F) et  $5 \mu\text{A}$  (C).

L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  étant rédox inactif, la complexation des ligands  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$  par l'ion métallique de zinc est mise en évidence soit par l'apparition de deux vagues de réduction relatives à l'unité terpyridine du complexe  $\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  soit par le décalage de presque 0,5 V des potentiels des vagues de réduction des unités terpyridine du complexe  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  comparés à ceux du ligand  $\mathbf{9}_f^+$ .

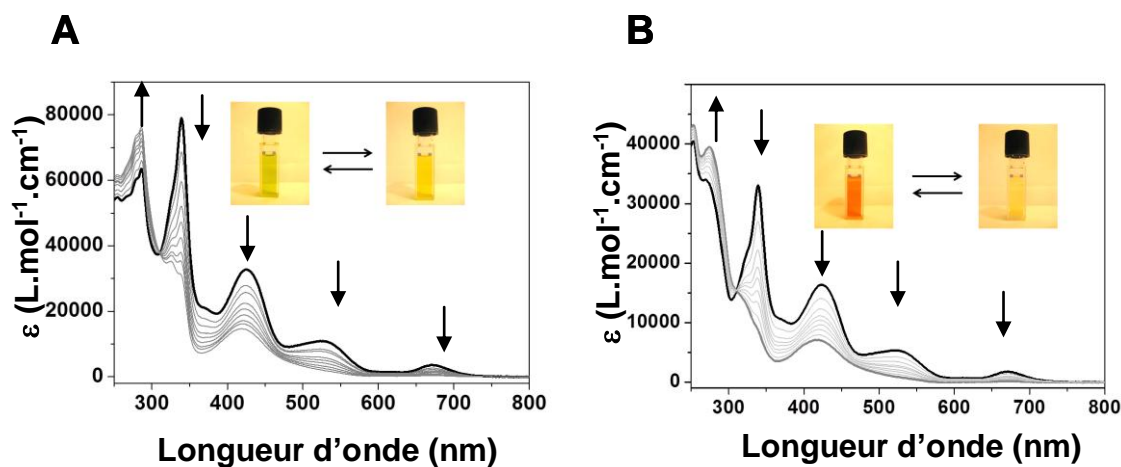
En résumé, la signature voltammétrique des complexes étudiés correspond globalement à la superposition de la réponse électrochimique du cœur DHP influencée par l'entité métallique et celle de l'unité  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$ . De plus, la substitution du noyau DHP par un groupement pyridinium électroattracteur s'accompagne d'un déplacement vers les potentiels positifs de l'ensemble des signaux du cœur DHP.

## 2.4. Réactions de photoouverture des ligands $8_f$ et $9_f^+$ , et des complexes $M(8_f)_2^{2+}$ et $M(9_f)_2^{4+}$

### 2.4.1. Etude spectrophotométrique de la réaction de photoouverture des ligands $8_f$ , $9_f^+$ et des complexes $M(8_f)_2^{2+}$ , $M(9_f)_2^{4+}$

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour étudier la réaction de photoconversion de la forme DHP à la forme CPD des ligands libres,  $8_f$  et  $9_f^+$ , et des complexes correspondants  $M(8_f)_2^{2+}$  et  $M(9_f)_2^{4+}$ . Cette réaction a été réalisée dans l'acétonitrile, à 8°C et sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions avec le dioxygène (voir chapitre VII) et de limiter la réaction retour par voie thermique.

Au cours de l'irradiation dans le visible, les bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP disparaissent complètement après une minute d'irradiation à  $\lambda > 630$  nm pour le ligand  $9_f^+$ . Dans le cas du ligand  $8_f$ , cette photoisomérisation est beaucoup plus lente.<sup>21</sup> La disparition totale de la forme fermée est atteinte après presque 6 heures d'irradiation dans le visible à  $\lambda > 430$  nm (**Figure 61**).<sup>21</sup>



**Figure 61.** Evolution des spectres d'absorption UV-visible d'une solution  $8_f$   $1.10^{-5}$  M (A) et d'une solution  $9_f^+$   $1.10^{-5}$  M (B) dans l'acétonitrile sous irradiation dans le visible à 8°C, de la forme fermée (spectre noir) à la forme ouverte (spectre gris).

Le choix de la longueur d'onde d'irradiation utilisée pour observer la réaction de photoouverture dépend essentiellement des substituants du cœur DHP.<sup>22</sup> Plusieurs longueurs d'onde ont été testées, et l'irradiation à la longueur d'onde optimale permettant un rendement maximal d'isomérisation se fait à des longueurs d'onde  $\lambda > 430$  nm pour le ligand  $8_f$ , et  $\lambda > 630$  nm pour  $9_f^+$ . Ce résultat est en accord avec des résultats théoriques et expérimentaux précédemment obtenus par notre groupe.<sup>30,45</sup> Ainsi, l'ouverture du cycle DHP nécessite le peuplement de l'état  $S_2$  pour le composé  $8_f$  alors que pour  $9_f^+$ , l'isomérisation passe par le

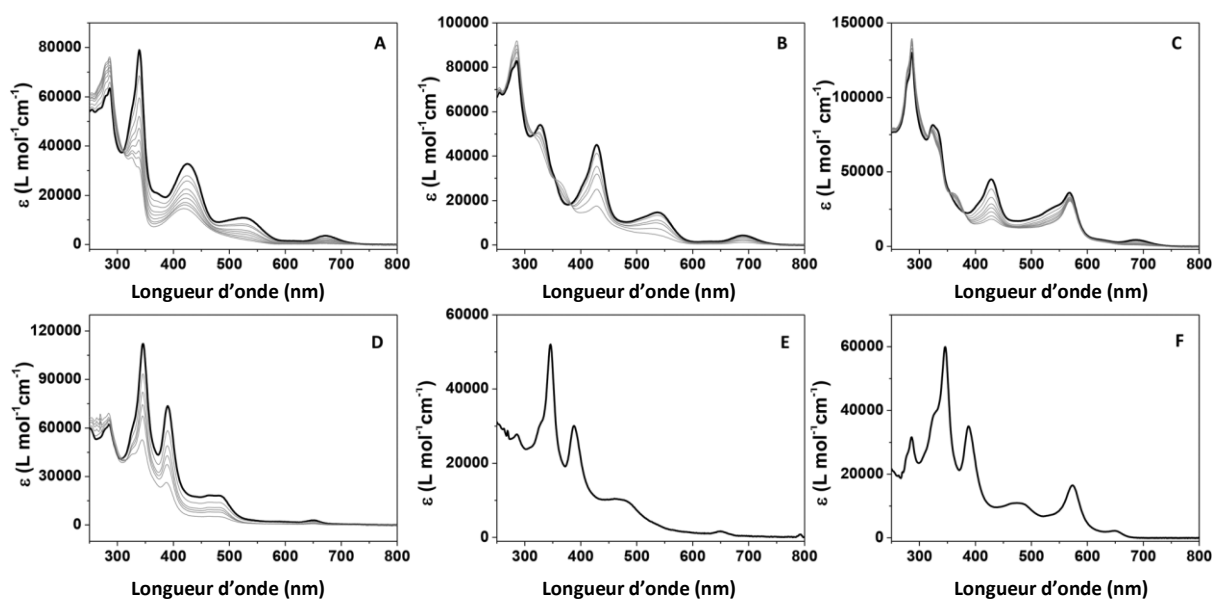
peuplement de  $S_1$ , niveau plus bas en énergie par rapport à  $S_2$ . La conversion de la forme DHP à la forme CPD est ainsi beaucoup plus efficace avec le dérivé  $\mathbf{9}_f^+$  et est possible avec une irradiation à plus faible énergie.<sup>30</sup>

Qualitativement, les propriétés photochromes du dérivé DHP présentant un bras benzylpyridinium à caractère électroattracteur entre le noyau DHP et l'unité terpyridine sont nettement améliorées par rapport à celles du dérivé comportant un lien phényle<sup>24</sup> avec un taux de conversion plus élevé et un temps d'irradiation nécessaire pour une photoisomérisation totale beaucoup plus court (**Tableau 12**).

**Tableau 12.** Taux maximums de photoconversion de la forme fermée à la forme ouverte des ligands libres  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$  et des complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ).

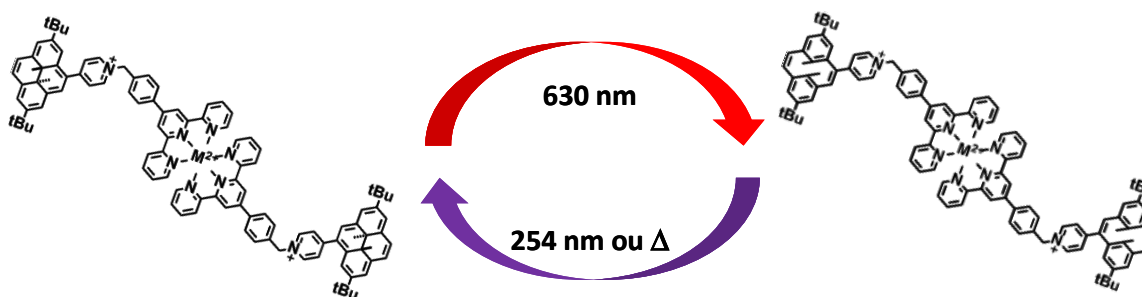
Composés	% Conversion (f/o)
di-t-Bu-DHP	>98 <sup>28</sup>
$\mathbf{8}_f$	>98 <sup>21</sup>
$\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	0
$\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	0
$\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	78
$\mathbf{9}_f^+$	>98
$\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	>98
$\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	>98
$\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	>98

La **Figure 62** représente l'évolution des spectres UV-visible des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  au cours de l'irradiation dans le visible. L'irradiation des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  dans l'acétonitrile conduit à la disparition progressive des bandes observées dans le visible, caractéristiques du cœur DHP et à l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine de l'UV. La bande d'absorption intense de transfert de charge MLCT caractéristique d'une transition permise centrée sur le cœur métallique persiste au cours de l'irradiation.



**Figure 62.** Evolution sous irradiation des spectres UV-visible des complexes  $M(9_f)_2^{4+}$  ( $M = \text{Zn}$  (A),  $\text{Co}$  (B),  $\text{Fe}$  (C)) ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ W}$ ,  $8^\circ\text{C}$ ) et des complexes  $M(8_f)_2^{2+}$  ( $M = \text{Zn}$  (D),  $\text{Co}$  (E),  $\text{Fe}$  (F)) ( $\lambda > 430 \text{ nm}$ ,  $500 \text{ W}$ ,  $8^\circ\text{C}$ ), jusqu'à stabilisation du spectre. Les spectres d'absorption en noir représentent ceux des complexes initiaux de forme fermée.

Dans le cas du complexe de cobalt,  $\text{Co}(9_f)_2^{4+}$ , la bande de transition d-d de plus faible intensité et située vers  $530 \text{ nm}$  est également non affectée. Des conversions quantitatives des complexes  $M(9_f)_2^{4+}$  en leur forme ouverte  $M(9_o)_2^{4+}$  ont été atteintes pour des temps d'irradiation de l'ordre de 1 minute (Schéma 16).



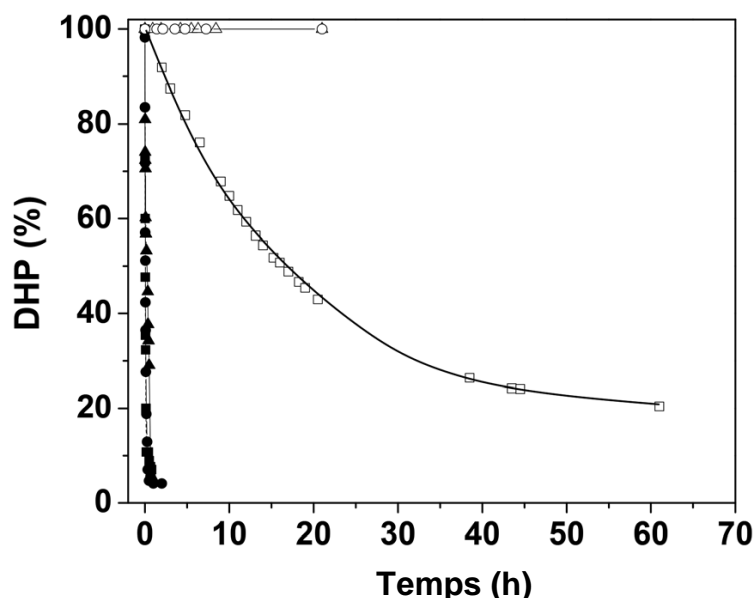
**Schéma 16.** Représentation schématique des processus d'interconversion entre  $M(9_f)_2^{4+}$  et  $M(9_o)_2^{4+}$ .

Les mêmes suivis spectrophotométriques ont été effectués avec les complexes  $M(8_f)_2^{2+}$ . Une faible photoréactivité a été observée pour le complexe  $\text{Zn}(8_f)_2^{2+}$ , le taux de conversion étant voisin de 30% après un temps d'irradiation de l'ordre de 10 heures. Par ailleurs, les absorbances caractéristiques des complexes  $\text{Fe}(8_f)_2^{2+}$  et  $\text{Co}(8_f)_2^{2+}$  ne subissent aucune modification même après une irradiation de 20 heures. La transition de basse énergie, centrée sur le métal inhibe sans doute l'état excité de l'unité photochrome responsable du processus de



photoisomérisation. Un résultat équivalent a précédemment été reporté pour des complexes  $M(\text{tpy})_2^{2+}$  ( $M = \text{Co}$  ou  $\text{Fe}$ ) fonctionnalisés par une unité dithiénylène.<sup>34-36</sup>

La **Figure 63** représente les taux de conversions en fonction du temps d'irradiation de la réaction de photoconversion des deux familles de complexes préparées à partir des ligands  $\mathbf{8_f}$  et  $\mathbf{9_f}^+$ . Une photoisomérisation rapide et quantitative est observée pour les complexes à base du ligand  $\mathbf{9_f}^+$  alors que dans le cas des complexes  $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ , l'isomérisation est beaucoup plus lente pour le complexe  $\text{Zn}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  et complètement inhibée pour les complexes  $\text{Fe}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$ .<sup>30</sup> La réaction d'ouverture d'un noyau DHP fonctionnalisé par une unité pyridinium est dix fois plus rapide que le simple di-t-Bu-DHP.<sup>30</sup> Il en est de même dans le cas des complexes métalliques fonctionnalisés par une unité photochrome DHP substitué par un bras contenant le groupement pyridinium.



**Figure 63.** Taux de conversion de la réaction de photoconversion de  $\text{Zn}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  (■),  $\text{Co}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  (▲),  $\text{Fe}(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  (●),  $\text{Zn}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  (□),  $\text{Co}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  (△) et  $\text{Fe}(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  (○) mesurés par absorption UV-visible. Les concentrations en  $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  et  $M(\mathbf{8_f})_2^{2+}$  sont déterminées à partir de la bande d'absorption à plus faible énergie. (Concentration totale =  $10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , à 281 K).

Afin d'évaluer l'efficacité de la réaction de photoisomérisation de chacun des complexes préparés, des mesures de rendements quantiques de photoconversion ont été effectuées.

Les rendements quantiques de la réaction de photoisomérisation  $\Phi_{f/o}$  des complexes  $M(\mathbf{9_f})_2^{4+}$  ont été déterminés par actinométrie en utilisant le 2,7-di-t-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) comme composé de référence<sup>21</sup> et dont le rendement quantique de la réaction photochimique est connu  $\Phi_{f/o}(\text{di-t-Bu-DHP}) = 1,4 \cdot 10^{-3}$  (**Tableau 13**).

**Tableau 13.** Rendements quantiques d'isomérisation de la forme fermée à la forme ouverte ( $\Phi_{f/o}$ ) des ligands libres  $\mathbf{8}_f$  et  $\mathbf{9}_f^+$  et des complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ) en solution d'acétonitrile.

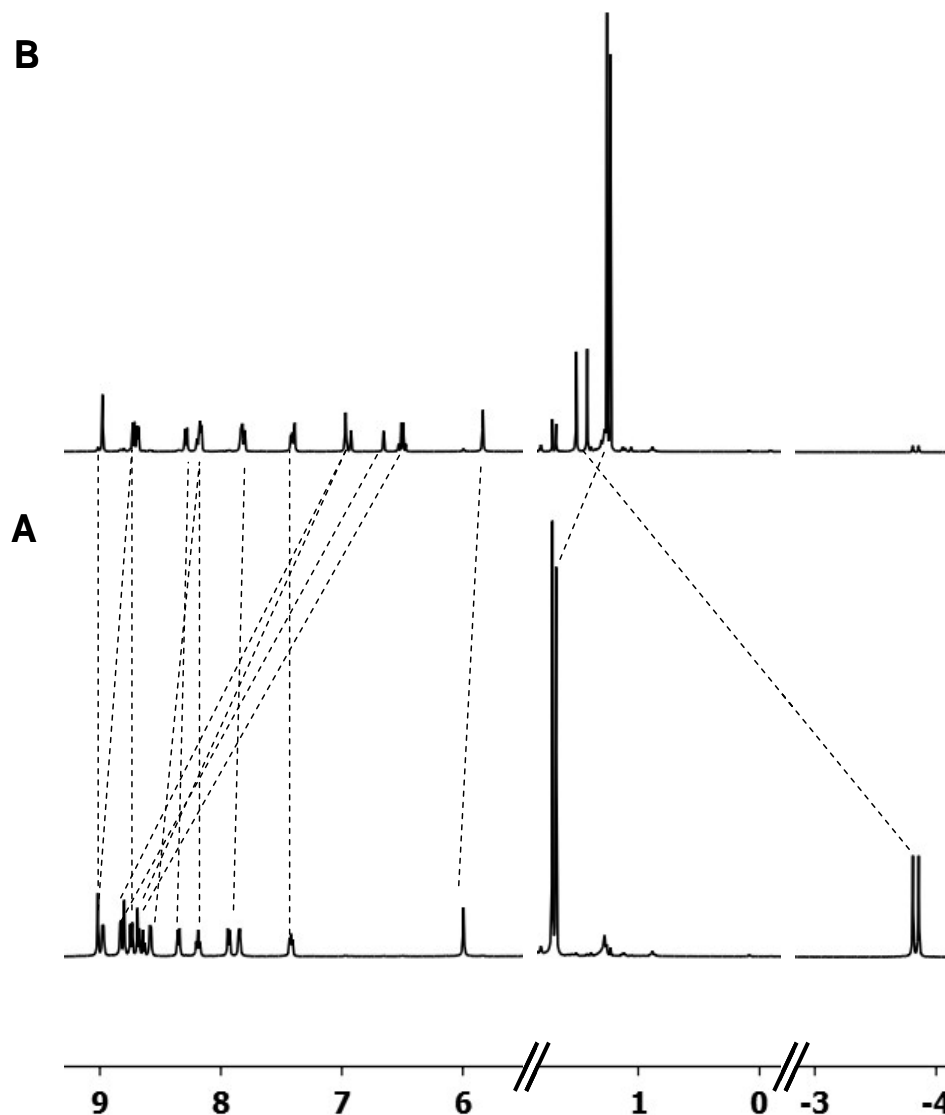
Composés	$\Phi_{f/o} / 10^{-3}$
di-t-Bu-DHP	1,4 <sup>28</sup>
$\mathbf{8}_f$	1,6 <sup>21</sup>
$\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	–
$\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	–
$\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$	–
$\mathbf{9}_f^+$	30
$\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	4,6
$\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	5,7
$\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$	16

En comparant les rendements quantiques des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  à celui du ligand libre  $\mathbf{9}_f^+$ , on observe que la complexation des unités terpyridine par un cation métallique a pour effet de diminuer considérablement le rendement quantique d'ouverture du noyau DHP. Ceci a été observé précédemment avec des complexes analogues de ruthénium.<sup>20</sup> En effet, le rendement quantique d'ouverture du complexe  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  est divisé par un facteur de 2 par rapport au ligand libre non complexé  $\mathbf{9}_f^+$ , tandis qu'un facteur 6 est observé pour les complexes de fer et de cobalt. Comme cela a été déjà montré par Abruna<sup>9,10</sup> et Fillaut,<sup>33</sup> la vitesse de la réaction de photoisomérisation est fortement liée à la présence d'un état triplet propre au centre métallique (MLCT ou transition d-d). La bande MLCT dans le cas du complexe de fer ou la bande de transition d-d pour le complexe cobalt peut désactiver en raison d'un croisement inter-système l'état excité singulet  $S_1$  de l'unité photochrome, impliqué dans le processus de photoisomérisation.

En conclusion, la réaction de photoconversion est totale dans le cas des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  alors qu'avec  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ , cette réaction est inhibée par le centre métallique complexé de  $\text{Fe}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ . Un faible taux d'ouverture est cependant observé pour le complexe  $\text{Zn}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  suite à une irradiation prolongée.

## 2.4.2. Etude par spectroscopie de RMN $^1\text{H}$ de la réaction de photoouverture des complexes $\text{M}(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ et $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$

La conversion entre les formes DHP et CPD des complexes métalliques diamagnétiques  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  en enregistrant des spectres au cours de l'irradiation (**Figure 64**).



**Figure 64.** Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, 25°C) de  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  avant (A) et après (B) irradiation à  $\lambda > 630$  nm, 30 minutes.

Au cours de cette irradiation, on observe une disparition progressive des pics de résonance caractéristiques de la forme fermée  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  en faveur d'une nouvelle série de signaux attribués au complexe correspondant sous sa forme CPD ( $\text{M}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ ). Comme attendu, dans la structure fermée du complexe  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ , les protons des groupements méthyles internes sont très blindés et apparaissent dans la zone de déplacements négatifs sous forme de deux singlets intégrant chacun pour six protons (-3,84 et -3,79 ppm pour  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  en milieu

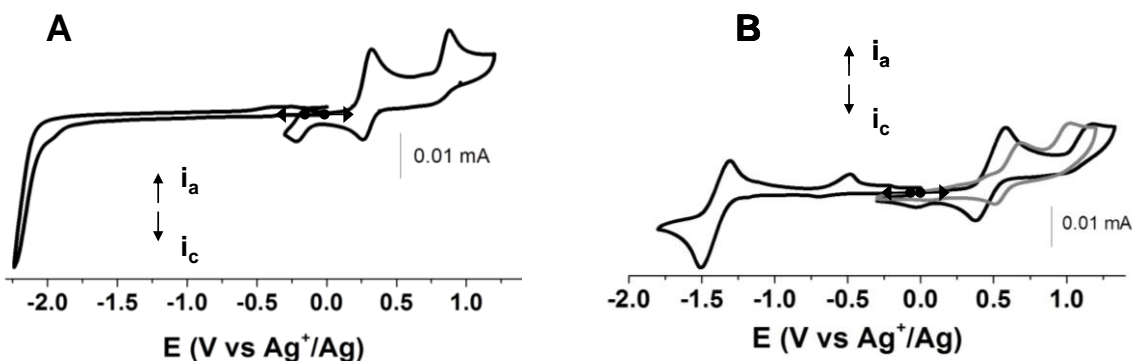
CD<sub>3</sub>CN). Pour la forme ouverte, les protons de ces groupes méthyles résonnent dans la zone positive de déplacements chimiques (1,43 et 1,52 ppm). Ils sont environnés d'une plus faible densité électronique suite à la rupture de la liaison carbone-carbone centrale par voie photochimique.

Après 30 minutes d'irradiation à  $\lambda > 630$  nm, les pics de résonance attribués à la forme fermée des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  disparaissent complètement. L'isomérisation des complexes  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  en  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  est donc considérée totale.

Parmi les complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ , seul le complexe  $Zn(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  s'isomérisé, avec un taux de conversion limité de 10% après une heure d'irradiation continue à  $\lambda > 430$  nm. Ce taux est mesuré par intégration des pics de résonance caractéristiques des deux formes. Aucune isomérisation du complexe  $Fe(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  n'est détectée même après 5 heures d'irradiation sous atmosphère inerte. Nous confirmons donc la faible aptitude des complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  à subir une photoisomérisation<sup>31,32</sup> au contraire des complexes à base de  $\mathbf{9}_f^+$ .

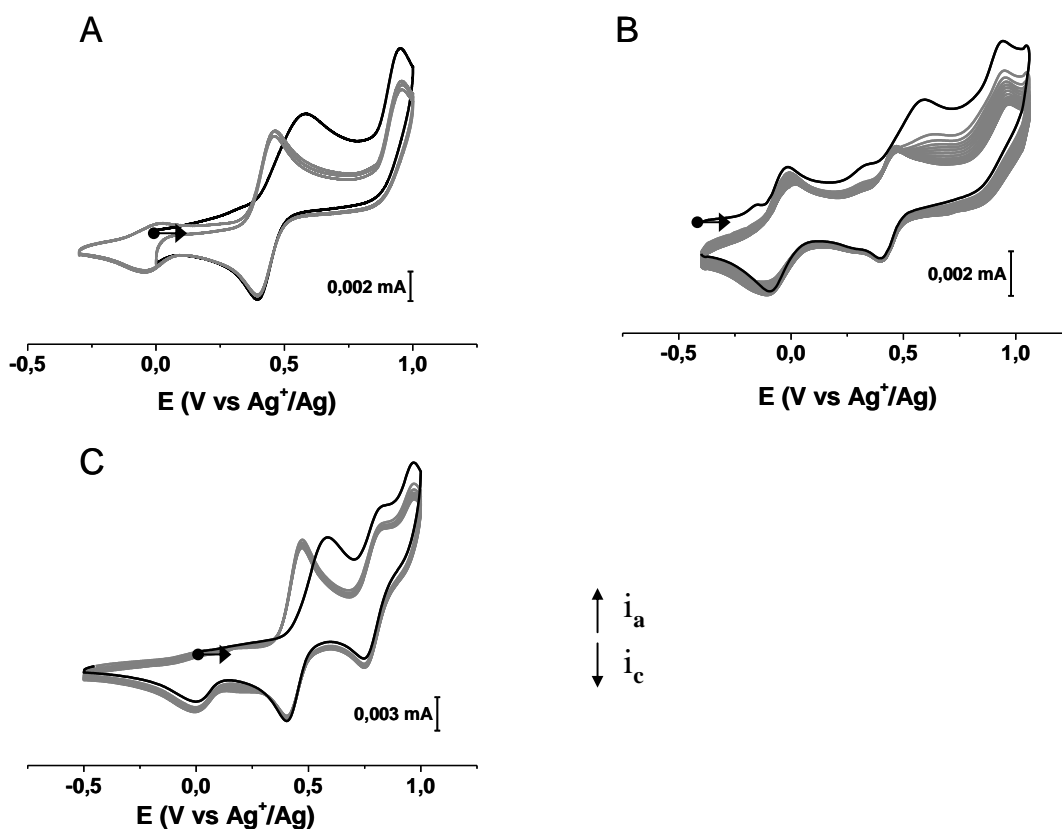
### **2.4.3. Etude électrochimique de la réaction de photoouverture des ligands $\mathbf{8}_f$ , $\mathbf{9}_f^+$ et des complexes $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$ , $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$**

Après irradiation dans le visible d'une solution électrolytique du ligand  $\mathbf{9}_f^+$ , les vagues de voltammétrie cyclique, caractéristiques du noyau DHP, observées à  $E_{1/2} = + 0,47$  V et  $E_{pa} = + 1,17$  V disparaissent au profit de deux nouvelles vagues monoélectroniques : une première réversible correspondant à la première oxydation de la forme CPD du ligand  $\mathbf{9}_f^+$  à  $E_{1/2} = + 0,68$  V et une seconde irréversible à  $E_{pa} = + 0,97$  V illustrant la deuxième oxydation du cœur CPD. Dans le cas du ligand  $\mathbf{8}_f$ , il convient de souligner que, même après irradiation prolongée d'environ 7 heures de la solution, les vagues électrochimiques de la forme fermée restent observables : la photoconversion totale du ligand  $\mathbf{8}_f$  ne peut pas être atteinte dans les conditions expérimentales de l'analyse électrochimique (**Figure 65**).



**Figure 65.** Courbes de voltammétrie de  $8_f$  (A), et  $9_f^+$  (B) avant (noir) et après (gris) irradiation dans le visible (500 W,  $0^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  min); 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M;  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm).

Les voltamogrammes de la forme ouverte des complexes  $\text{M}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$  et  $\text{Zn}$ ) ont été enregistrés après irradiation dans le visible ( $\lambda > 630$  nm) des solutions électrolytiques correspondantes  $\text{M}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M) (**Figure 66**).



**Figure 66.** Voltammogrammes cycliques des solutions des complexes (A)  $\text{Zn}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ , (B)  $\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  et (C)  $\text{Fe}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  obtenues après irradiation dans le visible et sous atmosphère inerte des solutions des complexes initialement sous forme DHP. Ligne noire : premier cycle. Concentration = 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M;  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm).

Après photoisomérisation, les vagues électrochimiques attribuées aux transferts d'électrons centrés sur les unités terpyridine et le centre métallique sont quasiment inchangées. D'une façon générale, seule la réversibilité de la vague de réduction de l'unité pyridinium est affectée en raison d'une diminution de la stabilité du radical électrogénéré. En parallèle, au cours de cette isomérisation, la première vague d'oxydation du centre DHP disparaît et une nouvelle vague irréversible émerge à des potentiels plus élevés. Cette vague est attribuée à la première oxydation monoélectronique du cœur CPD de l'isomère ouvert moins conjugué  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ .

La faible aptitude des complexes métalliques synthétisés avec le ligand **8** à s'ouvrir sous irradiation lumineuse a été encore une fois confirmée par des études électrochimiques. La conversion entre les deux formes DHP et CPD des complexes métalliques à base de  $\mathbf{9}^+$  a pu être observée par voltammétrie cyclique dans la mesure où chacune de ces deux formes possède une réponse électrochimique clairement identifiable.

## 2.5. Réaction retour de la forme CPD à la forme DHP des complexes $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$

La réaction d'isomérisation retour a été étudiée pour les seuls complexes métalliques à base du ligand  $\mathbf{9}^+$ , les complexes  $M(\mathbf{8}_f)_2^{2+}$  ne présentant qu'une faible capacité à s'isomériser sous irradiation lumineuse.

La réaction retour de la forme CPD vers la forme DHP, plus stable thermodynamiquement, a été obtenue par voie photochimique en irradiant avec de la lumière UV ( $\lambda = 254$  nm) la forme CPD du complexe  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ . Cette réaction a également été réalisée par voie thermique (chauffage de la solution) et par voie électrochimique en appliquant des cycles répétés de balayage dans une zone de potentiels bien définie à la solution du complexe sous forme CPD.

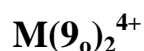
### 2.5.1. Etude de la réaction retour par voie électrochimique des complexes $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$

La capacité des complexes  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  à subir une réaction retour de fermeture de cycle a été testée par voie électrochimique.

Cette réaction retour de la forme CPD à la forme DHP a été réalisée par voltammétrie cyclique, en effectuant un balayage répété entre -0,5 et +1,0 V dans une solution électrolytique de  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (**Figure 66**). La solution du complexe  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  sous sa forme CPD a été préparée par irradiation préalable dans le visible, sous atmosphère inerte, de la solution

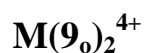
contenant le complexe initialement sous forme DHP. La signature électrochimique de la forme DHP du complexe  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  apparaît progressivement à partir du deuxième cycle de balayage.<sup>30</sup> La régénération de la forme DHP initiale des complexes est donc possible par électrochimie (voir le mécanisme de la réaction retour par voie électrochimique dans le chapitre I).

### 2.5.2. Etude de la réaction retour par voie photochimique des complexes



La photoisomérisation de la forme CPD des complexes  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  vers leur forme DHP  $M(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  peut être opérée par voie optique en irradiant à 254 nm à température ambiante. Les composés ont été étudiés en solution dans l'acétonitrile. Le spectre initial de la forme DHP est restauré intégralement au bout d'environ une minute d'irradiation pour la plupart des composés étudiés. Il s'agit donc d'une conversion retour quantitative. A noter que la réaction retour thermique accompagnant la photoconversion peut être négligée à l'échelle de temps de l'irradiation UV.

### 2.5.3. Etude de la réaction retour par voie thermique des complexes



La stabilité thermique des complexes  $M(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  a été étudiée en suivant l'évolution au cours du temps des spectres UV-visible des solutions contenant ces molécules à une température donnée. Les solutions de complexe, initialement sous forme fermée, sont préalablement irradiées dans le visible jusqu'à atteindre le taux maximal de conversion en forme ouverte. Elles sont alors thermostatées à la température désirée puis laissées à l'obscurité. Un spectre UV-visible est enregistré périodiquement. Pour tous les composés, on observe systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome signant la restauration du composé initial par relaxation thermique. En fin de processus, lorsque l'on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible, le spectre de départ est retrouvé quantitativement. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation associées à la conversion de la forme CPD à la forme DHP ainsi que les temps de demi-vie des formes ouvertes CPD ont été calculés pour les ligands  $\mathbf{9}_o^+$  et les complexes correspondants en supposant qu'il s'agit d'une cinétique du premier ordre (voir équations dans le chapitre III). Le **Tableau 14** regroupe l'ensemble des données.

**Tableau 14.** Constantes de vitesse ( $k$ ), temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ), et énergies d'activation ( $E_a$ ) caractéristiques du retour de la forme CPD à la forme DHP des complexes  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  par relaxation thermique.

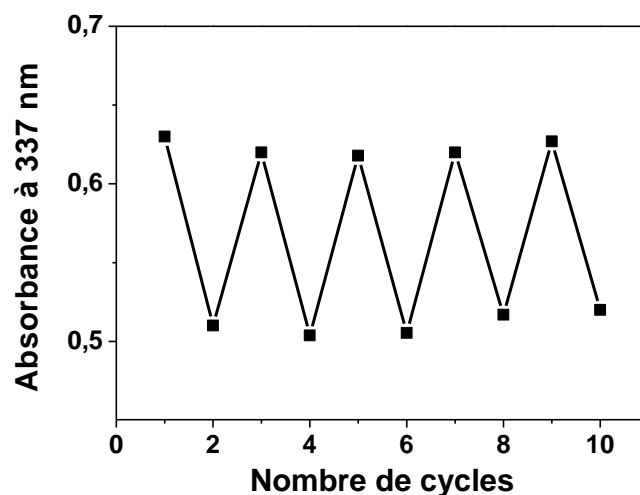
	$T/\text{K}$	$k/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{h}$	$E_a/\text{kcal.mol}^{-1}$
$\mathbf{9}_o^+$	298	$1,11 \pm 0,33$	17,3	$19 \pm 6$
	308	$3,55 \pm 0,03$	5,4	
	318	$20,5 \pm 0,43$	1,0	
$\text{Zn}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$	298	$1,33 \pm 0,33$	14,5	$16 \pm 1$
	308	$7,16 \pm 0,20$	2,7	
	318	$13,2 \pm 0,40$	1,5	
$\text{Fe}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$	298	$2,23 \pm 0,01$	8,9	$17 \pm 1$
	308	$5,73 \pm 0,01$	3,4	
	318	$12,90 \pm 0,30$	1,5	
$\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$	298	$1,71 \pm 0,01$	11,3	$24 \pm 5$
	308	$3,72 \pm 0,03$	5,2	
	318	$18,60 \pm 0,20$	1,0	

Les énergies d'activation mesurées sont proches pour les complexes  $\text{Zn}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  et en accord avec les données de la littérature concernant les dérivés DHP (de l'ordre de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).<sup>10</sup> Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) des formes ouvertes des complexes  $\text{Zn}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  et  $\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  sont également tous du même ordre de grandeur (de 1,5 h à 318 K), proches de la valeur calculée pour le ligand libre  $\mathbf{9}_o^+$ . Ce résultat indique que la nature du métal a peu d'influence sur la stabilité thermique de l'isomère CPD. En revanche, ces valeurs sont assez différentes de celle obtenue avec le composé di-t-Bu-DHP (54 h dans le cyclohexane).<sup>46</sup> Ce dernier sous sa forme CPD est thermiquement plus stable que le composé  $\mathbf{9}_o^+$ . Ceci est probablement dû à la présence du groupement pyridinium électroattracteur qui diminue la densité électronique du cœur photochrome et stabilise ainsi le radical intermédiaire qui conduit à l'espèce fermée.<sup>30</sup>

D'autre part, il est nécessaire de vérifier que ces systèmes ne perdent pas leur aptitude à se convertir entre les formes fermée et ouverte au cours de plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture. Des cycles successifs ont donc été opérés avec le complexe  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ . La **Figure 67** représente l'évolution de l'absorbance d'une solution de  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  au cours de 10 cycles successifs. La conversion de la forme DHP vers la forme CPD a été effectuée par irradiation visible pendant 15 minutes tandis que la réaction retour a été réalisée par chauffage à 318 K pendant 30 minutes. Ce stimulus de nature thermique assure la conversion quantitative de



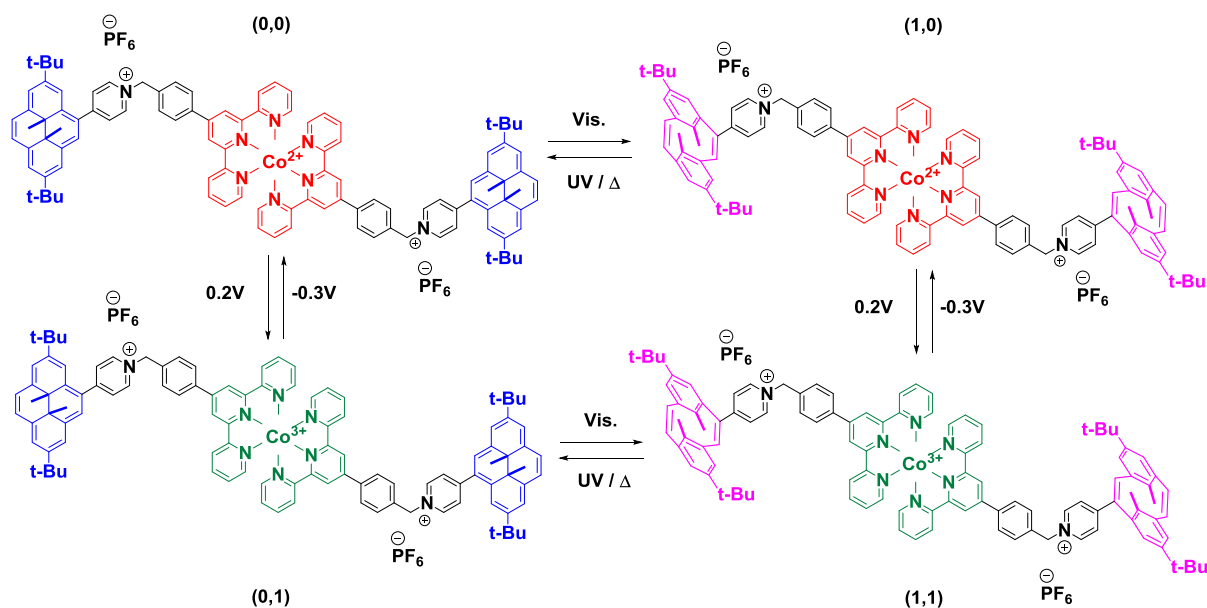
l'isomère ouvert  $\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  à l'isomère fermé  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ , vérifiée par restauration complète du spectre d'absorption initial de  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ . Les deux états du système restent bien distinguables au cours des cycles avec une variation d'absorbance régulière et réversible. Après une dizaine de cycle, nous n'observons pas de dégradation notable, illustrant ainsi la bonne reproductibilité du processus complètement réversible.



**Figure 67.** Réponse optique du système commutable  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}/\text{Co}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  pendant 10 cycles consécutifs d'ouverture et de fermeture dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ouverture: irradiation à  $\lambda > 630$  nm pendant 15 min du complexe  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ , fermeture: chauffage à 318 K pendant 30 minutes).

## 2.6. Complexe de cobalt rédox- et photocommutable se présentant sous quatre états stables

Comme nous l'avons indiqué plus haut, une application possible de ce type de système consiste à les intégrer dans des dispositifs qui reproduisent les fonctions de composants actifs. L'élaboration de switches moléculaires multiadressables<sup>42-44</sup> capables de répondre à plusieurs types de stimuli constitue ainsi un défi dans le domaine de l'électronique moléculaire. L'association au sein d'un même composé d'une unité photochrome<sup>10,11</sup> et d'un complexe métallique rédox actif<sup>31,32</sup> permet d'envisager au moins 4 états distincts théoriquement accessibles en combinant simplement les formes oxydée et réduite du complexe métallique et les deux photoisomères de la sous-unité photochrome. L'interconversion réversible entre les quatre états peut a priori se faire par des stimuli de nature différente, optique, thermique et électrochimique (Schéma 17).<sup>40</sup>



**Schéma 17.** Représentation schématique des quatre états stables possibles du complexe  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  accessibles par application de stimuli optique, thermique et électrochimique.

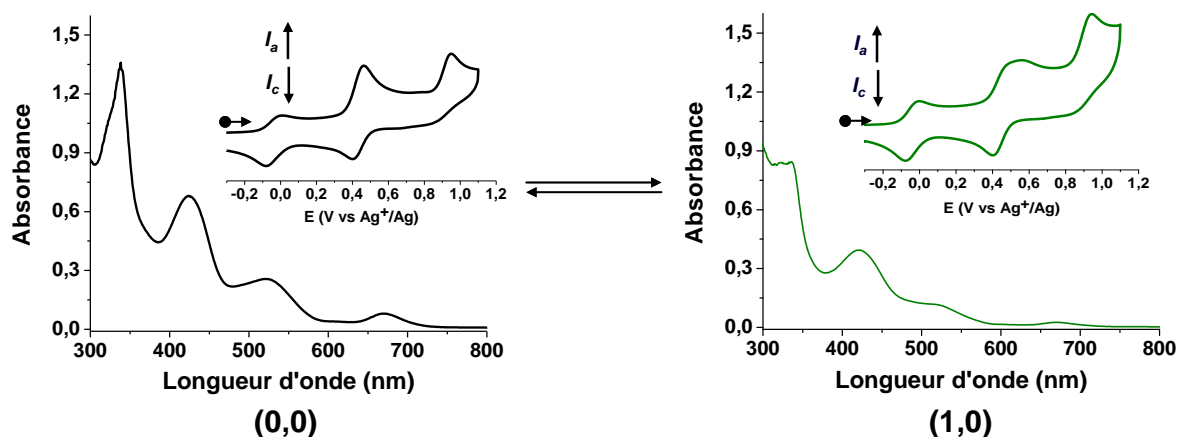
Dans le cas du complexe  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$ , l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  est réalisée à des potentiels plus élevés que celle du cœur photochrome ( $E_{1/2}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,79 \text{ V}$ ) ; une électrolyse permettant de convertir  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  affecterait donc le noyau CPD et s'accompagnerait d'une fermeture du cycle par voie électrochimique, réduisant ainsi le nombre d'états stables possible du système. C'est ainsi que seul le complexe  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  a été retenu pour cette étude car chacun de ses états est identifiable sans aucune ambiguïté à partir des signatures spectroscopiques et électrochimiques qui lui sont propres.

Chaque état stable du complexe peut être décrit suivant deux critères : état du photochrome et état rédox du centre métallique (fermé/ouvert ou  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  respectivement 0/1 ou 0/1). Quatre combinaisons différentes sont alors envisageables et représentent les quatre états stables possibles du système commutable. Ceux-ci sont dénommés: (0,0), (0,1), (1,1) et (1,0) (**Schéma 17**).

Une solution millimolaire du complexe  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  préparée dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$  permet de définir l'état initial du système (état (0,0)).

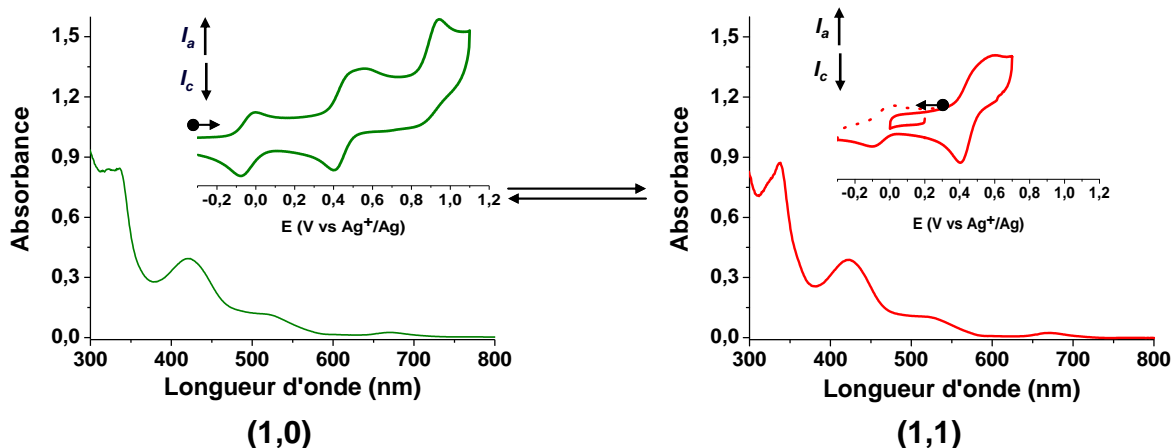
L'irradiation de cette solution à  $\lambda > 630 \text{ nm}$  conduit à l'ouverture totale du cœur DHP pour générer quantitativement le complexe sous sa forme CPD,  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (état (1,0)). Cette photoconversion est caractérisée par spectroscopie UV-visible et par voltammétrie cyclique. On observe progressivement la disparition des bandes UV-visible caractéristiques de la forme DHP vers 337, 424, 527 et 672 nm tandis que le voltammogramme cyclique caractéristique de

$\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  apparaît sous forme d'une vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = + 0,56$  V correspondant à la première oxydation du cœur CPD (**Figure 68**).



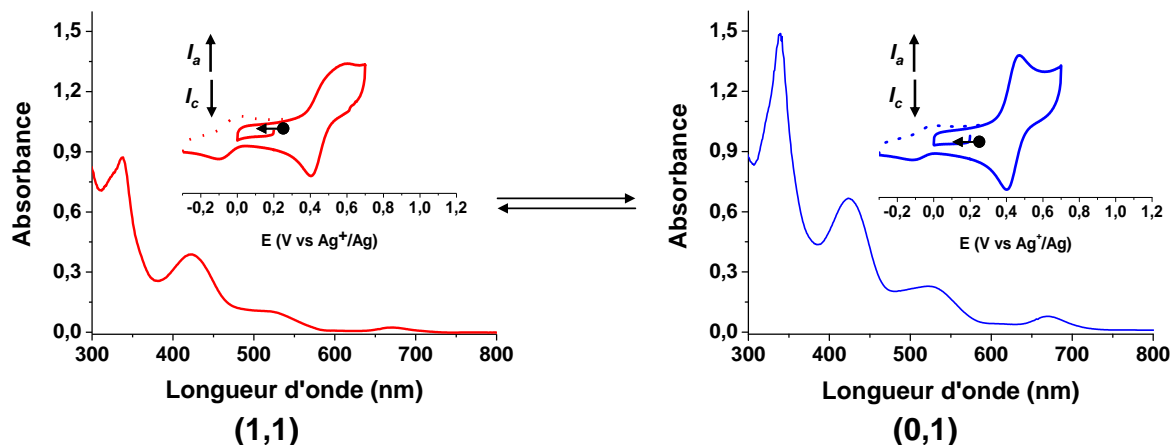
**Figure 68.** Spectres UV-visible et signatures électrochimiques (en insert) des deux états stables:  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (0,0) et  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (1,0), 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M. Spectroscopie UV-visible :  $l = 1$  cm, voltammétrie cyclique:  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm); de (0,0) à (1,0): irradiation à  $\lambda > 630$  nm, 500 W,  $0^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  min.

Une électrolyse exhaustive à un électron par molécule de la solution  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  à  $E_{\text{app}} = 0,2$  V conduit à l'oxydation sélective de l'entité métallique  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^{3+}$  et à la formation du complexe sous son troisième état stable  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$  (état (1,1)). Cette électrolyse est accompagnée de la disparition de la vague d'oxydation du  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^{3+}$  située à  $E_{1/2} = - 0,05$  V. Le spectre UV-visible présente une augmentation en intensité de la bande d'absorption vers 338 nm correspondant à une transition  $\pi\text{-}\pi^*$  caractéristique d'un ligand ttpy coordonné à un cation trivalent comme dans l'entité  $\text{Co}(\text{ttpy})_2^{3+}$ .<sup>27</sup> On observe également au niveau du spectre UV-visible une diminution de l'intensité de la bande de transition d-d située à 530 nm caractéristique de l'unité  $\text{Co}(\text{ttpy})_2^{2+}$  du complexe  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (**Figure 69**). Il est à noter que l'électrolyse à  $+ 0,2$  V n'a aucun effet sur le cœur CPD parce que la réaction de fermeture de cycle par voie électrochimique se fait à des potentiels plus élevés.



**Figure 69.** Spectres UV-visible et signatures électrochimiques (en insert) des deux états stables:  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (1,0) et  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$  (1,1), 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Spectroscopie UV-visible :  $l = 1$  cm, voltammétrie cyclique:  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm); de (1,0) à (1,1) électrolyse à + 0,2 V.

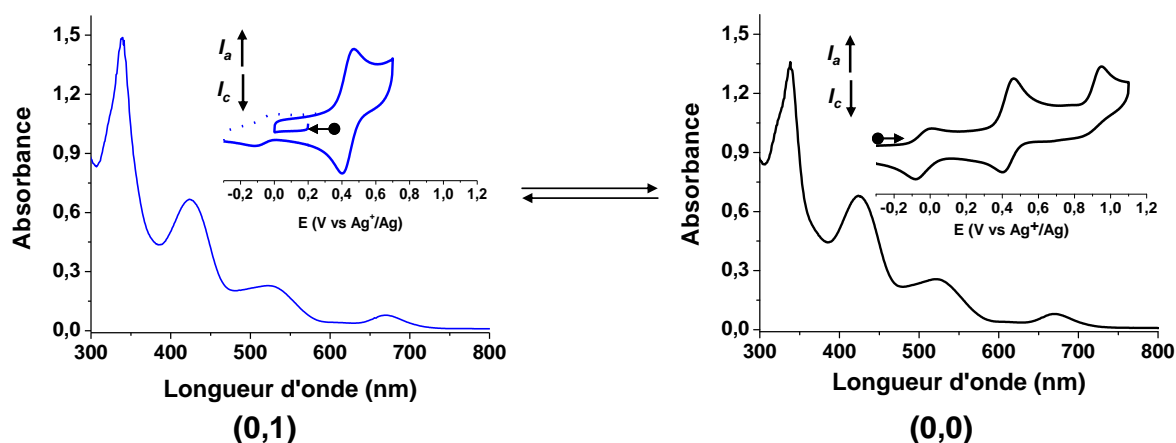
La conversion de la forme CPD ( $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$ ) à la forme DHP ( $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$ ) est effectuée par relaxation thermique à  $45^\circ\text{C}$ . Après 12 heures, le spectre UV-visible de la forme DHP du complexe  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  est restitué quantitativement avec émergence de ses bandes caractéristiques. Le voltammogramme cyclique caractéristique de cet état thermogénéré  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  ne présente toujours pas de pic anodique résiduel attribué à l'oxydation du centre métallique  $\text{Co}^{2+}$  alors que la première vague d'oxydation réversible du cœur DHP est intégralement retrouvée (**Figure 70**).



**Figure 70.** Spectres UV-visible et signatures électrochimiques (en insert) des deux états stables:  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$  (1,1) et  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  (0,1), 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Spectroscopie UV-visible :  $l = 1$  cm, voltammétrie cyclique:  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm); de (1,1) à (0,1) relaxation thermique à  $45^\circ\text{C}$  pour 12 heures.

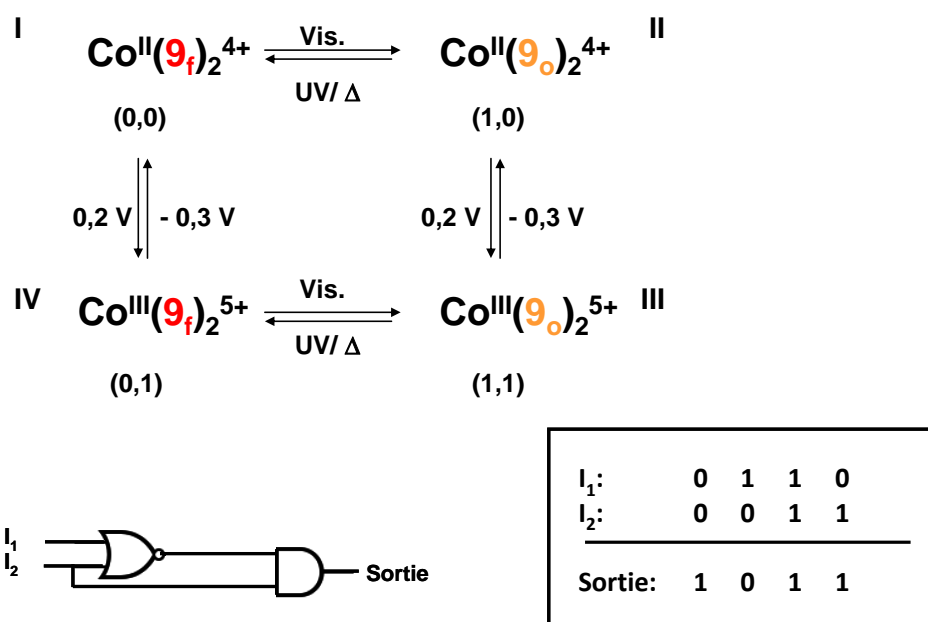
Finalement, la dernière étape permettant de rétablir l'état initial  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (état "0,0") consiste en une électrolyse exhaustive à un électron par molécule à - 0,3 V. Ceci a été confirmé en

comparant les réponses spectroscopique et électrochimique de la solution à l'état initial et final (**Figure 71**).



**Figure 71.** Spectres UV-visible et signatures électrochimiques (en insert) des deux états stables:  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  (0,1) et  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (0,0), 1 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M, spectroscopie UV-visible :  $l = 1$  cm, voltammétrie cyclique:  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm); de (0,1) à (0,0) électrolyse à  $-0,3 \text{ V}$ .

A partir de ce type de système à quatre états stables, nous proposons la conception d'un circuit logique à deux portes NOR et AND<sup>47,48</sup> basé sur deux entrées "physicochimiques"; l'irradiation et l'électrolyse. L'interconversion entre la forme fermée (état "0") et la forme ouverte (état "1") du complexe photochrome élaboré se fait par irradiation dans le visible. Ce stimulus de nature optique constitue l'entrée  $I_1$  du circuit logique. L'entrée  $I_2$  basée sur un stimulus électrochimique, l'électrolyse, contrôle l'état rédox du centre métallique et assure le passage de l'état d'oxydation  $\text{Co}^{2+}$  (état "0") vers  $\text{Co}^{3+}$  (état "1") et inversement (**Figure 72**).



**Figure 72.** Les quatre états stables:  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (0,0),  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_o)_2^{4+}$  (1,0),  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$  (1,1) et  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  (0,1). Le passage de (0,0) à (1,0) se fait par irradiation sous atmosphère inerte à  $\lambda > 630 \text{ nm}$ , 500 W,  $0^\circ\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ; de (1,0) à (1,1) électrolyse à + 0,2 V; de (1,1) à (0,1) relaxation thermique à  $45^\circ\text{C}$  pour 12 heures; de (0,1) à (0,0) électrolyse à - 0,3 V. Ci-dessous: circuit logique comportant deux portes NOR et AND; Entrée  $I_1$ : irradiation ("1": cycle ouvert et "0": cycle fermé); Entrée  $I_2$ : électrolyse ("0": état  $\text{Co}^{2+}$  et "1": état  $\text{Co}^{3+}$ ); Sortie: rapport d'absorbance à 337 et 311 nm ("0": ratio  $< 1,1$ ; "1": ratio  $> 1,1$ ).

La sortie du circuit logique, permettant la lecture de l'état du système, est déterminée par le rapport des absorbances à 337 et 311 nm,  $A_{337}/A_{311}$ . Si ce rapport est supérieur à 1,1, la sortie est évaluée à "1" sinon, elle est évaluée à "0". En effet, les quatre états distincts dérivés du complexe  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  présentent une bande d'absorption vers 330 nm avec des absorbances variables en fonction de l'état du système. L'intensité de cette bande dépend de l'état redox du complexe métallique et de l'état de l'unité photochrome (fermé ou ouvert). Par exemple, dans le cas du spectre UV-visible de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_f)_2^{5+}$  (0,1), la bande vers 330 nm est plus intense comparée à celle de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{9}_o)_2^{5+}$  (1,1) ou  $\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (0,0) respectivement, en raison de la transition  $S_0$ - $S_4$  impliquant le noyau DHP ou de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de l'unité ttpy à un cation trivalent dans l'entité  $\text{Co}(\text{ttpy})_2^{3+}$ . L'augmentation en intensité de cette bande est alors liée soit à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  de l'unité coordinante ttpy au cation trivalent  $\text{Co}^{3+}$  soit à la transition  $S_0$ - $S_4$  impliquant le noyau DHP photochrome.

La combinaison des états logiques définis de la sortie avec les états logiques des deux entrées  $I_1$  et  $I_2$  permet de construire la table de vérité caractéristique du circuit logique à quatre états stables présentant deux portes d'entrée NOR et AND basé sur deux entrées de nature

«physicochimiques» différentes, optique et électrochimique, et une sortie définie suivant les propriétés spectroscopiques de l'état du système. Ce circuit est représenté dans la **Figure 72**.

### 3. Conclusion

Deux ligands monotopiques, **8** et **9**<sup>+</sup>, sont présentés dans ce chapitre. Ils associent de manière covalente une unité coordinante de type terpyridine et le motif photochrome diméthylidihydropyrène (DHP). Les deux ligands diffèrent par la nature du bras reliant l'unité photochrome au groupement terpyridine qui est soit conjugué soit du type benzyl-pyridinium. Les complexes métalliques de cobalt(II), fer(II) et zinc(II) basés sur ces deux ligands ont été préparés puis caractérisés par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. Le processus de photoisomérisation de la forme DHP à la forme CPD des différents complexes synthétisés a été également évalué.

L'efficacité du processus de commutation dépend fortement de la nature du bras espaceur. En effet, les complexes formés à partir du ligand **8** ne présentent aucune propriété de photochromisme exploitable, certainement en raison de la présence du lien phényle au niveau du ligand qui augmente par délocalisation la stabilité du système  $\pi$ . Une inhibition de l'absorption lumineuse par le centre métallique n'est également pas à exclure. En revanche, les complexes métalliques à pont benzyl-pyridinium sont susceptibles de subir, sous irradiation dans le visible, une ouverture du noyau DHP avec des cinétiques améliorées. Ceci est dû d'une part à la perte de conjugaison au niveau du bras espaceur, empêchant ainsi la communication entre le centre photochrome et le complexe métallique et d'autre part à l'affaiblissement de la liaison centrale du photochrome par le lien électroattracteur pyridinium, ce qui facilite le passage vers la forme ouverte CPD.

Dans le cas du complexe de cobalt  $\text{Co}(\mathbf{9})_2^{4+}$ , l'association d'une unité photochrome ayant deux formes photocommutables et du centre métallique pouvant se présenter sous deux états rédox adressables par voie électrochimique permet de concevoir un système quadristable rédox- et photocommutable à partir duquel un circuit logique à deux portes NOR et AND est construit.

### 4. Références bibliographiques du chapitre IV

- 1 M.Döbbelin, A. Ciesielski, S. Haar, S. Osella, M. Bruna, A. Minoia, L. Grisanti, T. M. osciatti, F. Richar, E.A. Prasetyanto, L. DeCola, V. Palermo, R. Mazzaro, V. Morandi, R. Lazzaroni, A.C. Ferrari, D. Beljonne, P. Samorì, *Nat. Comm.*, **2016**, 7,1.
- 2 J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 151.
- 3 X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 6042.
- 4 R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4378.
- 5 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem.*, **2008**, 9, 202.

- 6 C. Simao, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, V. Lloveras, J. M. Artes, P. Gorostiza, J. Veciana, C. Rovira, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 359.
- 7 M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685.
- 8 M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, D. C. Ralph, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 2014.
- 9 Z. Liu, A. A. Yasseri, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *Science* **2003**, 302, 1543.
- 10 Y.-W. Zhong, N. Vila, J. C. Henderson, S. Flores-Torres and H. D. Abruña, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10470.
- 11 Y.-W. Zhong, N. Vila, J. C. Henderson and H. D. Abruña, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 991.
- 12 R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 11, 2695.
- 13 M. A. L. Sheepwash, T. R. Ward, Y. Wang, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, C. Bohne, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 104.
- 14 K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. V. Williams, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4040.
- 15 H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1468.
- 16 Y. Liu, C. Lagrost, K. Costuas, N. Tchouar, H. L. Bozec, S. Rigaut, *Chem. Commun.*, **2008**, 46, 6117.
- 17 T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, N. Tamai, H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6306.
- 18 S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.*, **2008**, 25, 3260.
- 19 V. Goral, M.I. Nelen, A.V. Eliseev, and J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2001**, 98, 1347.
- 20 E. C. Constable, C.E. Housecroft, T. Kulke, C. Lazzarini, E.R. Schofield and Y. Zimmermann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 19, 2864.
- 21 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581.
- 22 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 23 A. Gasnier, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, P. Terech, *Macromolecular Symposia*, **2011**, 304, 87.
- 24 A. Gasnier, J.-M. Barbe, C. Bucher, C. Duboc, J.C. Moutet, E. Saint-Aman, P. Terech, G. Royal, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2592.
- 25 K. Y. Lee, and J. K. Kochi, *J. of the Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1992**, 1011.
- 26 N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takashima and K. Tsukahara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 13, 1911.
- 27 J. Lombard, R. Boulaouche, D.-A. Jose, J. Chauvin, M.-N. Collomb and A. Deronzier, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 1, 234.
- 28 C. Li, A. Mishchenko, I. Pobelov, and T. Wandlowski, *Chimia*, **2010**, 64, 383–390.
- 29 M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4497.
- 30 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli and G. Royal, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 31 E. C. Harvey, J. Areephong, A. A. Cafolla, C. Long, W. R. Browne, B. L. Feringa and M. T. Pryce, *Organometallics*, **2014**, 33, 3309.
- 32 E. C. Harvey, J. Areephong, A. A. Cafolla, C. Long, W. R. Browne, B. L. Feringa and M. T. Pryce, *Organometallics*, **2014**, 33, 447.
- 33 J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis and B. L. Feringa, *Chem. Comm.*, **2006**, 37, 3930.
- 34 E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 246.
- 35 R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 622.



- 36 U.-S. Schubert, A. Winter and G.-R. Newkome, Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2011**.
- 37 S. Muratsugu and H. Nishihara, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 6114.
- 38 K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 2697.
- 39 A. Amar, P. Savel, H. Akdas-Kilig, C. Katan, H. Meghezzi, A. Boucekkine, J.-P. Malval and J.-L. Fillaut, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 8262.
- 40 A. Bakkar, S. Cobo, F. Lafolet, D. Roldan, E. Saint-Aman and G. Royal, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 1139.
- 41 K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. V. Williams and R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4040.
- 42 X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu and J. Xu, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3376.
- 43 A. Deak, C. Jobbagy, G. Marsi, M. Molnar, Z. Szakacs and P. Baranyai, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 11495.
- 44 B. Xu, Z. Chi, X. Zhang, H. Li, C. Chen, S. Liu, Y. Zhang and J. Xu, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11080.
- 45 S. Cobo, F. Lafolet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi and G. Royal, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13886.
- 46 H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, B. H. Bakker, R. H. Mitchell and M. Tashiro, *Liebigs Ann. Recl.*, **1997**, 5, 873.
- 47 B. L. Feringa, *Molecular Switches*, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, **2001**.
- 48 J. Andréasson, G. Kodis, Y. Terazono, P. A. Liddell, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15926.

**Chapitre V: Elaboration de polymères de  
coordination solubles et de films minces  
commutables intégrant le motif  
diméthylidihydropyrène**

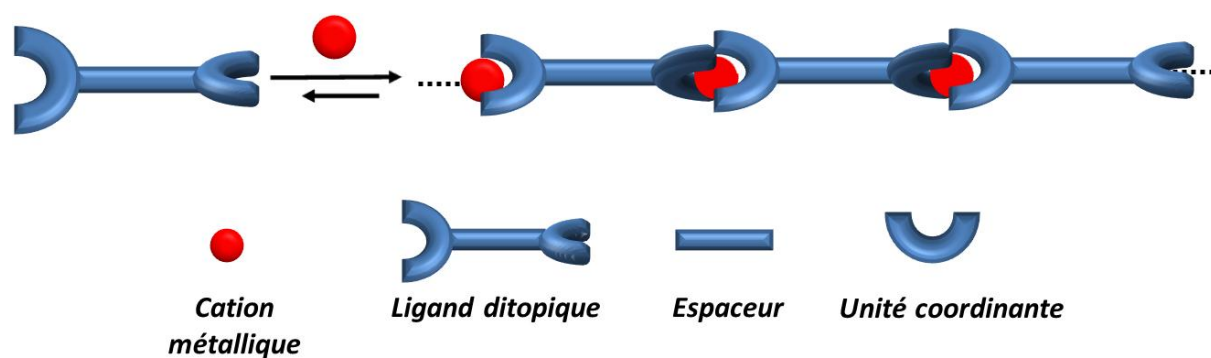
## 1. Introduction

Parmi les matériaux moléculaires, les polymères organiques classiques constitués principalement de longues chaînes moléculaires sont largement utilisés dans les technologies actuelles du fait de leurs propriétés mécaniques, thermiques ou encore électroniques. Ces polymères sont assemblés par des liaisons covalentes irréversibles, conduisant en général à des matériaux dont les propriétés sont supposées peu sensibles aux contraintes extérieures physiques et chimiques. À l'opposé, les matériaux supramoléculaires,<sup>1-3</sup> dynamiques par nature, sont définis comme des matériaux dont les composants sont assemblés par des liaisons réversibles non covalentes. Ce type d'interactions laisse envisager le développement de matériaux supramoléculaires commutables dits intelligents, réactifs vis-à-vis des contraintes extérieures.

Il existe une large palette d'interactions non covalentes, telles que les liaisons hydrogène multiples,<sup>4-6</sup> les interactions hydrophobes,<sup>7,8</sup> les interactions  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ -stacking)<sup>9,10</sup> ou encore la coordination métal-ligand,<sup>11</sup> qui peuvent être utilisées pour associer des briques élémentaires et permettre la construction de polymères supramoléculaires. Par ailleurs, la nature des interactions non covalentes et le choix des briques élémentaires utilisées dans l'élaboration du matériau déterminent la réactivité de ces matériaux vis-à-vis de leur milieu environnant.

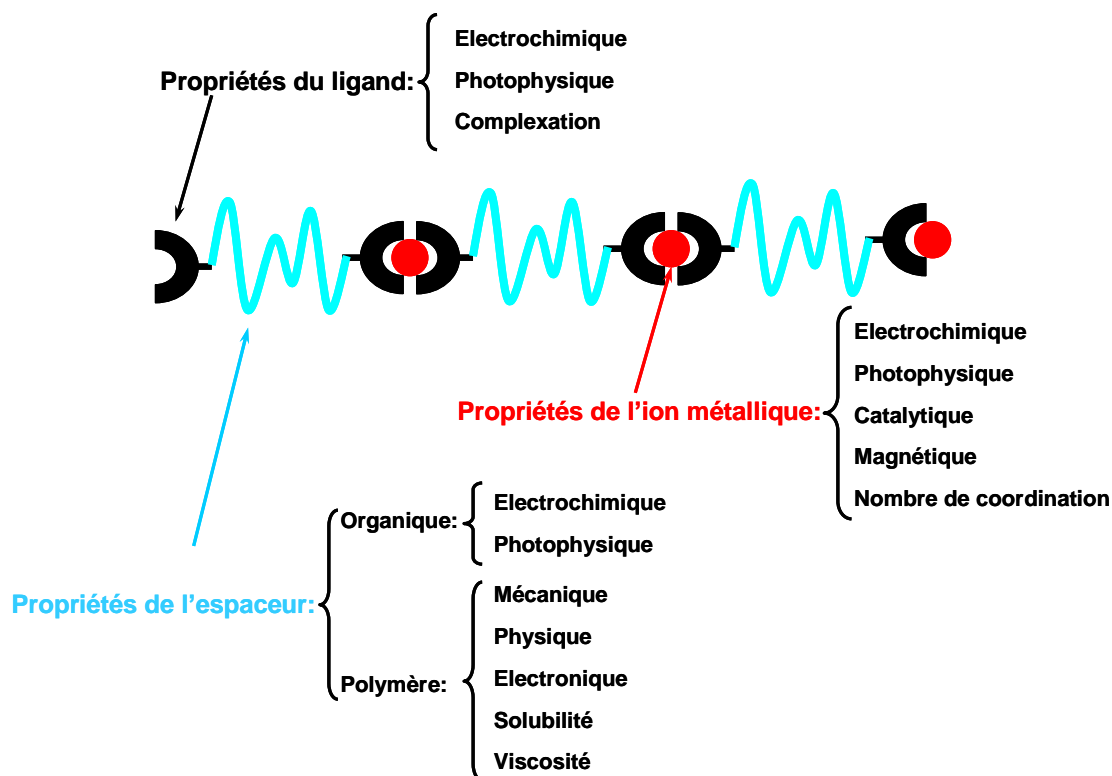
Les liaisons de coordination directionnelles et suffisamment résistantes ont été utilisées pour l'élaboration de structures multidimensionnelles de coordination ou organométalliques (MOF), de matériaux de coordination supramoléculaires et d'autres clusters.<sup>12-15</sup>

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination solubles.<sup>16-18</sup> Ces systèmes macromoléculaires (**Figure 73**) sont formés par auto-assemblage en mélangeant stoechiométriquement un cation métallique et un ligand au minimum ditopique, présentant deux sites complexants séparés par un espaceur.



**Figure 73.** Formation d'un polymère de coordination unidimensionnel.

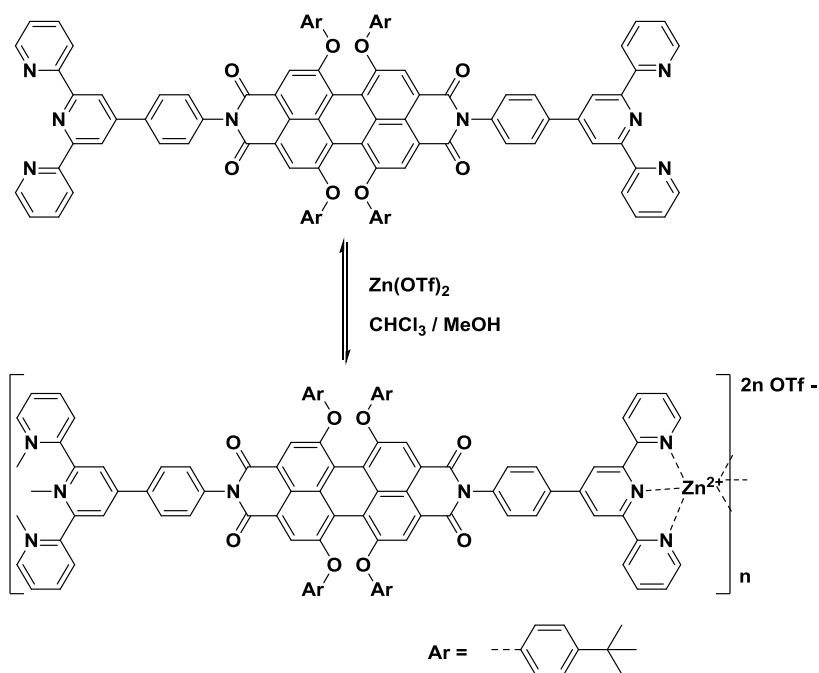
À la différence des polymères organiques classiques dont la cohérence est assurée par des liaisons covalentes, ces systèmes reposent sur un ensemble de liaisons de coordination. Ce type de matériau peut donc présenter des propriétés propres aux polymères (viscosité par exemple) tandis que la présence d'ions métalliques dans la structure apporte des propriétés physicochimiques supplémentaires et notamment une activité rédox et optique (**Schéma 18**).



**Schéma 18.** Représentation schématique des propriétés des métallopolymères supramoléculaires.

Ces macromolécules vont former des structures dont la taille maximale va dépendre notamment de la concentration en espèces réactives (ions métalliques et ligands), de leur stœchiométrie relative, de la nature et de l'état rédox des ions métalliques mis en jeu et de la constante d'association métal-ligand dans le polymère de coordination.<sup>19,20</sup> Il est important de noter que les liaisons métal-ligand peuvent être labiles et réversibles, ce qui confère un caractère dynamique au matériau final. Ce caractère dynamique a été mis à profit pour concevoir des systèmes doués de propriétés d'autoréparation<sup>21</sup> et des matériaux photoactifs et mécanosensibles.<sup>22</sup>

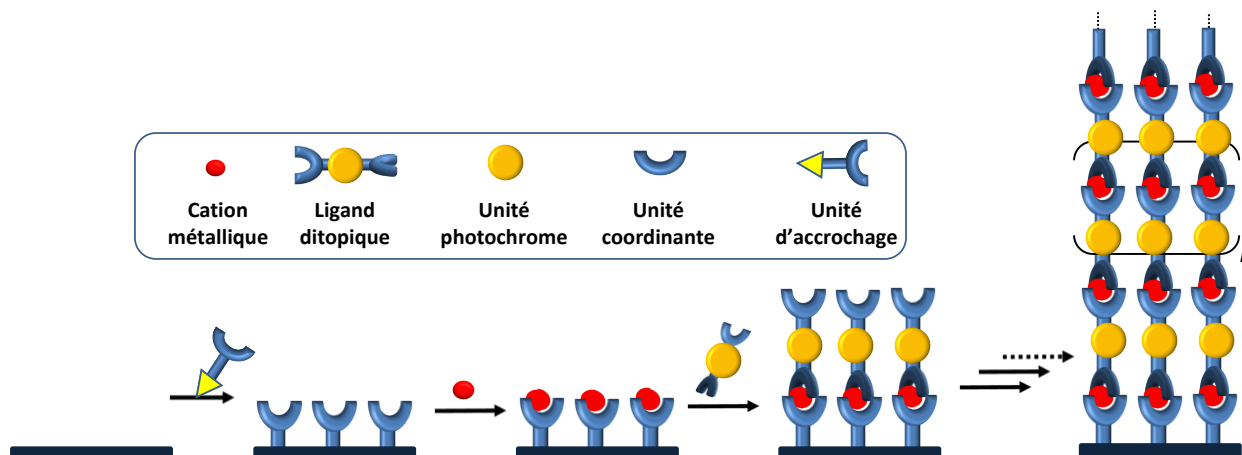
A titre d'exemple, le groupe de Würthner<sup>23</sup> a préparé des polymères de coordination à base de pérylène bisimide fonctionnalisé par des groupements terpyridine (**Figure 74**). Ce ligand présente intrinsèquement des propriétés de fluorescence ainsi qu'une structure linéaire et rigide.



**Figure 74.** Polymère de coordination impliquant un motif zinc-bisterpyridine et un espaceur fluorescent linéaire et rigide de type pérylène bisimide (figure reproduite de la réf. 23).

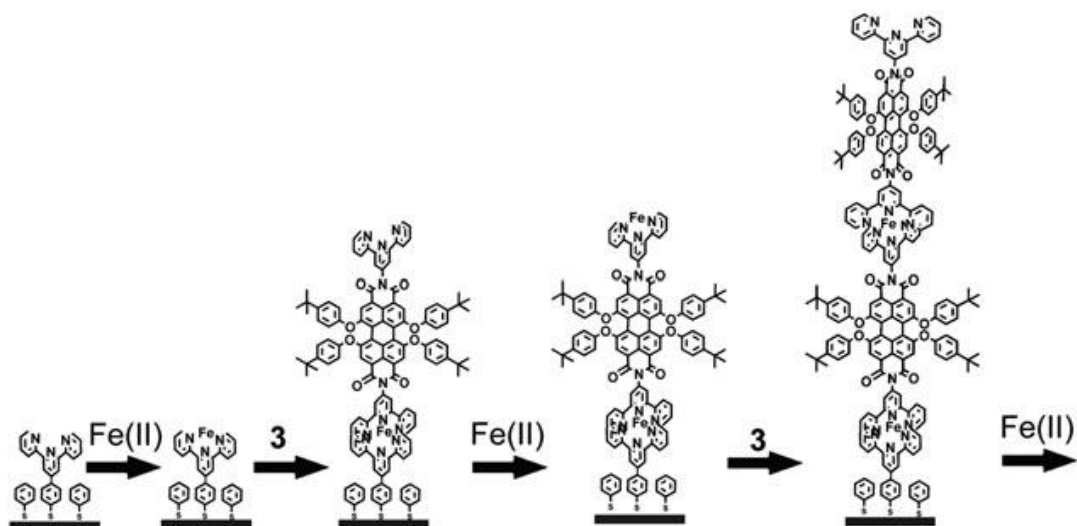
Dans ce contexte, et en poursuivant l'étude que nous avons exposée au chapitre IV, relative aux complexes de coordination, nous nous sommes proposés d'élaborer des polymères de coordination solubles et commutables en introduisant un groupement espaceur portant en lui-même des propriétés spécifiques de commutation. Plus spécifiquement, la structure photochrome DHP a été intégrée au sein même de la chaîne polymère afin de rendre le matériau photocommutable. Le monomère visé est donc constitué de l'unité photochrome (DHP) connectée à deux groupements terpyridine dont l'association avec un cation métallique ( $M^{2+}$ ) par des liaisons de coordination permet la formation du polymère. Ce dernier peut être décrit comme un enchainement d'unités  $[\text{DHP-bras espaceur-M}(\text{tpy})_2^{2+}]$ . Les propriétés de photocommutation de ces métallopolymères originaux ont été d'abord évaluées en solution. Afin de pouvoir mettre en œuvre ces polymères dans des dispositifs ou des matériaux fonctionnels, l'étape suivante consiste à les "hétérogénéiser", en considérant leur immobilisation sur surface. Une façon d'y parvenir emprunte la voie du dépôt couche par couche ("layer by layer") (**Schéma 19**), méthode qui permet d'obtenir des films minces ordonnés et de composition contrôlée. Cette technique requiert la formation d'une première couche d'accrochage à partir de laquelle le polymère va être construit pas à pas. Cette première couche, plateforme de départ pour la croissance de la chaîne polymère, est constituée à partir d'un composé qui associe le groupement coordinant, une terpyridine, et un groupement d'accrochage adapté à la surface à fonctionnaliser. La croissance ultérieure est

réalisée par simple trempage alterné dans des solutions des ligands ditopiques et des ions métalliques. Les propriétés de commutation de ces métallopolymères une fois élaborés sur surface peuvent alors être testées.



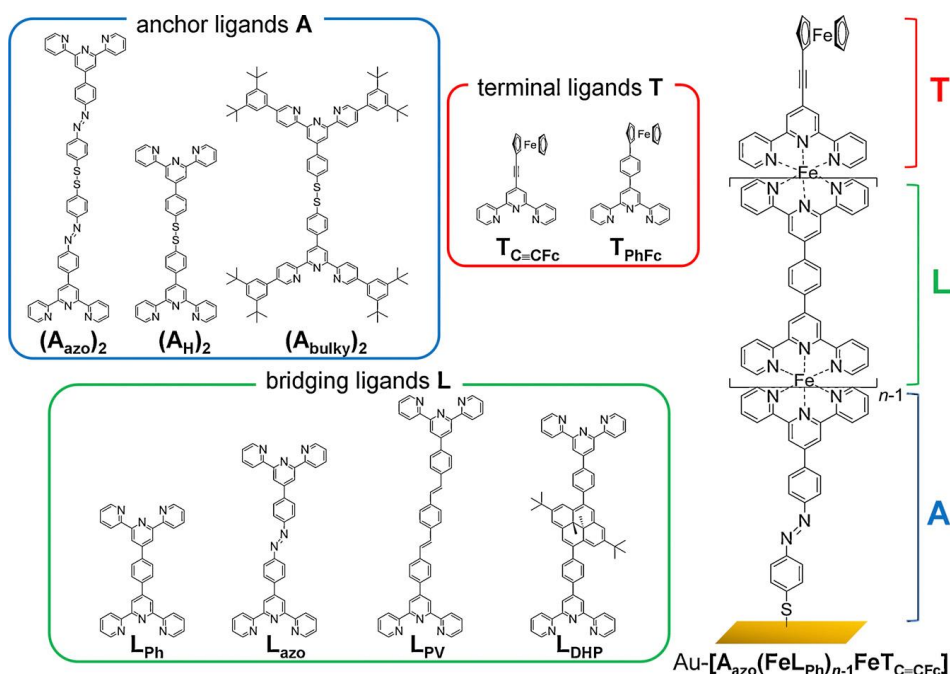
**Schéma 19.** Elaboration de couches minces de polymères de coordination par la technique couche par couche.

Ces dernières années, une attention particulière est portée sur cette méthode de dépôt couche par couche pour des applications en électronique.<sup>24,25</sup> Généralement, ces assemblages sont utilisés pour la conception de films conducteurs ou conducteurs commutables. Le transfert d'électrons représente la stratégie la plus étudiée pour contrôler les propriétés des polymères de coordination immobilisés sur la surface. Licciardello et coll. ont préparé des films moléculaires conducteurs de 40 nm de longueur en utilisant une entité organique rigide de 1,4-di(2,2',6',2''-terpyridine-4'-yl)benzène (TPT) comme brique élémentaire.<sup>24</sup> Le même groupe associé à Würthner a également élaboré des films conducteurs associant un chromophore de type pérylène bisimide fonctionnalisé par des unités terpyridine (**Schéma 20**).<sup>25</sup>



**Schéma 20.** Représentation schématique du processus d'élaboration de films minces associant une unité chromophore de type pérylène bisimide substitué par deux entités terpyridine (figure reproduite de la réf. 25).

Nishihara et coll.<sup>26-28</sup> ont étudié la capacité de transfert d'électrons à longue distance à travers des polymères de coordination déposés sur une électrode d'Au par la technique couche par couche et incorporant des entités photochromes (azobenzène et diméthylidihydropyrène). Ces unités conjuguées agissent en tant que composants conducteurs et aucun effet significatif de la photocommutation n'a été mis en évidence.



**Figure 75.** Représentation des films de métallopolymères déposés sur Au (figure reproduite de la réf. 28).

## 2. Polymères de coordination élaborés en solution

Après avoir caractérisé les composés monomères dans le chapitre IV, nous avons abordé l'étude de polymères de coordination potentiellement photocommutables en considérant le ligand photochrome ditopique  $13_f(\text{BF}_4)_2$  (Schéma 21), dérivé de  $9_f^+$ , dans lequel le noyau DHP est lié à deux motifs terpyridine par un lien de type pyridinium. Le choix de ce ligand a été guidé par les résultats exposés précédemment (chapitre IV) confirmant une meilleure efficacité de la réaction de photoconversion pour un dérivé DHP substitué par des groupements pyridinium électroattracteurs.<sup>31</sup>

### 2.1. Synthèse du ligand ditopique $13_f(\text{BF}_4)_2$

La structure du ligand ditopique synthétisé repose sur l'association de 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-t-Bu-DHP) et de deux unités complexantes de type terpyridine (tpy) liés par un lien benzyl-pyridinium. La stratégie de synthèse mise en œuvre est représentée sur le Schéma 21.

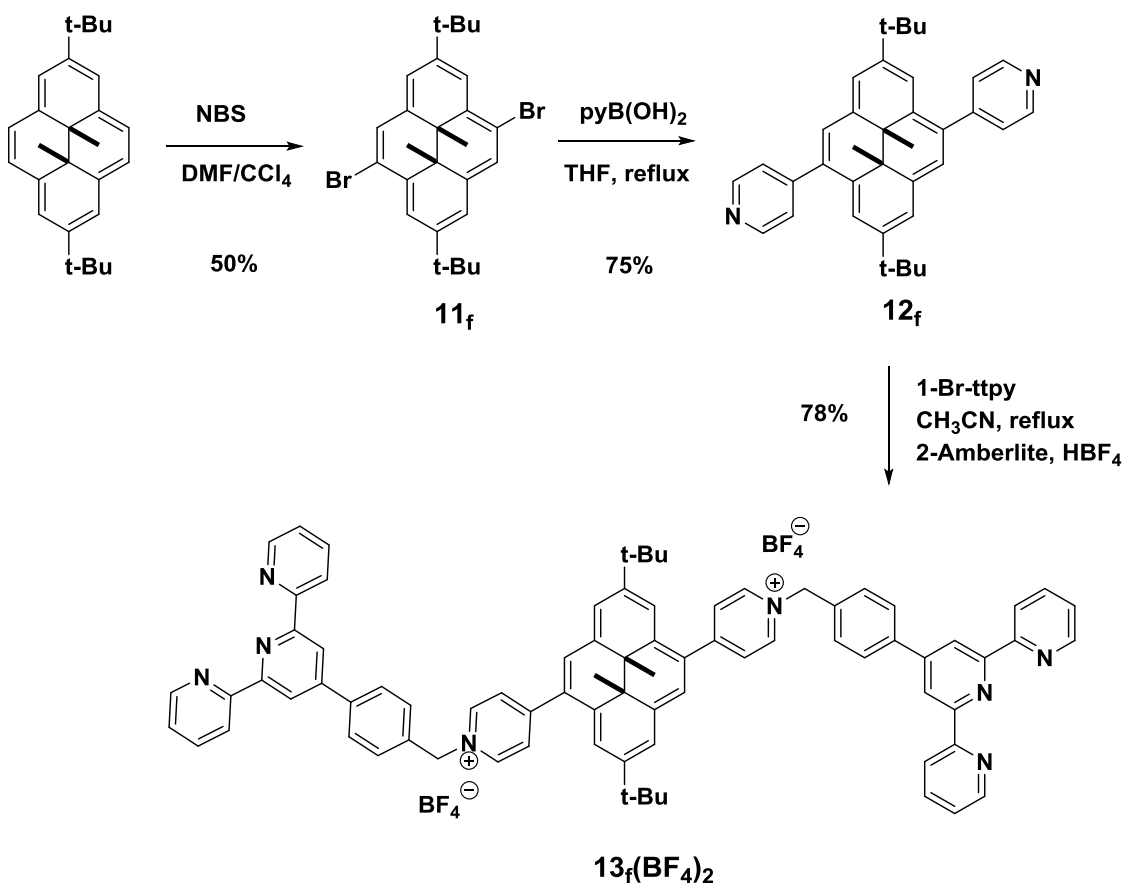


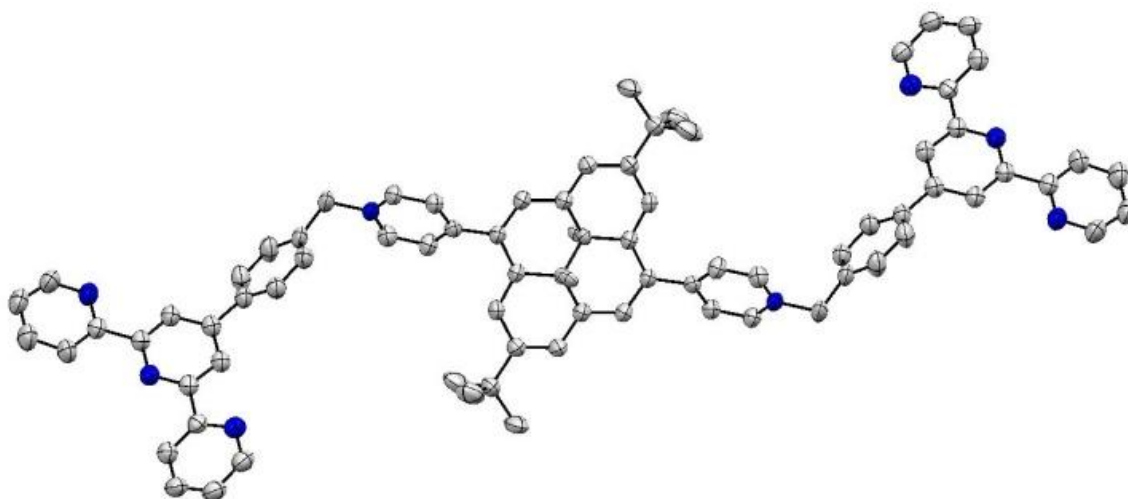
Schéma 21. Schéma réactionnel de synthèse du ligand  $13_f(\text{BF}_4)_2$ .

La première étape consiste en une dibromation du di-t-Bu-DHP qui conduit à l'obtention des isomères « cis », 4,10-dibromo, et « trans », 4,9-dibromo (composé  $11_f$ ). La proportion



relative de ces deux isomères dans le brut de réaction dépend des conditions de réaction (solvant, addition, température). La formation du composé « trans » désiré est favorisée par l'addition lente (1 heure) de 2,3 équivalents de NBS à basse température (-60°C puis -40°C). L'isolation du composé souhaité est obtenue par recristallisation dans l'hexane, solvant dans lequel l'isomère « cis » est plus soluble que l'isomère « trans ». <sup>29</sup> La deuxième étape est un couplage de Suzuki-Miyaura, effectué dans du THF à reflux, du dérivé bromé en présence de 2 équivalents d'acide 4-pyridinylboronique, d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium, permettant l'obtention du dérivé dipyridine-DHP **12<sub>f</sub>**. <sup>30</sup> Le composé attendu **13(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** est obtenu par quaternisation des unités pyridine de **12<sub>f</sub>** avec la 4'-(4-bromo-méthyl-phényl)-2,2':6',2''-terpyridine (**10**) suivi d'un échange d'anion. Le dérivé visé est isolé par filtration.

Des monocristaux du ligand **13<sub>f</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution d'acétonitrile du ligand **13<sub>f</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**. La structure cristallographique du composé **13<sub>f</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** obtenue par diffraction des RX est représentée **Figure 76**.



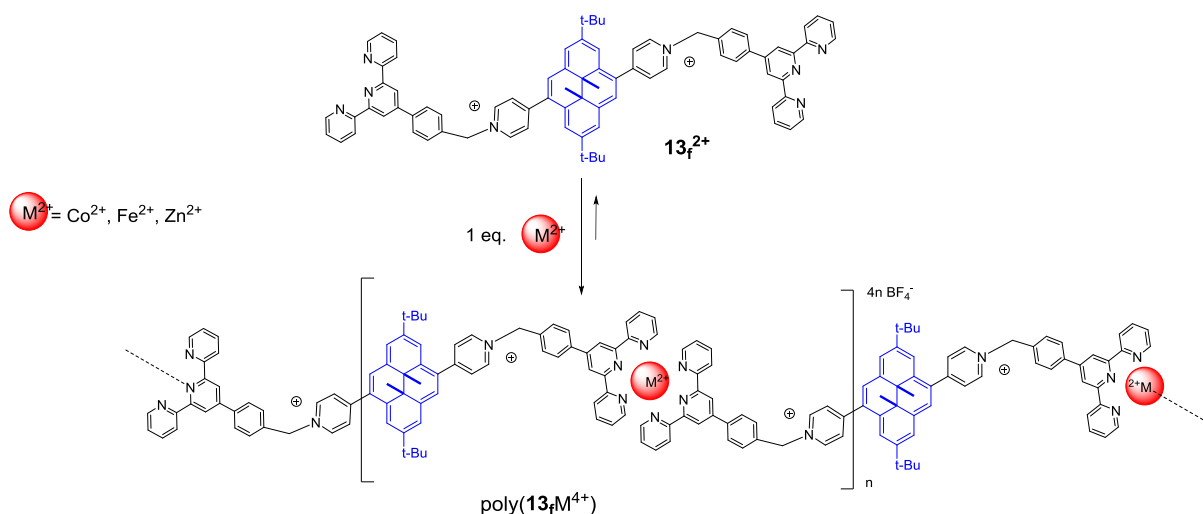
**Figure 76.** Structure cristallographique de **13<sub>f</sub><sup>2+</sup>**; Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène et contre ions non représentés pour des raisons de clarté).

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1. La longueur de la liaison centrale C-C de 1,61 Å est légèrement supérieure à la valeur observée pour le dérivé DHP relié à un groupement pyridinium-CH<sub>2</sub>-pyrène électroattracteur (**15<sub>f</sub><sup>+</sup>**; voir chapitre VI), de l'ordre de 1,57 Å. Les deux cycles pyridiniques du composé **13<sub>f</sub><sup>2+</sup>**, directement liés au noyau DHP, sont complètement coplanaires mais ne sont pas dans le même plan que celui du cœur photochrome, pour des raisons d'encombrement stériques entre les groupements C-H du cycle pyridine en position méta de l'azote et le groupement C-H adjacent du cœur DHP. L'angle

dièdre entre le plan du cœur DHP et le plan de l'unité pyridinium liée au noyau DHP est égale à 41,60°.

## 2.2. Préparation de métallopolymères à base du ligand $13_f(BF_4)_2$

La préparation des polymères basés sur le ligand ditopique  $13_f^{2+}$  et les cations métalliques  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  est réalisée in situ par addition goutte à goutte à une solution de  $13_f(BF_4)_2$  (0,25 mM dans 2 mL de  $CH_3CN$ ) d'un équivalent molaire de cation métallique (1 mL d'une solution 0,5 mM dans  $CH_3CN$ ) sous agitation (**Figure 77**).



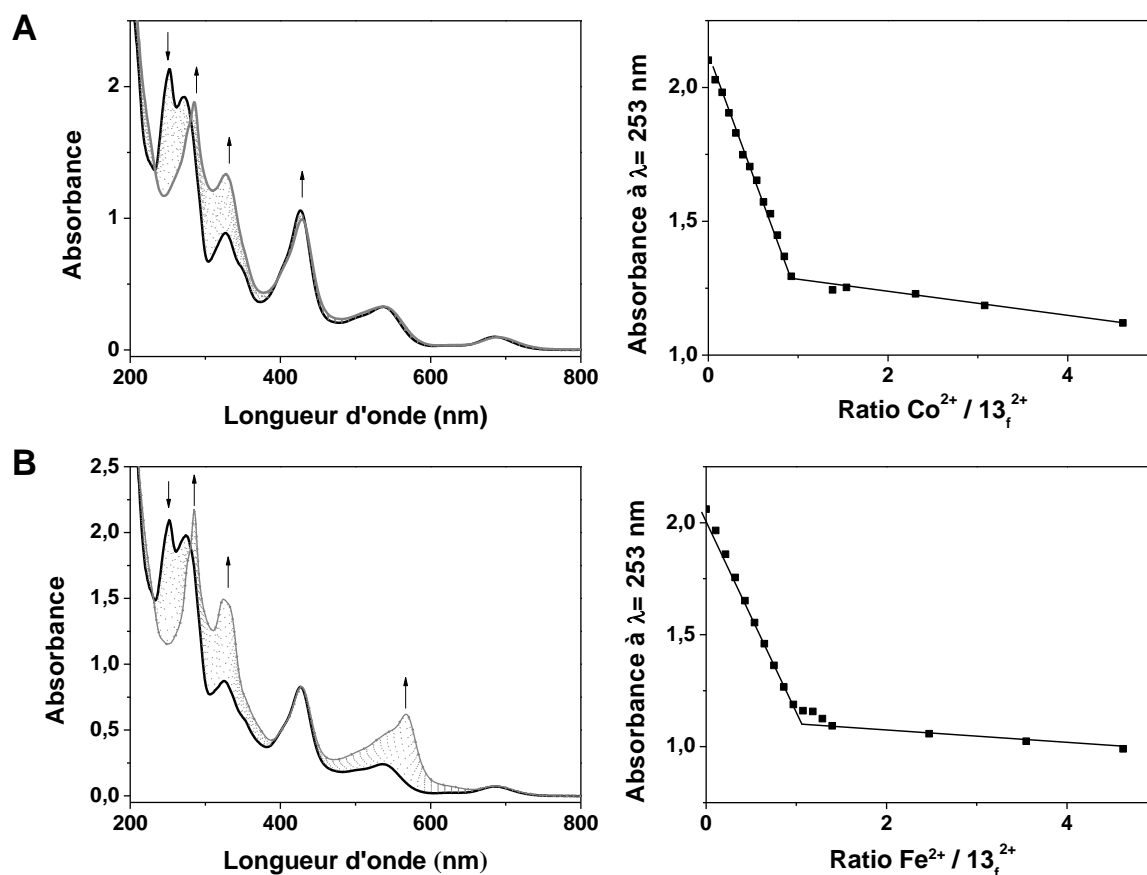
**Figure 77.** Préparation des polymères de coordination  $poly(13_fM^{4+})$  in situ dans l'acétonitrile,  $M = Co, Fe$  ou  $Zn$ .

La liaison métal-ligand dans ce type de système étant labile, il convient de sélectionner des techniques de caractérisation adaptées. Schubert et al. ont décrit la préparation de plusieurs polymères de coordination métallo-terpyridine à liaisons labiles.<sup>32-34</sup> Pour les systèmes les plus dynamiques, comme les architectures à base de  $Fe^{2+}$  et  $Co^{2+}$  et de terpyridine, leur caractérisation ne peut pas être effectuée par chromatographie d'exclusion stérique mais elle peut être réalisée par RMN  $^1H$ , spectroscopie UV-visible, spectrométrie de masse (MALDI-TOF-MS) et viscosimétrie.<sup>35,36</sup>

### 2.2.1. Titrage par spectroscopie UV-visible d'une solution de $13_f^{2+}$ par $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ ou $Zn^{2+}$

La formation des métallopolymères a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. (**Figure 78**). Par exemple, la **Figure 78A** montre la disparition progressive de la bande d'absorption initiale à 254 nm ( $\epsilon = 94700 M^{-1}cm^{-1}$ ), au profit de nouvelles bandes à 325 nm ( $\epsilon = 62700 M^{-1}cm^{-1}$ ) et 286 nm ( $\epsilon = 104300 M^{-1}cm^{-1}$ ) au fur et à mesure de l'addition de  $Co^{2+}$ .

On relève également une faible augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 427 nm ( $\epsilon(\mathbf{13}_f(\text{BF}_4)_2) = 28800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+})) = 34800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , concentration exprimée en monomère) en raison de la contribution croissante de l'absorption du centre métallique complexé  $\text{Co}^{2+}$  dans cette zone de longueurs d'onde.<sup>37</sup> Comme attendu, ces évolutions atteignent leur ampleur maximale lorsqu'un équivalent molaire de cation métallique a été ajouté.



**Figure 78.** À gauche: évolution des spectres UV-visible d'une solution de  $\mathbf{13}_f(\text{BF}_4)_2$  ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ ) en fonction de l'addition successive de 0,2 équivalent molaire de (A)  $\text{Co}^{2+}$  et (B)  $\text{Fe}^{2+}$ . Spectre initial en noir, final en gris. À droite : évolution de l'absorbance à 253 nm en fonction du nombre d'équivalent de métal ajouté  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ .

Des évolutions qualitativement comparables du spectre UV-visible de la solution de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  ont été obtenues lors de l'addition de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , (**Figure 78B**) caractérisées par la disparition progressive de la bande d'absorption à 254 nm au profit de nouvelles bandes à 325 nm ( $\epsilon = 69600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et à 285 nm ( $\epsilon = 109600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) tandis que la contribution croissante de la bande d'absorption MLCT du centre métallique complexé est observée à 568 nm ( $\epsilon = 32100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).<sup>38</sup> De même, lors de l'addition de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  à la solution de ligand, on observe la

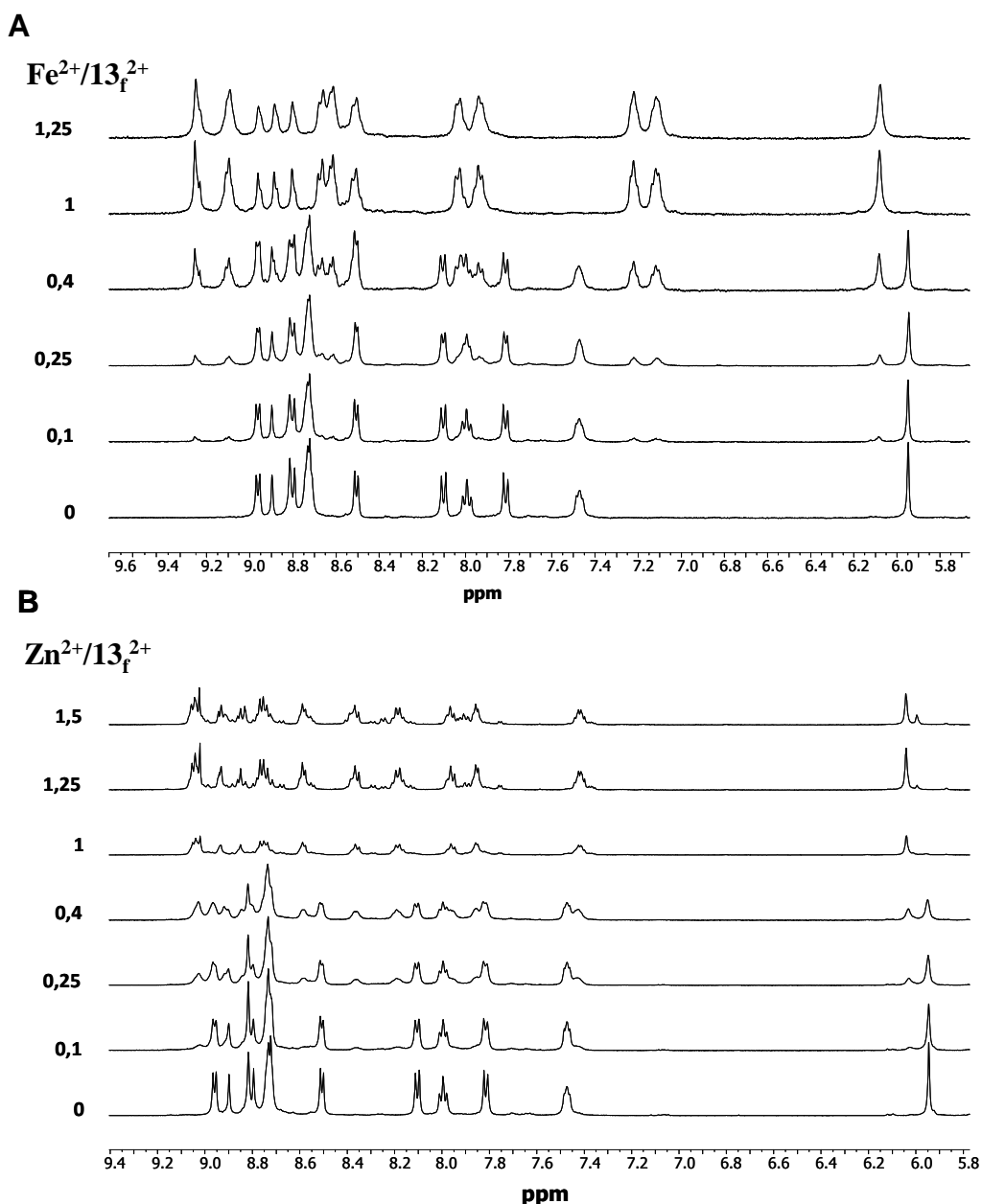
disparition progressive de la bande d'absorption à 254 nm au profit de nouvelles bandes à 327 nm ( $\epsilon = 53200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) et à 286 nm ( $\epsilon = 92800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Tracées à 253 nm, les courbes de dosage font apparaître une simple décroissance linéaire de l'absorbance de la solution de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  jusqu'à une rupture franche de pente atteinte au point de stoechiométrie 1 : 1 (i.e. 2 sous-unités terpyridine pour un ion métallique),  $M^{2+} : \mathbf{13}_f^{2+}$ , ce qui permet de juger simplement de la formation quantitative du système macromoléculaire (**Figure 78**).

Dans le cas du dosage avec  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , au-delà d'un équivalent molaire en sel métallique, le spectre UV-visible n'est plus modifié. En effet, la constante de formation du complexe  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ , peu labile, étant très élevée ( $t_{1/2} \sim 140 \text{ h}$ ,  $K \sim 7,9 \cdot 10^{20}$  pour  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  dans l'eau),<sup>39,40</sup> un excès d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  ne modifie pas, ou de façon non significative la composition du polymère. En revanche, l'addition d'un excès de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $t_{1/2} \sim 0,02 \text{ h}$ ,  $K \sim 1018$  pour  $\text{Zn}(\text{tpy})_2^{2+}$  dans l'eau)<sup>39,40</sup> ou de  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{1/2} \sim 0,8 \text{ h}$ ,  $K \sim 2 \cdot 10^{18}$  pour  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  dans l'eau)<sup>39,40</sup> dans la solution de  $\mathbf{13}_f^{2+}$ , au-delà du rapport métal : ligand de 1 : 1, s'accompagne d'un nouveau changement progressif des spectres d'absorption en lien avec une évolution de la stoechiométrie des complexes métalliques présents en solution : lorsque plus de 1 équivalent molaire de cation métallique est ajouté, des sous-unités  $M(\text{tpy})_2^{2+}$  (1 sous-unité terpyridine pour un ion métallique) se forment, ce qui induit la fragmentation du polymère et la complexation de deux ions métalliques pour un seul ligand ditopique.

### 2.2.2. Titration par RMN $^1\text{H}$ d'une solution de $\mathbf{13}_f^{2+}$ par addition de $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$

La formation des polymères peut être également étudiée par RMN  $^1\text{H}$  pour les polymères diamagnétiques  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})$  et  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+})$  en enregistrant les spectres au cours de l'addition progressive de cation métallique. Le  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+})$  paramagnétique est exclu de cette analyse. La **Figure 79** montre l'évolution des signaux RMN caractéristiques de la région aromatique. De façon générale, la complexation de l'ion métallique électroattracteur par les deux terpyridine induit un effet de déblindage des protons aromatiques. Après addition de 1 équivalent de métal ( $M^{2+}$ ), les signaux des protons des groupements  $\text{N}^+-\text{CH}_2-$  subissent un déplacement chimique de l'ordre de 0,2 ppm vers les champs les plus faibles.



**Figure 79.** Titration par RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz) de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  (2 mM) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  par addition de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  (A) et de  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  (B) à  $25^\circ\text{C}$ . (Spectres partiels de la zone aromatique).

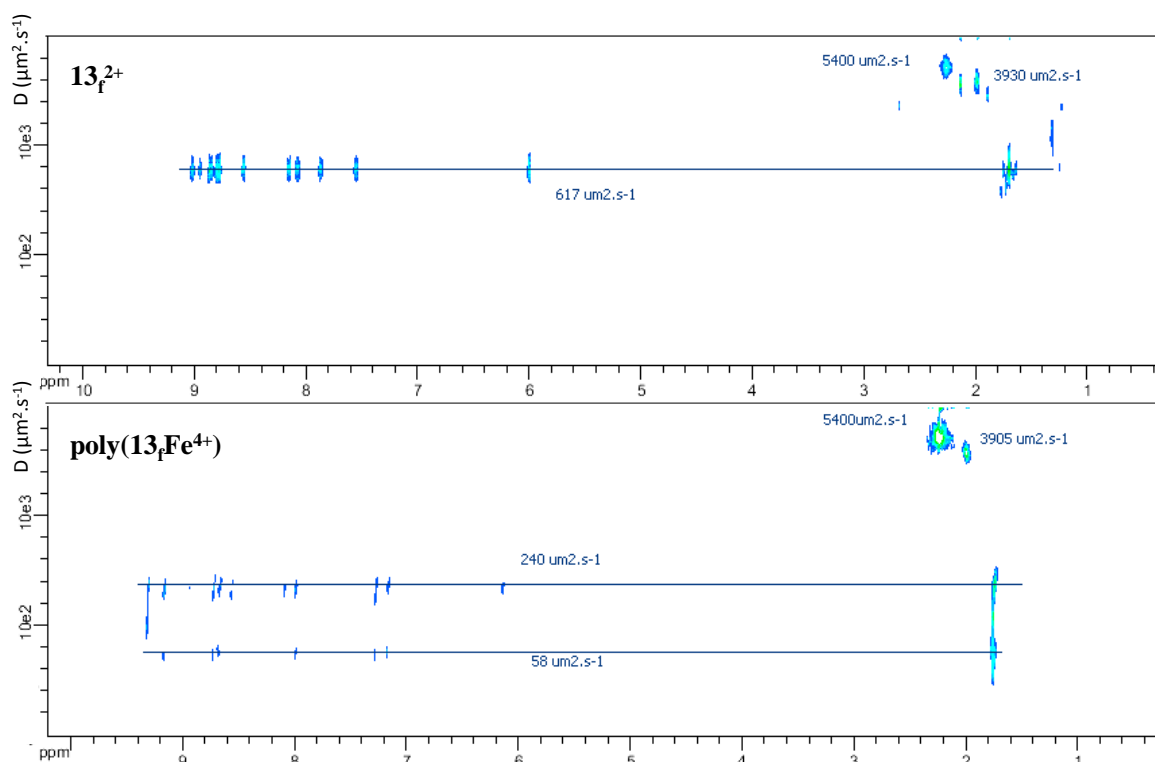
Par ailleurs, on distingue au cours du dosage trois étapes. De 0 à 0,5 équivalent de métal, le ligand (tpy) en excès favorise la formation des complexes à l'état  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$  (non polymérisés) avec des chaînes très courtes. De 0,5 à 1 équivalent, en se rapprochant de la stœchiométrie 1:1, les chaînes s'allongent. La concentration en espèces polymérisées augmente et s'accompagne d'une disparition totale des signaux du ligand non complexé. Au-delà de 1 équivalent, le métal est en excès. Dans le cas du polymère de zinc, les complexes de type  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$  se forment au détriment des entités polymères dont la longueur de chaîne diminue. Pour  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})$ , le

spectre RMN  $^1\text{H}$  n'est plus modifié en raison d'une constante de formation du complexe  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  assez élevée (**Figure 79**).

La formation des polymères est également suggérée par l'élargissement des pics, une observation généralement relevée sur les spectres de RMN des polymères, en lien avec la dispersion de la longueur de chaîne.

### 2.2.3. Titrage par RMN DOSY d'une solution de $\mathbf{13_f^{2+}}$ par addition de $\mathbf{Fe^{2+}}$

La **Figure 80** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , concentration en ligand = 5 mM) représente les spectres de RMN DOSY du ligand libre  $\mathbf{13_f^{2+}}$  et du polymère  $\text{poly}(\mathbf{13_fFe^{4+}})$ , préparé in situ après addition d'un équivalent de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ .

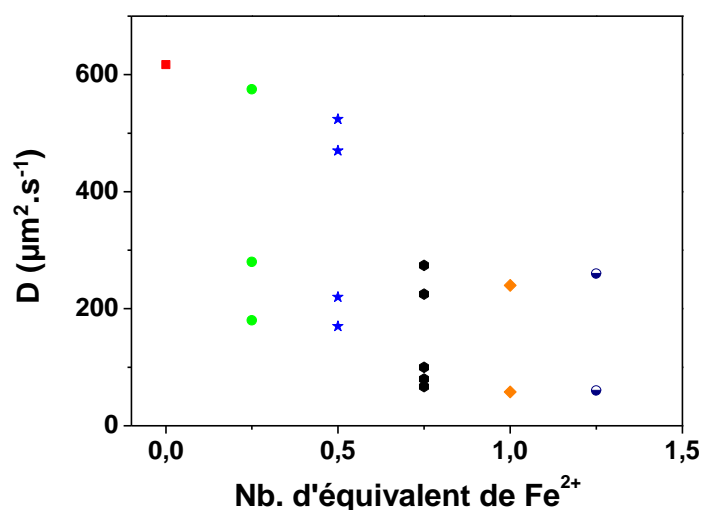


**Figure 80.** Spectres RMN DOSY enregistrés en solution dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , à température ambiante, du ligand  $\mathbf{13_f^{2+}}$  (5 mM) et du polymère de coordination préparé in situ  $\text{poly}(\mathbf{13_fFe^{4+}})$ .

L'exploitation des spectres enregistrés au cours du titrage est illustrée **Figure 81** qui représente la distribution des coefficients de diffusion des espèces présentes en solution en fonction du nombre d'équivalent de métal ajouté.

A 0 équivalent en métal, seul le ligand non complexé est présent en solution, avec un coefficient de diffusion de l'ordre de  $610 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Entre 0 et 1 équivalent en cation métallique, on observe la formation d'espèces au coefficient de diffusion plus faible (au voisinage de 200

$\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  puis de  $100 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) dont la proportion croit au cours du dosage. A un équivalent de métal, on observe la disparition totale du signal du ligand de départ non complexé et la signature de nouvelles espèces de haut poids moléculaire, diffusant faiblement en solution. Ces entités plus volumineuses que le ligand libre se répartissent essentiellement en deux populations qui présentent des coefficients de diffusion de  $240$  et  $58 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . La valeur maximale de coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur que celle des métallopolymères à base de pérylène bisimide fonctionnalisé par des groupements terpyridine (**Figure 74**) ( $D = 35 \mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).<sup>23</sup>



**Figure 81.** Coefficients de diffusion des espèces formées au cours du dosage du ligand  $13_f^{2+}$  (5 mM) par  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ .

Les résultats obtenus par RMN DOSY confirment la formation de polymères de tailles différentes avec des coefficients de diffusion logiquement inférieurs à celui du ligand ditopique isolé initial. Le coefficient de diffusion peut être utilisé pour estimer le nombre de monomères impliqués dans le polymère à un niveau de concentration donnée mais cette estimation ne peut être aisément réalisée que lorsque les macromolécules en solution présentent un comportement idéal. La relation  $D_a/D_b = (M_b/M_a)^\alpha$ , où D et M représentent respectivement le coefficient de diffusion et la masse molaire des espèces a et b, permet en effet d'estimer la masse molaire des espèces mises en jeu.<sup>42,43</sup> La valeur du coefficient  $\alpha$  dépend de la géométrie du système en partie conditionnée par la nature de ses interactions avec le solvant. Une valeur de  $\alpha = 1/3$  correspond à des particules sphériques formées lorsque les interactions solvant/polymère sont très défavorables. Une valeur de  $\alpha = 3/5$  correspond à des assemblages linéaires lorsque les interactions solvant/polymère sont fortes.  $\alpha = 1/2$  est la

situation intermédiaire lorsque les interactions polymère/polymère et polymère/solvant sont proches. En l'absence d'indices expérimentaux permettant de juger de la morphologie du polymère en solution et de ses interactions développées avec le solvant, nous ne pouvons qu'estimer le rapport  $M_{\text{poly}}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})/M\mathbf{13}_f^{2+}$  pour chacune des situations. Nous évaluons ce rapport en prenant en compte l'espèce polymère de plus faible coefficient de diffusion ( $58 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et en retenant la valeur de  $610 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  pour  $\mathbf{13}_f^{2+}$ . Dans ces conditions, nous obtenons un rapport de masse molaire égal à 51, 111 et 1164 pour respectivement  $\alpha = 3/5$ ,  $1/2$  et  $1/3$ . Le polymère de plus grande taille formée à une concentration de 5 mM en monomère est donc constitué d'un nombre moyen de monomères compris entre 50 et 1200. Toutefois, ces valeurs obtenues ne reflètent pas la taille réelle de ces métallopolymères dynamiques mais permettent d'effectuer une comparaison entre les systèmes analogues.

### 2.3. Etude du processus de photoisomérisation de poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ )

La photoisomérisation (forme DHP  $\rightarrow$  forme CPD) des polymères poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ ), M = Co, Fe ou Zn a été testée en milieu acétonitrile par irradiation lumineuse ( $\lambda > 630\text{nm}$ ). Le choix de la longueur d'onde d'irradiation, ici dans la zone des longueurs d'onde de la bande d'absorption de plus faible énergie, a été guidé par les résultats de l'étude sur les systèmes modèles présentés au chapitre IV. La réaction retour (forme CPD  $\rightarrow$  forme DHP) a été opérée par irradiation UV ( $\lambda = 360 \text{ nm}$ ) et par relaxation thermique.

#### 2.3.1. Analyse spectrophotométrique des processus de photoconversion des poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ ) entre les formes DHP et CPD

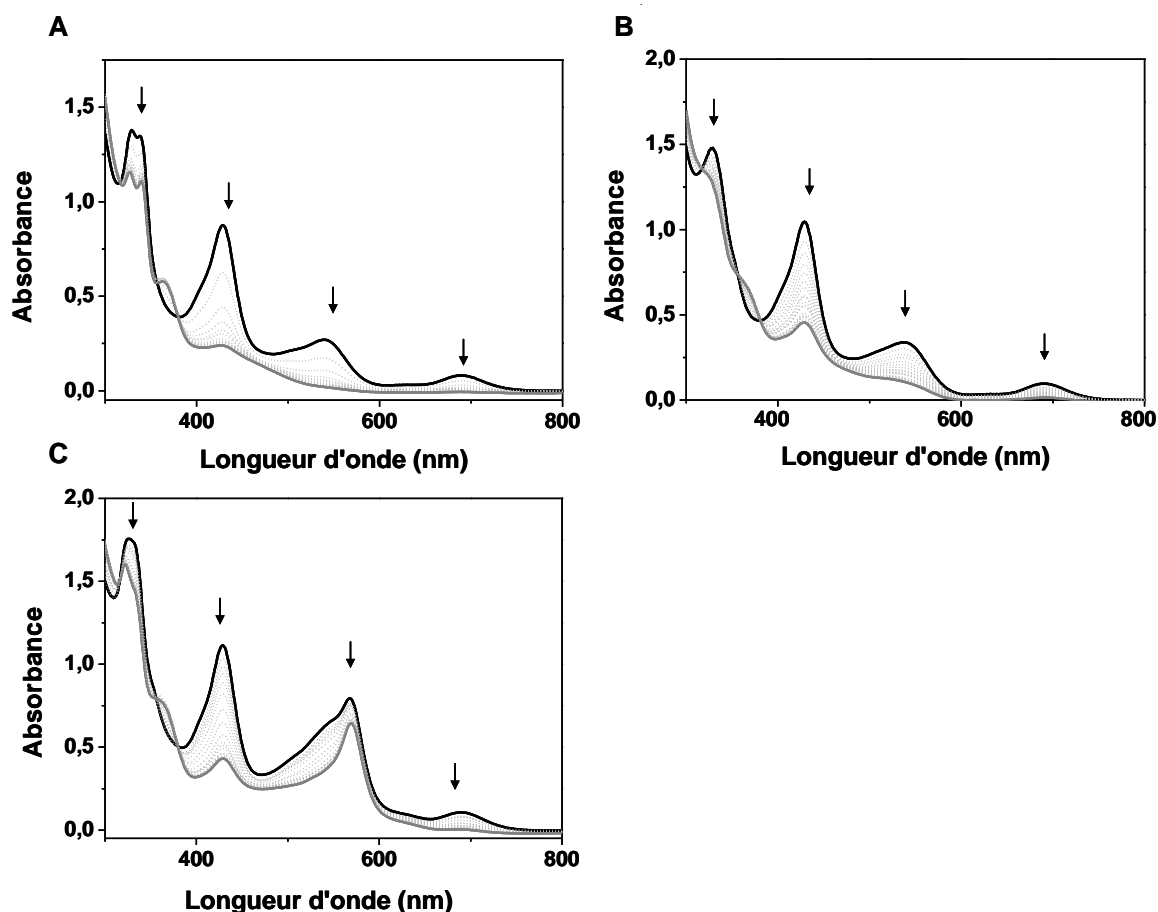
La photoactivité des polymères poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ ), M = Co, Fe ou Zn a été étudiée par spectroscopie UV-visible. Une cuve de mesure d'absorbance UV-visible de trajet optique d'un millimètre contenant la solution d'acétonitrile de métallopolymère, préparée in situ par un mélange équimolaire métal et ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$ , est irradiée sous atmosphère inerte dans le visible ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ , 500W, distance échantillon-lampe = 15 cm) à une température de  $8^\circ\text{C}$  (afin d'éviter la réaction retour par voie thermique) et des spectres UV-visible sont régulièrement enregistrés. Les données spectroscopiques du ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$  et des composés du type poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ ) préparés in situ, sous leur forme fermée, sont rassemblées dans le **Tableau 15**. Les épsilons aux maximums des longueurs d'onde des métallopolymères sont calculés à partir de la concentration en monomère (voir paragraphes 2.2.2 et 2.2.3).



**Tableau 15.** Données spectroscopiques en milieu CH<sub>3</sub>CN, du ligand **13<sub>f</sub><sup>2+</sup>** et des composés du type poly(**13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>**) préparés in situ, (M = Co, Fe, Zn) sous forme fermée.

Composé	$\lambda_{\max}$ /nm ( $\epsilon_{\max}/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>13<sub>f</sub><sup>2+</sup></b>	686 (0,2), 537 (0,8), 427 (2,9), 322 (3,3), 276 (7,9), 254 (9,4)
poly( <b>13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup></b> )	687 (0,2), 566 (2,4), 428 (3,2), 324 (5,8), 284 (8,4)
poly( <b>13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup></b> )	687 (0,2), 540 (0,9), 428 (2,9), 332 (4,4), 285 (7,7)
poly( <b>13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup></b> )	689 (0,3), 538 (1,2), 429 (3,8), 327 (5,2), 284 (7,3)

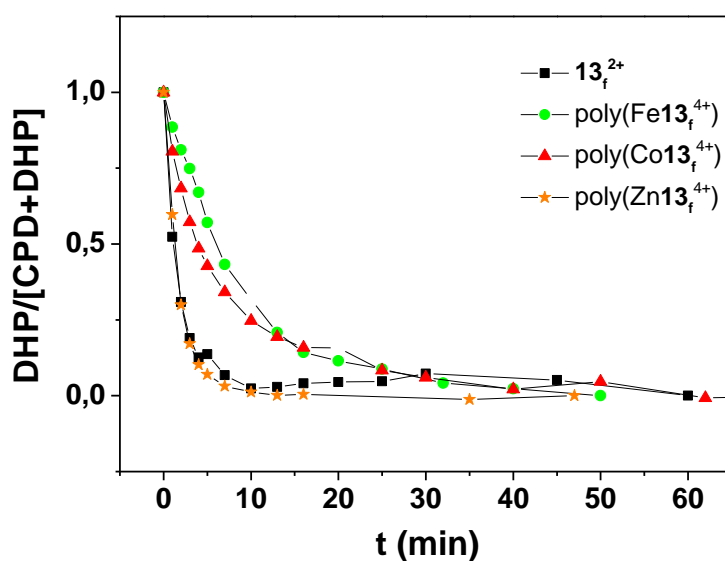
Le taux de conversion maximal de la forme DHP en la forme CPD du métallopolymère est atteint lorsqu'il n'est plus observé de modification dans le spectre UV-visible. Le processus retour vers la forme DHP de départ est étudié en soumettant la solution précédemment transformée à une irradiation dans l'UV (360 nm, 7W, distance échantillon-lampe = 3 cm) à température ambiante. Des résultats équivalents sont obtenus avec les trois polymères étudiés poly(**13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>**), M = Co, Fe ou Zn (**Figure 82**).



**Figure 82.** Suivi UV-visible de la photoconversion des composés poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**) (A), poly(**13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup>**) (B) et poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**) (C); concentration en monomère =  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M en milieu CH<sub>3</sub>CN, l = 1 cm. Irradiation visible sous atmosphère inerte (> 630 nm, 500W, 8°C) de la forme DHP; spectre initial (en noir) à la forme CPD poly(**13<sub>o</sub>Co<sup>4+</sup>**) spectre final (en gris) atteint au bout de 25 min pour poly(**13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup>**) et poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**) et 10 min pour poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**).

Partant de la forme fermée, au cours de l'irradiation dans le visible et sous atmosphère inerte, on observe une diminution progressive de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP de l'unité photochrome au profit d'épaulements au voisinage de 360 et 250 nm. Au bout de respectivement 25, 10 et 25 min d'irradiation des solutions de polymères poly( $\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+}$ ), poly( $\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+}$ ) et poly( $\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+}$ ), ces modifications atteignent leur ampleur maximale et il n'est plus observé d'évolution ultérieure dans l'allure du spectre UV-visible enregistré. Des conversions quasi-totales de la forme DHP à la forme CPD sont observées pour le ligand libre et les différents polymères à en juger à partir de la disparition des bandes caractéristiques de la forme DHP.

La **Figure 83** représente les taux de conversion de la réaction de photoisomérisation du ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$  libre en solution et des différents polymères auto-assemblés en fonction du temps. Ces taux sont déterminés par la mesure de l'absorbance au niveau des bandes caractéristiques des isomères en considérant les concentrations en monomère. Une différence appréciable est observée en comparant les vitesses de conversion du ligand libre et du poly( $\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+}$ ) d'une part à celles des poly( $\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+}$ ) et poly( $\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+}$ ), d'autre part. En effet, le ligand libre et poly( $\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+}$ ) présentent des vitesses de photoconversion supérieures à celles des poly( $\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+}$ ) et poly( $\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+}$ ). Cet effet inhibiteur du centre métallique est en accord avec le résultat obtenu avec les complexes de référence  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  présentant des rendements quantiques d'isomérisation inférieurs à ceux du ligand libre monotopique correspondant  $\mathbf{9}_f^+$  et du complexe  $\text{Zn}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (voir chapitre IV).



**Figure 83.** Vitesse de la photoconversion de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  et des composés poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ ) ; (M= Co, Fe et Zn) suivie par spectroscopie UV-visible.

L'irradiation UV de la solution résultante de polymère sous forme CPD sous atmosphère inerte permet de restaurer la forme DHP initiale. En effet, le spectre UV-visible ré-évolue progressivement vers le spectre initial qui est retrouvé quantitativement au bout de 90, 100 et 80 secondes respectivement pour les polymères poly(**13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup>**), poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**) et poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**), sans dégradation notable.

Les assemblages poly(**13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>**), M = Co, Fe ou Zn, présentent donc des propriétés de photochromisme conférées par l'espaceur fonctionnalisé **13<sub>f</sub><sup>2+</sup>**. En particulier, le processus de photoconversion entre les formes DHP et CPD reste réversible dans l'assemblage avec des cinétiques de conversion aller ou retour voisines pour les trois cations métalliques considérés.

### 2.3.2. Analyse par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H de la photoconversion des poly(**13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>**) (M= Fe et Zn) entre les formes DHP et CPD

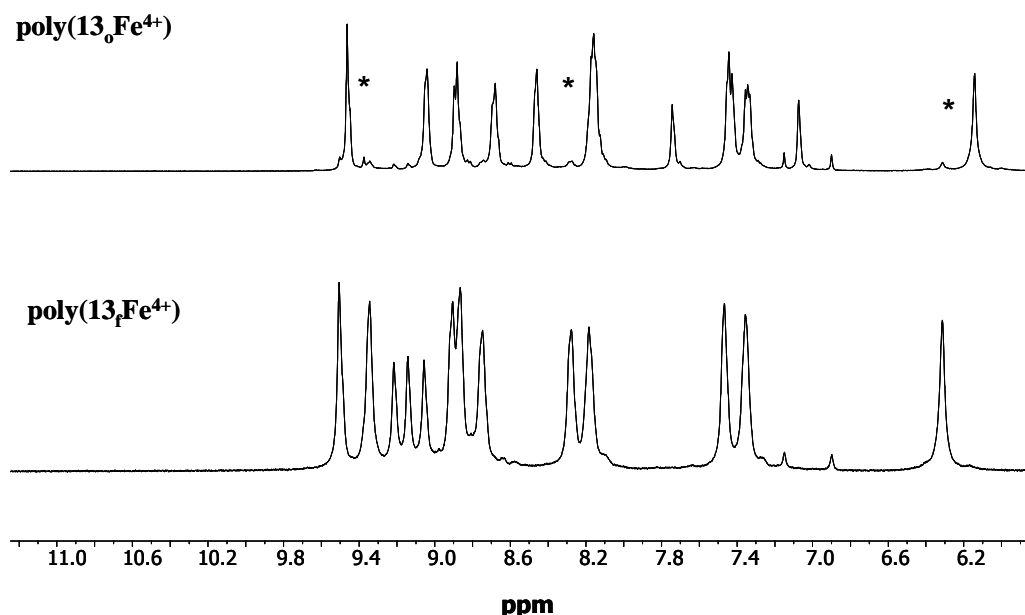
Le processus d'isomérisation peut également être étudié par RMN <sup>1</sup>H pour les polymères diamagnétiques poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**) et poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**) préparés in situ par mélange équimolaire métal : ligand en milieu CD<sub>3</sub>CN. L'ouverture du cœur DHP s'accompagne d'une modification du déplacement chimique de la plupart des pics de résonance. Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, ces modifications résultent principalement du passage d'un cœur plan, système aromatique à 14 électrons π, à une forme ouverte CPD, non plane, décrite par deux sous-unités aromatiques faiblement conjuguées et situées dans deux plans différents. Dans la structure fermée, les protons des méthyles internes sont très blindés (**Tableau 16**). Ils apparaissent sur le spectre de RMN en milieu CD<sub>3</sub>CN dans une zone de déplacements négatifs, sous forme d'un singulet intégrant pour six protons par monomère (à -3,55 ppm pour poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**)). En revanche, pour la forme CPD, ces méthyles sont environnés d'une plus faible densité électronique et les protons correspondant résonnent dans la zone positive des déplacements chimiques (à 1,58 ppm pour poly(**13<sub>o</sub>Fe<sup>4+</sup>**)).

**Tableau 16.** Déplacements chimiques en ppm des résonances des protons des méthyles internes des polymères poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**) et poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**) (CD<sub>3</sub>CN) sous leur forme fermée et ouverte.

	δ/ppm (Forme fermée)	δ/ppm (Forme ouverte)
poly( <b>13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup></b> )	-3,55	1,58
poly( <b>13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup></b> )	-3,61	1,52

La comparaison des intégrations des signaux (**Figure 84**) de résonance d'un proton donné dans la forme fermée et dans la forme ouverte permet de quantifier le taux de conversion.

Nous avons retenu le pic de résonance des protons du lien méthyle situé entre les unités phényle et le pyridinium. Ce pic est observé à 6,08 ppm pour la forme fermée et à 5,93 ppm pour la forme ouverte. Nous avons ainsi déterminé un taux maximal de conversion de presque 90% pour poly(**13**Fe<sup>4+</sup>) et poly(**13**Zn<sup>4+</sup>), atteint après 3,5 heures d'irradiation visible ( $\lambda > 630$  nm) à 0°C du tube RMN contenant la solution de polymère (à une concentration de 1,8 mM en monomère) dans CD<sub>3</sub>CN et sous atmosphère inerte.



**Figure 84.** Spectres partiels de RMN <sup>1</sup>H du poly(**13**Fe<sup>4+</sup>) formé à une concentration de 1,8 mM en monomère (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 600 μL, sous atmosphère inerte, 25°C) ; avant (en bas) et après (en haut) irradiation ( $\lambda > 630$ nm) pendant 3,5 heures du tube de RMN à 0°C. \* pics résiduels de la forme fermée.

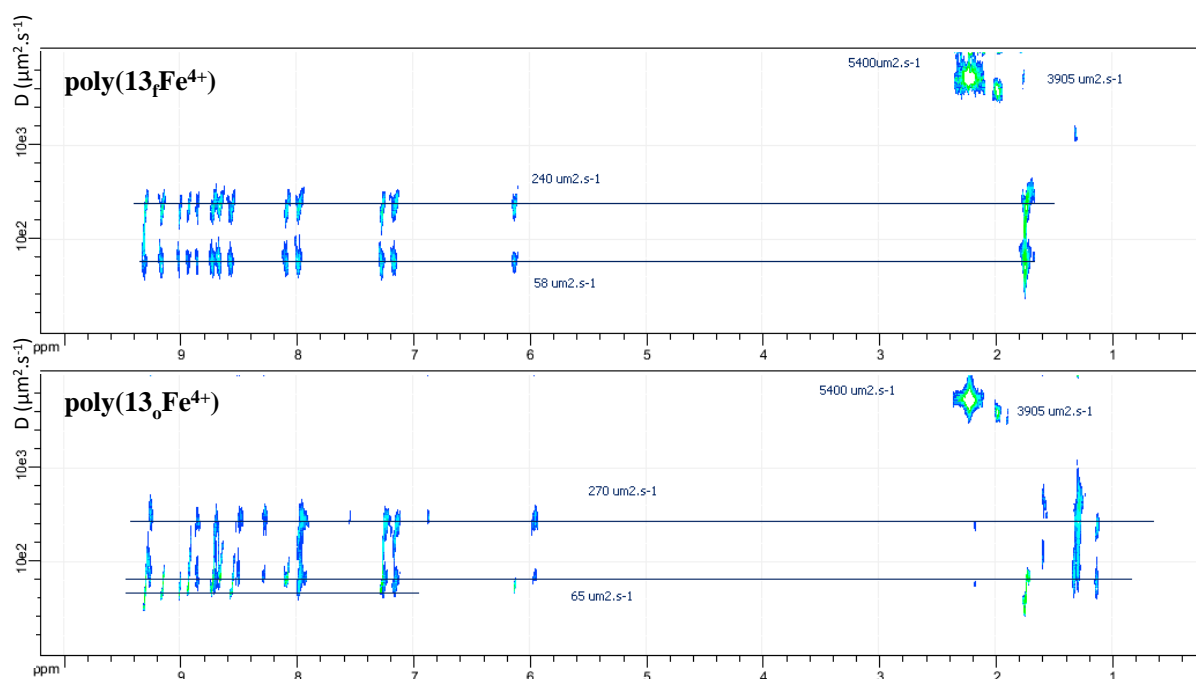
### 2.3.3. Analyse par spectroscopie RMN DOSY des processus de conversion du poly(**13**fFe<sup>4+</sup>) entre les formes DHP et CPD

L'isomérisation de poly(**13**fFe<sup>4+</sup>), préparé in situ dans une solution d'acétonitrile par mélange équimolaire métal : ligand, en poly(**13**oFe<sup>4+</sup>) est étudiée par RMN DOSY. Comme déjà mentionné dans le paragraphe 2.2.3, le polymère sous sa forme DHP non irradiée présente principalement deux valeurs de coefficient de diffusion, 240 et 58 μm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, en lien avec la présence majoritaire de deux structures de taille différente. Après 4 heures d'irradiation dans le visible et sous atmosphère inerte ( $\lambda > 630$ nm, à 0°C), un spectre DOSY de la forme CPD du polymère est enregistré. Ce dernier présente des coefficients de diffusion légèrement différents de la forme DHP du polymère, 270 et 65 μm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (**Figure 85**). Cette faible variation, de l'ordre de 12%, des coefficients de diffusion peut être expliquée par une modification de la

conformation du polymère suite à son isomérisation de la forme fermée à la forme ouverte. Ce résultat est en accord avec le pourcentage de variation en volume entre les deux isomères DHP et CPD estimé à presque 20%.<sup>41</sup> Cependant, la contribution d'un plus faible degré de polymérisation pour le polymère en forme CPD n'est pas à exclure.

La réaction retour de la forme CPD à la forme DHP a été suivie également par RMN DOSY. Après quatre jours de relaxation thermique à 25°C, le polymère revient à sa forme initiale fermée avec les mêmes coefficients de diffusion de départ, 240 et 58  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

En résumé, les formes DHP et CPD du métallopolymère peuvent être distinguées par RMN DOSY, les coefficients de diffusion obtenus pour les deux formes étant différents. Ce système auto-assemblé, à commutation réversible, ne se dégrade pas sur un cycle d'ouverture et de fermeture.



**Figure 85.** Spectres RMN DOSY enregistrés en solution dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , à température ambiante, du polymère de coordination préparé in situ  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})$  (à une concentration de 5 mM en monomère) avant et après 5 heures d'irradiation à  $\lambda > 630 \text{ nm}$ .

### 2.3.4. Etude par voltammétrie cyclique de la photoconversion

L'ensemble des données électrochimiques est regroupé dans le **Tableau 17**. Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $10^{-2} \text{ M}$  dans l'électrolyte considéré. L'étude voltammétrique ( $0,1 \text{ V}.\text{s}^{-1}$ ) a été réalisée dans  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$   $0,1 \text{ M}$  comme électrolyte support. Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues

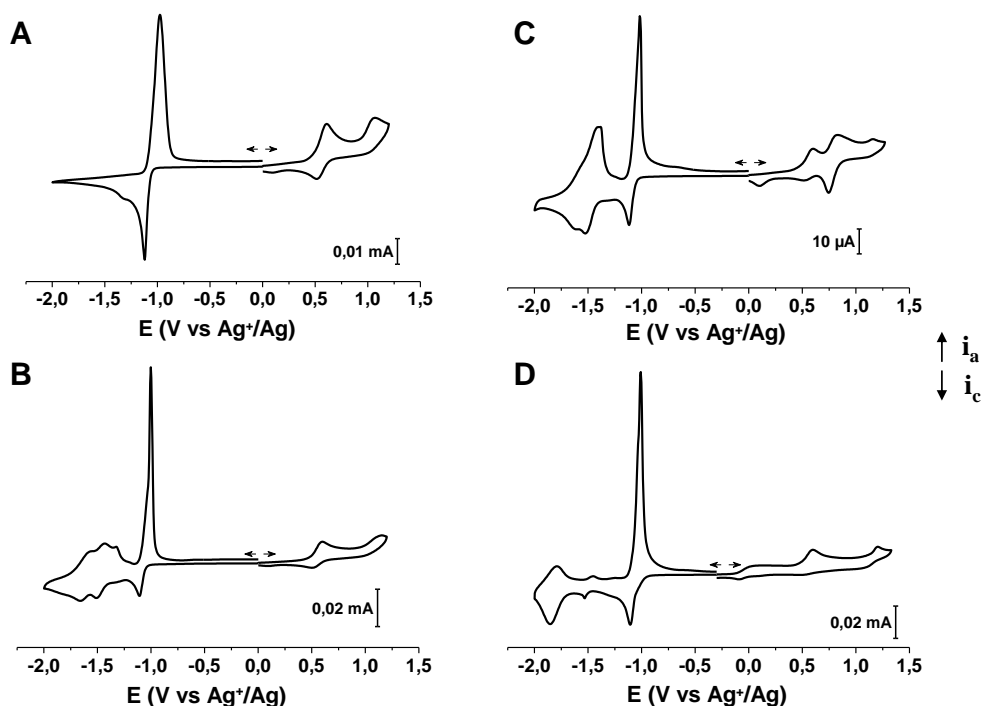
voltammétries a été déterminé par coulométrie. La concentration considérée est celle du monomère de départ (1 mM).

**Tableau 17.** Données électrochimiques<sup>a</sup> pour le ligand  $\mathbf{13_f^{2+}}$  et ses métallopolymères correspondants.

Composé	$E_{1/2}^a$ ( $\Delta E_p$ mV) DHP $\cdot^+$ /DHP	$E_{pa}^c$ DHP $^{2+}$ /DHP $\cdot^+$	$E_{1/2}^b$ M $^{3+}$ /M $^{2+}$	$E_{1/2}^b$ M $^{2+}$ /M $^+$
$\mathbf{13_f^{2+}}$	0,56 (95)	1,07	-	-
poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )	0,55 (90)	1,15	-	-
poly( $\mathbf{13_fFe^{4+}}$ )	0,56 (75)	1,16	0,79 (80)	-
poly( $\mathbf{13_fCo^{4+}}$ )	0,55 (90)	1,20	-0,06 (65)	-1,06 (90)

<sup>a</sup> V vs Ag $^+$ /Ag 10 $^{-2}$  M, CH $_3$ CN + TBAP 0,1 M. <sup>b</sup>  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$  à 0,1 V.s $^{-1}$ . <sup>c</sup> Système irréversible. Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm).

La réponse voltammétrique du ligand libre a été enregistrée afin de faciliter l'attribution des vagues voltampérométriques des métallopolymères correspondants élaborés in situ par mélange équimolaire métal : ligand en solution (**Figure 86**).



**Figure 86.** Voltammogrammes de  $\mathbf{13_f^{2+}}$  (1 mM) (A) et des polymères poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ ) (B), poly( $\mathbf{13_fFe^{4+}}$ ) (C) et poly( $\mathbf{13_fCo^{4+}}$ ) (D), préparés à une concentration de 1 mM en monomère dans CH $_3$ CN + TBAP 0,1 M; 0,1 V.s $^{-1}$ ; électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm). Potentiels en V vs Ag $^+$ /Ag (10 $^{-2}$  M).

Pour la forme DHP du ligand libre, dans la zone des potentiels positifs (0 - 1,5 V), cette réponse est caractérisée par une vague réversible monoélectronique à  $E_{1/2} = + 0,56$  V correspondant à la première oxydation du cœur DHP du ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$  ( $\text{DHP}\cdot^+/\text{DHP}$ ), suivie d'une vague irréversible monoélectronique à  $E_{\text{pa}} = + 1,07$  V. Cette vague correspond à la formation du dication instable du cœur DHP ( $\text{DHP}^{2+}$ ) qui subit ensuite des réactions chimiques qui sont à l'origine de l'irréversibilité du système. Dans la zone des potentiels négatifs accessibles,  $\mathbf{13}_f^{2+}$  présente une réponse voltammétrique caractérisée par une vague réversible à  $E_{1/2} = -1,05$  V correspondant à un transfert d'électron centré sur le groupement pyridinium.<sup>44</sup> Cette valeur de potentiel est inférieure à celle obtenue avec le ligand  $\mathbf{9}_f^+$  ( $E_{1/2} = -1,40$  V) en raison du groupement électroattracteur pyridinium-ttpy supplémentaire de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  (voir chapitre IV).

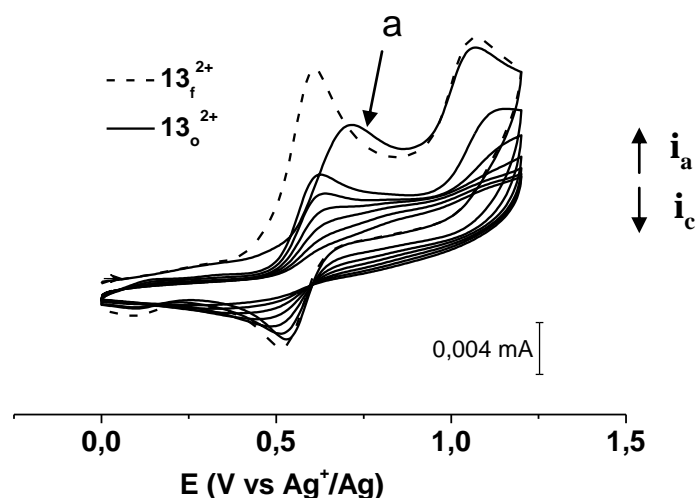
Pour  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+})$ , on observe la présence simultanée des signaux relatifs au cœur DHP légèrement décalés par rapport au ligand libre  $\mathbf{13}_f^{2+}$  et ceux relatifs à l'unité  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  (voir chapitre IV). Les potentiels des vagues d'oxydation relatifs au cœur DHP sont légèrement décalés vers des potentiels supérieurs (de presque 100 mV) par rapport à ceux du complexe de référence  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{2+}$  en raison de l'effet électroattracteur du groupement pyridinium supplémentaire du ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$  connecté au complexe métallique. Les signaux relatifs à l'unité  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  sont caractérisés par deux vagues monoélectroniques et réversibles.

Par comparaison avec la réponse électrochimique du ligand libre  $\mathbf{13}_f^{2+}$ , la réponse de  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})$  présente une vague d'oxydation monoélectronique, additionnelle et réversible à  $E_{1/2} = +0,79$  V. Cette oxydation, centrée sur le métal ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), est distinguable de la première oxydation du noyau DHP du  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})$  observée à  $E_{1/2} = + 0,56$  V. Ces valeurs de potentiel sont en accord avec celles obtenues avec le complexe de référence  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (voir chapitre IV).

Pour les polymères à base de  $\text{Zn}^{2+}$ , seule la contribution du cœur photochrome est observée dans la réponse électrochimique, l'ion métallique  $\text{Zn}^{2+}$  étant rédox inactif. Par comparaison avec la signature électrochimique du ligand libre  $\mathbf{13}_f^{2+}$ , les processus d'oxydation du  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+})$  sont observés à des potentiels presque identiques.

Dans le cas des métallopolymères photocommutables élaborés in situ, la signature voltammétrique correspond donc globalement à la superposition de la réponse électrochimique du cœur DHP et celle du complexe  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$ . Les valeurs des potentiels électrochimiques du cœur DHP des différents polymères sont voisines de celles du ligand libre  $\mathbf{13}_f^{2+}$ .

Lors de l'irradiation dans le visible ( $\lambda > 630$  nm) et sous atmosphère inerte d'une solution électrolytique du ligand  $\mathbf{13}_f^{2+}$  ( $10^{-3}$  M), la première vague d'oxydation de la forme fermée de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  disparaît progressivement au profit d'un nouveau pic anodique vers + 0,71 V attribué à l'oxydation de la forme ouverte du cœur photochrome. Une deuxième vague d'oxydation irréversible apparaît au même potentiel que celui de la deuxième oxydation irréversible de la forme fermée suggérant ainsi une réaction de fermeture déclenchée électrochimiquement (**Figure 87**). Ce comportement a été observé précédemment avec le composé équivalent monotopique  $\mathbf{9}_f^+$  (voir chapitre IV).

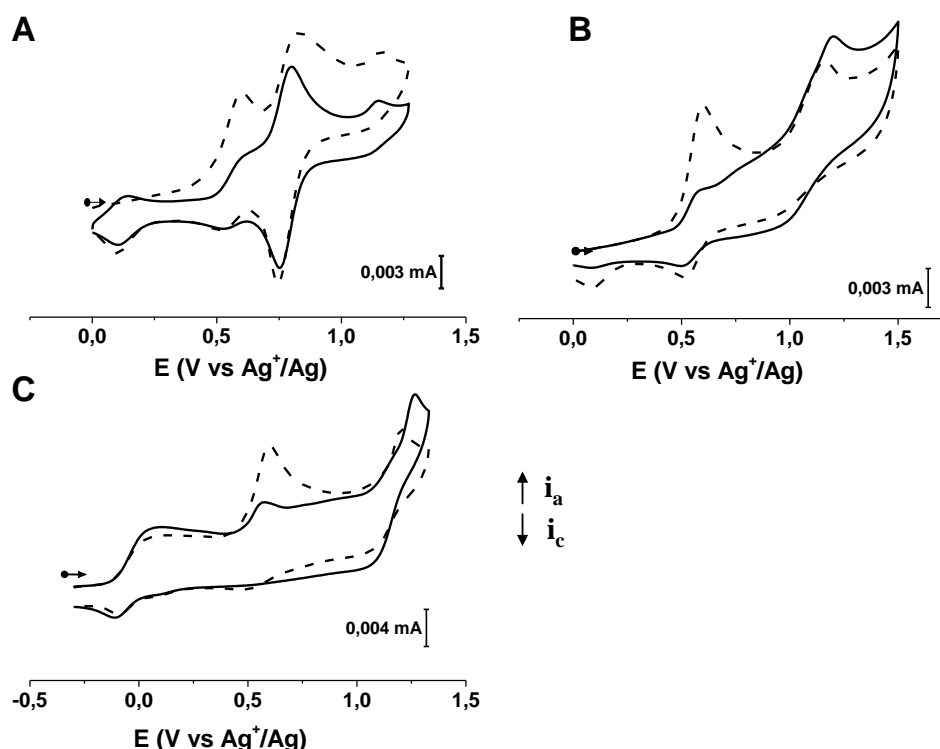


**Figure 87.** Voltammogrammes cycliques d'une solution de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  ( $10^{-3}$  M),  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$  0,1 M ;  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  ; Electrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm) : sous atmosphère inerte ; V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $10^{-2}$  M ; pointillé noir: avant irradiation dans le visible ( $\lambda > 630$  nm) ; trait plein noir: après irradiation 2,5 heures (a: le premier cycle).

La conversion entre les formes DHP et CPD des métallopolymères à base de  $\mathbf{13}_f^{2+}$  a été suivie par voltammétrie cyclique dans la mesure où chacune de ces deux formes possède une réponse électrochimique clairement identifiable et qui lui est propre. La **Figure 88** illustre la réponse électrochimique des différents polymères poly( $\mathbf{13M}^{4+}$ ) étudiés dans les mêmes conditions que le ligand libre avant et après ouverture du cœur DHP par irradiation.

Au cours de l'irradiation des solutions des différents polymères poly( $\mathbf{13M}^{4+}$ ) (2,5 heures d'irradiation dans le visible sous atmosphère inerte), les vagues électrochimiques attribuées aux transferts d'électron centrés sur les unités terpyridine, pyridinium et le centre métallique restent quasiment inchangées tandis que les intensités des vagues d'oxydation relatives au cœur DHP diminuent progressivement indiquant la disparition de la forme DHP des polymères remplacée par la forme CPD correspondante.





**Figure 88.** Voltammogrammes cycliques des solutions de poly(**13**Fe<sup>4+</sup>) (A), poly(**13**Zn<sup>4+</sup>) (B) et poly(**13**Co<sup>4+</sup>) (C) préparées à une concentration de 1 mM en monomère dans CH<sub>3</sub>CN + TBAP 0,1 M ; 0,1 V.s<sup>-1</sup>; Electrode de carbone vitreux (∅ = 3 mm) : sous atmosphère inerte ; V vs Ag<sup>+</sup>/Ag 10<sup>-2</sup> M ; pointillé noir: avant irradiation dans le visible ; trait plein noir: après irradiation de 2,5 heures.

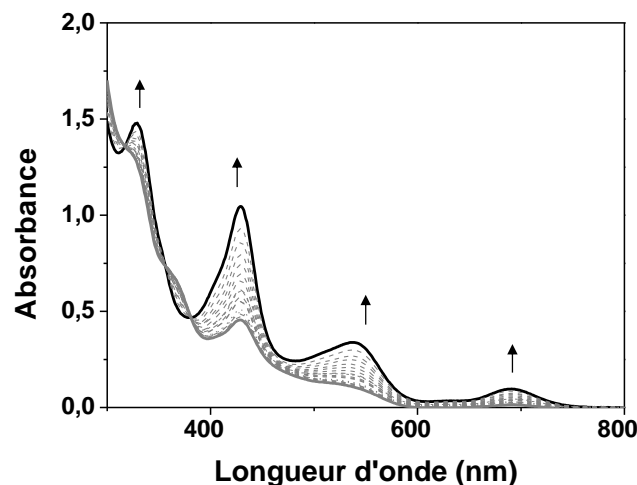
Cependant, les signaux propres à la forme DHP sont encore présents à de faibles intensités même après irradiation prolongée. Ceci est en accord avec les résultats des suivis spectrophotométriques indiquant des photoconversions non quantitatives de la forme DHP à la forme CPD des poly(**13**M<sup>4+</sup>).

Les réponses électrochimiques des poly(**13**<sub>o</sub>M<sup>4+</sup>) diffèrent de celles des complexes de référence correspondant M(**9**<sub>o</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup> étudiés dans le chapitre précédent. Dans le cas des poly(**13**<sub>o</sub>M<sup>4+</sup>), la vague attribuée à la première oxydation monoélectronique du cœur CPD de l'isomère ouvert poly(**13**<sub>o</sub>M<sup>4+</sup>) n'est pas observée alors qu'elle est observée dans le cas des complexes M(**9**<sub>o</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup> à un potentiel légèrement supérieur à celui du cœur DHP de l'isomère fermé M(**9**<sub>f</sub>)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (voir chapitre IV).

### 2.3.5. Etude de la réaction retour par relaxation thermique

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la conversion thermique de la forme ouverte (CPD) vers la forme fermée (DHP) des polymères préparés in situ dans une solution d'acétonitrile par mélange équimolaire métal : ligand ont été estimés en réalisant un suivi spectrophotométrique UV-visible de la réaction retour à trois températures (25°C, 35°C et

45°C). Les solutions de polymère initialement sous forme fermée sont préalablement irradiées dans le visible jusqu'à atteindre le taux maximal de conversion en forme ouverte. Elles sont alors thermostatées à la température désirée puis laissées à l'obscurité. Un spectre UV-visible est enregistré périodiquement. La **Figure 89** montre, à titre d'exemple, l'évolution au cours du temps du spectre UV-visible lors de la conversion thermique à 45°C de la forme ouverte vers la forme fermée du polymère poly(**13**Co<sup>4+</sup>).



**Figure 89.** Evolution du spectre UV-visible d'une solution du polymère poly(**13**Co<sup>4+</sup>) préalablement transformée en sa forme ouverte par irradiation visible sous atmosphère inerte (taux de conversion 98%) en fonction du temps (15 min entre deux enregistrements) à 45°C (CH<sub>3</sub>CN ; préparés à une concentration de 10<sup>-5</sup> M en monomère; l = 1 cm).

Pour tous les polymères, on observe systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome signant une restauration du composé initial par relaxation thermique. En fin de processus, lorsque l'on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible, le spectre de départ est retrouvé quantitativement. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation associées à la conversion de la forme CPD à la forme DHP ainsi que les temps de demi-vie des formes ouvertes CPD ont été calculés pour le ligand **13**<sub>o</sub><sup>2+</sup> et les polymères correspondants en se rapportant à la concentration en monomère de départ (voir équations dans le chapitre III). Le **Tableau 18** regroupe l'ensemble des données.

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de la forme ouverte des polymères poly(**13**<sub>o</sub>Fe<sup>4+</sup>), poly(**13**<sub>o</sub>Zn<sup>4+</sup>) et poly(**13**<sub>o</sub>Co<sup>4+</sup>) sont tous du même ordre de grandeur (entre 0,9 et 7,2 h selon le polymère et la température), ce qui indique que la nature du métal a une influence modérée sur la stabilité thermique de l'isomère CPD. Les énergies d'activation mesurées sont également proches pour

les trois différents polymères et en accord avec les données de la littérature concernant les dérivés DHP (généralement de l'ordre de 20 kcal.mol<sup>-1</sup>).<sup>45</sup>

**Tableau 18.** Constantes de vitesse ( $k$ ), temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ), et énergies d'activation ( $E_a$ ) caractéristiques du retour de la forme CPD à la forme DHP du ligand  $\mathbf{13}_o^{2+}$  et des polymères poly( $\mathbf{13}_o\text{Fe}^{4+}$ ), poly( $\mathbf{13}_o\text{Co}^{4+}$ ) et poly( $\mathbf{13}_o\text{Zn}^{4+}$ ) par relaxation thermique.

	$T/\text{K}$	$k$ ( $10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ )	$t_{1/2}/\text{h}$	$E_a/\text{kcal.mol}^{-1}$
$\mathbf{13}_o^{2+}$	298	29,8±0,2	6,4	19±3
	308	60,1±0,9	3,2	
	318	198,5±5,2	1,0	
poly( $\mathbf{13}_o\text{Fe}^{4+}$ )	298	36,1±0,1	5,3	17±2 <sup>a</sup>
	308	97,8±0,4	2,0	
	318	194,0±9,0	1,0	
poly( $\mathbf{13}_o\text{Co}^{4+}$ )	298	30,7±0,2	6,3	19±2 <sup>a</sup>
	308	98,7±0,5	2,0	
	318	209,7±3,9	0,9	
poly( $\mathbf{13}_o\text{Zn}^{4+}$ )	298	26,8±0,2	7,2	20±3 <sup>a</sup>
	308	58,7±1,0	3,2	
	318	190,9±5,2	1,0	

<sup>a</sup>  $E_a$  calculée par une mole de monomère.

## 2.4. Etude par diffusion dynamique de la lumière (DLS) des polymères solubles poly( $\mathbf{13}_f\text{M}^{4+}$ )

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été réalisées en collaboration avec le Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), Grenoble par Dr. Christophe Travelet.

La DLS est une des méthodes les plus utilisées pour déterminer le rayon hydrodynamique des espèces en solution. L'irradiation par un faisceau de lumière monochromatique d'une solution contenant des particules sphériques en mouvement brownien provoque un décalage Doppler lorsque la lumière frappe la particule mobile, changeant ainsi la longueur d'onde de la lumière incidente. Ce décalage est liée à la taille de la particule ce qui rend possible la détermination de la distribution de la taille des sphères en solution, et permet de donner une description du mouvement de la particule dans le milieu.

La concentration en monomère utilisée pour la préparation des solutions de polymère pour l'ensemble des analyses DLS effectuées est de  $5.10^{-6}$  M en monomère. Les analyses indiquent

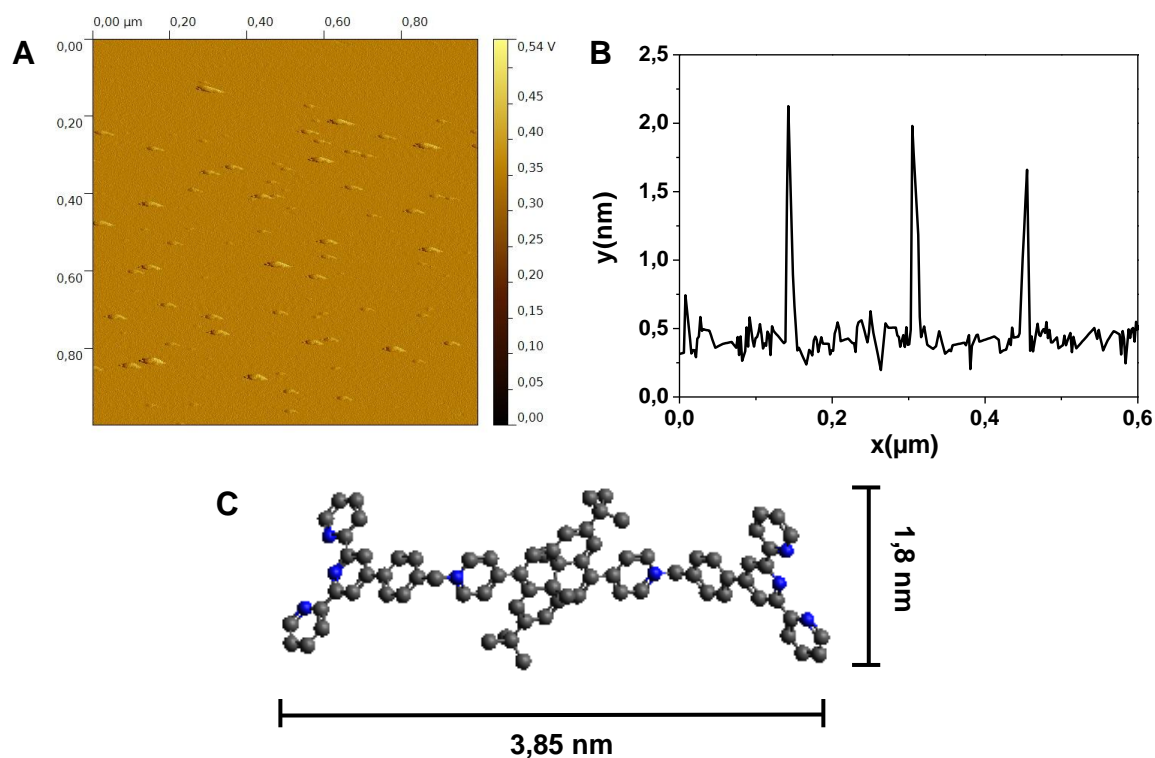
la présence en solution de deux populations distinctes pour les polymères poly(**13**<sub>o</sub>Fe<sup>4+</sup>) et poly(**13**<sub>o</sub>Zn<sup>4+</sup>). Elles sont distribuées entre espèces de petite taille présentant un rayon hydrodynamique R<sub>h</sub> de 10 ou 15 nm, et espèces de plus grande taille avec un R<sub>h</sub> de 180 ou 220 nm respectivement pour les polymères poly(**13**<sub>o</sub>Fe<sup>4+</sup>) et poly(**13**<sub>o</sub>Zn<sup>4+</sup>). Concernant poly(**13**<sub>o</sub>Co<sup>4+</sup>), une seule population d'espèces a été mise en évidence avec un rayon hydrodynamique de 25 nm. Afin de déterminer la nature et la morphologie de ces deux populations, des études par microscopie à force atomique ont été réalisées.

## 2.5. Etude par microscopie à force atomique (AFM) des polymères solubles poly(**13**<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>)

Une caractérisation par microscopie à force atomique a été effectuée au département de chimie moléculaire (DCM), Grenoble, par M. Hugues Bonnet, pour déterminer la morphologie et l'organisation à deux dimensions des polymères sur une surface de mica, en complément des résultats obtenus en DLS.

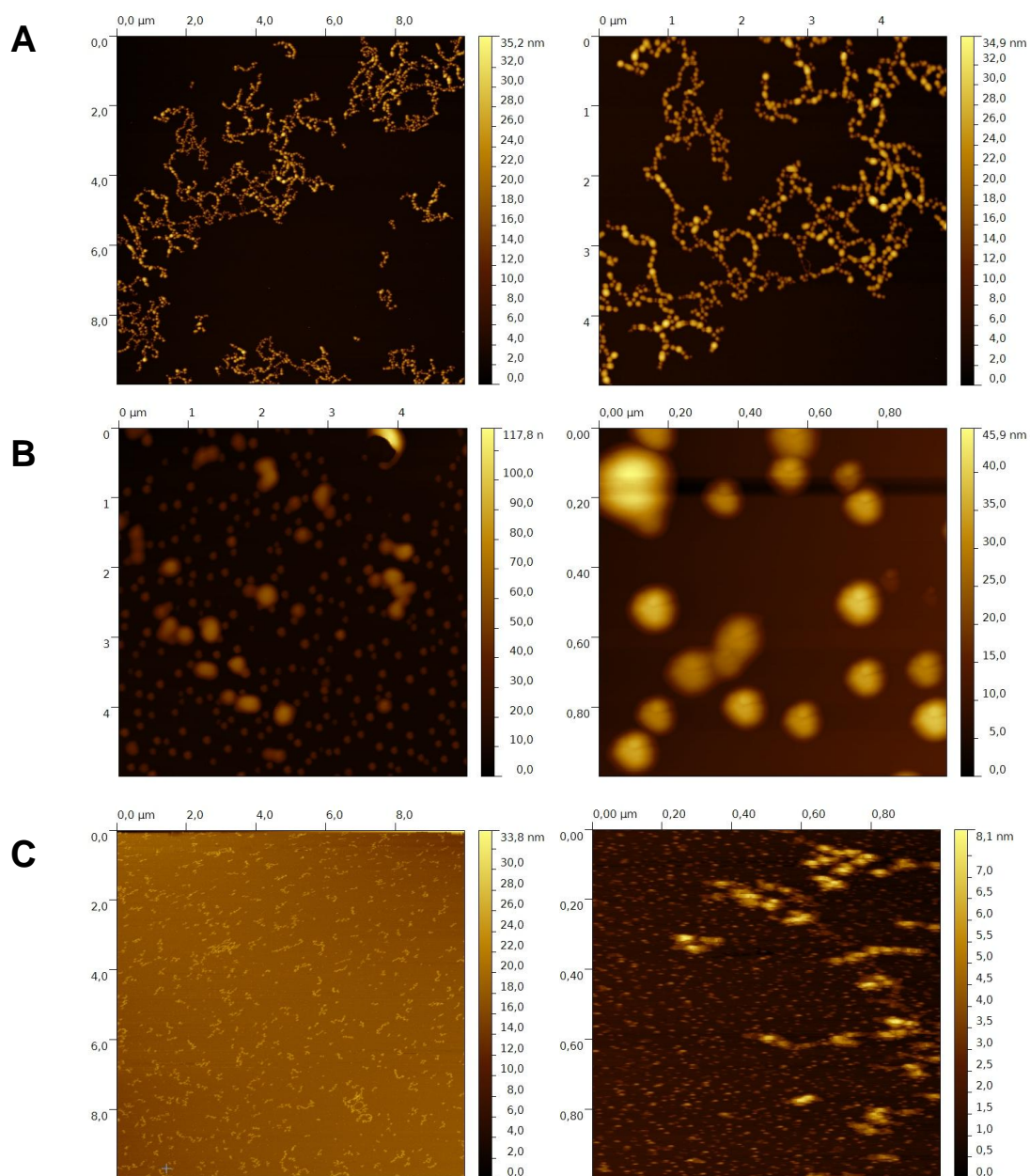
La topographie de la surface du ligand **13**<sub>f</sub><sup>2+</sup> et des polymères auto-assemblés est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping (Molecular Imaging Scientec, les Ulis, France). Le balayage est réalisé à température ambiante. Plusieurs images à différentes échelles et à différentes positions de la plaquette sont enregistrées.

Le ligand **13**<sub>f</sub><sup>2+</sup> non complexé, déposé sur la surface de mica par simple dépôt d'une goutte de ligand dissout dans l'acétonitrile suivi par un séchage à l'air, apparaît sous forme de petites particules isolées (**Figure 90**). La hauteur de ces particules est de l'ordre de 2 nm, ce qui est en accord avec les dimensions de la molécule **13**<sub>f</sub><sup>2+</sup> déterminées par simple modélisation. L'interaction entre **13**<sub>f</sub><sup>2+</sup> et le substrat de mica est de nature électrostatique car le mica fraîchement clivée porte des charges négatives.<sup>46</sup>



**Figure 90.** Image AFM du ligand  $13f^{2+}$  sur une surface mica (A). Section du profil de l'image (B). Modèle de la molécule  $13f^{2+}$  dessinée par le logiciel Avogadro (C).

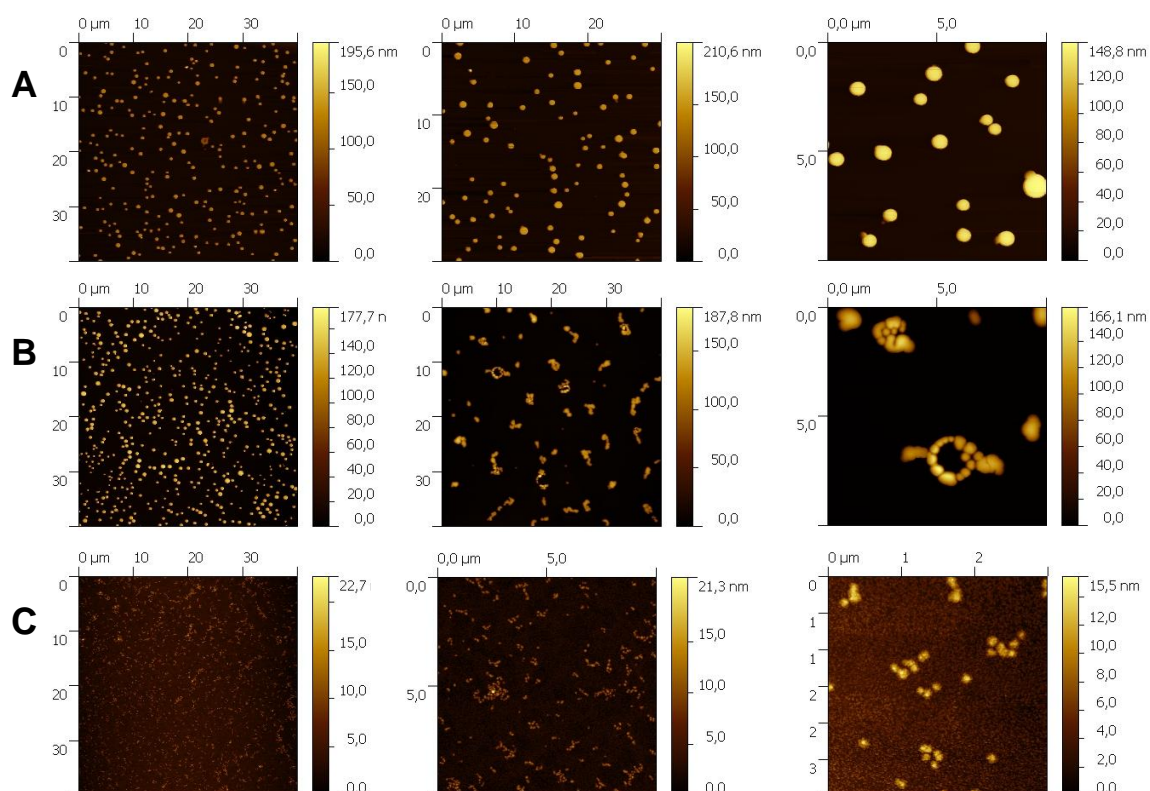
Les polymères poly( $13fM^{4+}$ ) préparés in situ par mélange équimolaire métal : ligand dans une solution d'acétonitrile (1 mM en monomère) ont également été déposés sur une surface de mica de la même façon que le ligand libre. Les images AFM (**Figure 91**) des polymères obtenues juste après élaboration en solution montrent une distribution presque homogène du dépôt. Des petites particules sphériques distinguables et collées les unes aux autres sont cependant observées. Le diamètre des nanoparticules dépend de l'ion métallique impliqué. Une étude statistique a permis de déterminer le diamètre moyen de ces nanoparticules. Le diamètre des nanoparticules sphériques des poly( $13fFe^{4+}$ ) et poly( $13fZn^{4+}$ ) est respectivement de l'ordre de  $27 \pm 3$  nm et  $34 \pm 9$  nm (**Figure 91**) alors que les nanoparticules de poly( $13fCo^{4+}$ ) sont deux fois plus petites avec un diamètre moyen calculé de  $12 \pm 1$  nm.



**Figure 91.** Images AFM des poly( $13fFe^{4+}$ ) (A), poly( $13fZn^{4+}$ ) (B) et poly( $13fCo^{4+}$ ) (C) sur une surface de mica.

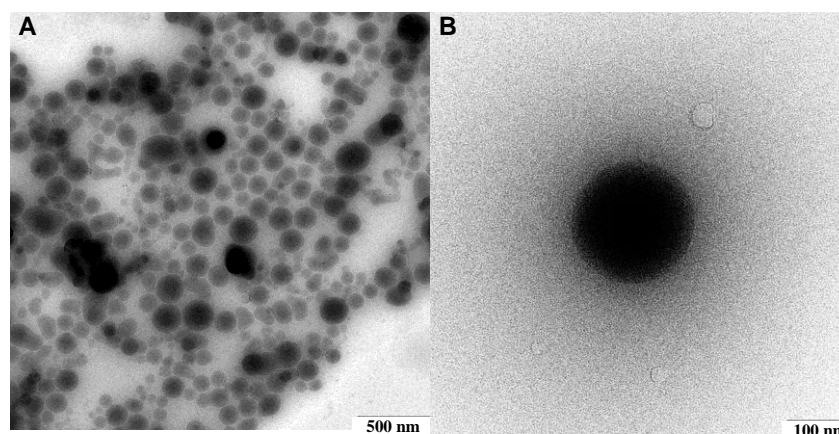
Des analyses AFM (**Figure 92**) ont été à nouveau réalisées en partant des mêmes solutions laissées trois mois à l'abandon à l'abri de la lumière. Les dépôts sur la surface de mica sont réalisés de la même façon que celles qui ont produit les premières images décrites ci-dessus. Ces nouvelles images montrent des particules sphériques de diamètres 3 à 5 fois supérieurs à ceux obtenus lors de la première expérience avec des valeurs de l'ordre de  $134 \pm 39$  nm et  $96 \pm 40$  nm respectivement pour poly( $13fFe^{4+}$ ) et poly( $13fZn^{4+}$ ) alors que les particules de poly( $13fCo^{4+}$ ) restent inchangées avec un diamètre moyen de  $11 \pm 2$  nm très proche de la valeur initiale (**Figure 92**). Au cours du temps, une agrégation des nanoparticules de

poly( $13_f\text{Fe}^{4+}$ ) et poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) suivie de leur fusion est sans doute à l'origine de ces observations.



**Figure 92.** Images AFM des poly( $13_f\text{Fe}^{4+}$ ) (A), poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) (B) et poly( $13_f\text{Co}^{4+}$ ) (C) déposés sur mica, enregistrement trois mois après leur élaboration en solution dans les mêmes conditions que **Figure 91**.

Ces particules de poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) sur surface de mica ont également été caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM) (**Figure 93**). Les images obtenues montrent une répartition homogène des particules sphériques sur la surface avec un diamètre moyen de l'ordre de 100 nm, en accord avec les résultats obtenus par AFM.

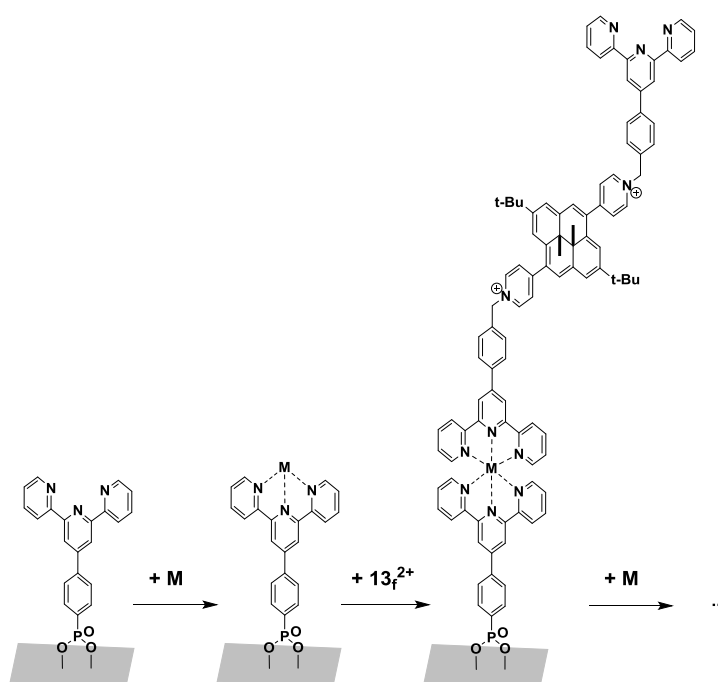


**Figure 93.** Images TEM de poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) déposées sur une surface de mica dans les mêmes conditions que **Figure 92**.



### 3. Films minces de polymères de coordination

Afin de pouvoir mettre en œuvre les polymères de coordination dans des dispositifs ou des matériaux fonctionnels, l'étape suivante consiste à les "hétérogénéiser", en considérant leur immobilisation sur surface. La technique retenue pour la préparation de ces couches minces est l'assemblage multicouches séquentiel, aussi appelée technique "couche par couche".<sup>47</sup> Cette méthode permet un contrôle précis de l'épaisseur de l'assemblage moléculaire tout en offrant la possibilité de changer entre chaque couche la nature du métal et/ou du ligand pour obtenir des polymères hétérométalliques impossible à préparer en solution. Dans le cadre de ce travail, les surfaces ont été préparées en considérant le ligand photochrome  $13_f^{2+}$  (Schéma 22).



**Schéma 22.** Représentation schématique du processus d'élaboration des films minces sur une surface d'ITO par la technique couche par couche.

#### 3.1. Elaboration des couches minces

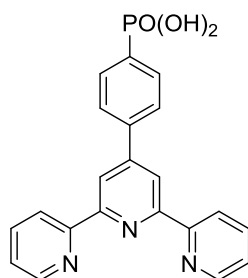
##### 3.1.1. Le choix du substrat

Différents types de substrats (Au, Si, SiO<sub>2</sub>, verre, ITO...) peuvent être considérés dans l'élaboration de ce type de dépôt. Notre choix s'est porté sur la surface d'ITO (oxyde d'indium et d'étain), à la fois transparente et conductrice, permettant ainsi de suivre la formation des couches minces et de les caractériser par spectroscopie UV-visible et par électrochimie.



### 3.1.2. La couche d'accrochage

Le choix du ligand d'ancrage dépend à la fois de ses propriétés d'accrochage adaptées au substrat choisi et de ses propriétés de complexation assurant la croissance ultérieure du polymère. Dans le cadre de notre étude, la surface d'accrochage a été élaborée par immobilisation sur le substrat d'ITO de l'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzenephosphonique<sup>48</sup> (**Figure 94**). Cette étape est réalisée par simple trempage de la surface d'ITO dans une solution millimolaire de cet acide dans le chloroforme. L'immobilisation résulte d'une réaction d'estérification entre le groupement acide de la molécule d'accrochage et des groupements hydroxyyles présents sur la surface d'ITO.



**Figure 94.** Structure de la molécule d'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzenephosphonique utilisée pour l'élaboration de la couche d'accrochage.

### 3.1.3. Assemblage des couches minces

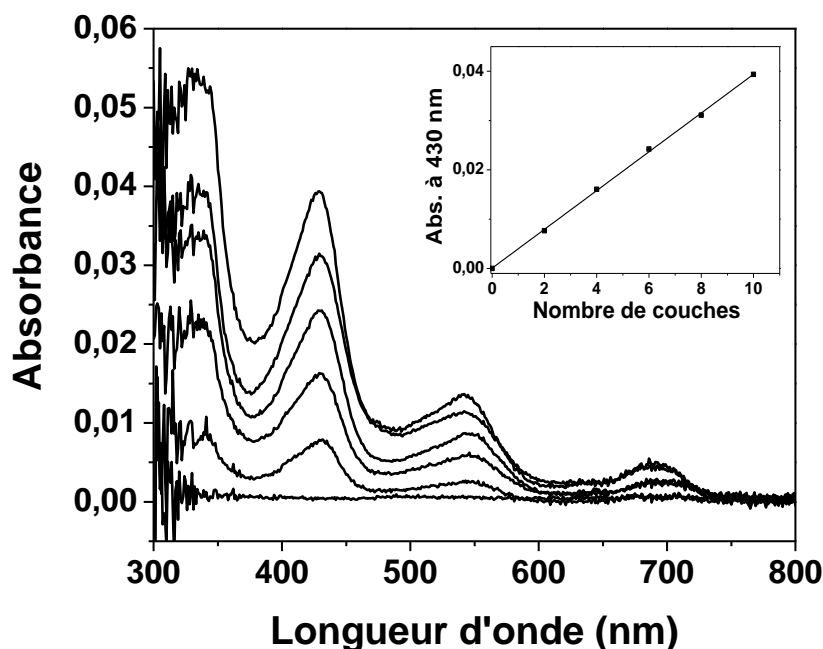
Une fois le substrat fonctionnalisé par une couche d'accrochage, les couches minces sont élaborées en suivant la technique couche par couche qui consiste à tremper séquentiellement le substrat dans différentes solutions (**Schéma 22**).

Lors d'une première étape, le substrat est plongé dans une solution de cation métallique  $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,05 M dans l'éthanol) pendant deux minutes, puis lavé deux fois pendant dix secondes à l'éthanol. La deuxième étape consiste à tremper le substrat pendant deux minutes dans une solution de ligand  $\mathbf{13}_f(\text{BF}_4)_2$  (1 mM dans un mélange éthanol : chloroforme (1 : 1, v : v)), et lavé à nouveau à l'éthanol deux fois pendant 10 secondes. Ces deux étapes constituent un cycle qui est répété autant de fois que désiré, selon le nombre de couche visé.

## 3.2. Caractérisation des couches minces par spectroscopie UV-visible

Les couches minces de  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+})/\text{ITO}$ ,  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+})/\text{ITO}$  et  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+})/\text{ITO}$  sont caractérisés « à sec » et sous atmosphère inerte par spectrophotométrie. La **Figure 95** représente à titre d'exemple, le suivi de la croissance du film  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+})/\text{ITO}$  en fonction du nombre de cycles de dépôts. On observe une augmentation linéaire en intensité de la bande

d'absorption à 430 nm (**Figure 95**, en insert) avec le nombre de cycles. Ce résultat indique que dans chaque cycle de dépôt, la même quantité de matière est déposée suggérant une bonne homogénéité du dépôt. Des résultats similaires ont été obtenus pour poly(**13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup>**)/ITO et poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**)/ITO. Les longueurs d'onde des pics d'absorption des trois polymères sont regroupées dans le **Tableau 19**.



**Figure 95.** Suivi par spectroscopie UV-visible de la croissance du poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**)/ITO en fonction du nombre de cycle de dépôts. En insert: évolution de l'absorbance à 430 nm.

**Tableau 19.** Longueurs d'onde des pics d'absorption des films minces poly(**13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup>**)/ITO, poly(**13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup>**)/ITO et poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**)/ITO (15 couches équivalentes).

Composé	$\lambda_{\max}$ /nm
poly( <b>13<sub>f</sub>Co<sup>4+</sup></b> )/ITO	338, 428, 543, 690
poly( <b>13<sub>f</sub>Fe<sup>4+</sup></b> )/ITO	336, 428, 578, 690
poly( <b>13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup></b> )/ITO	342, 425, 543, 693

### 3.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X des couches minces de poly(**13<sub>f</sub>Zn<sup>4+</sup>**)/ITO

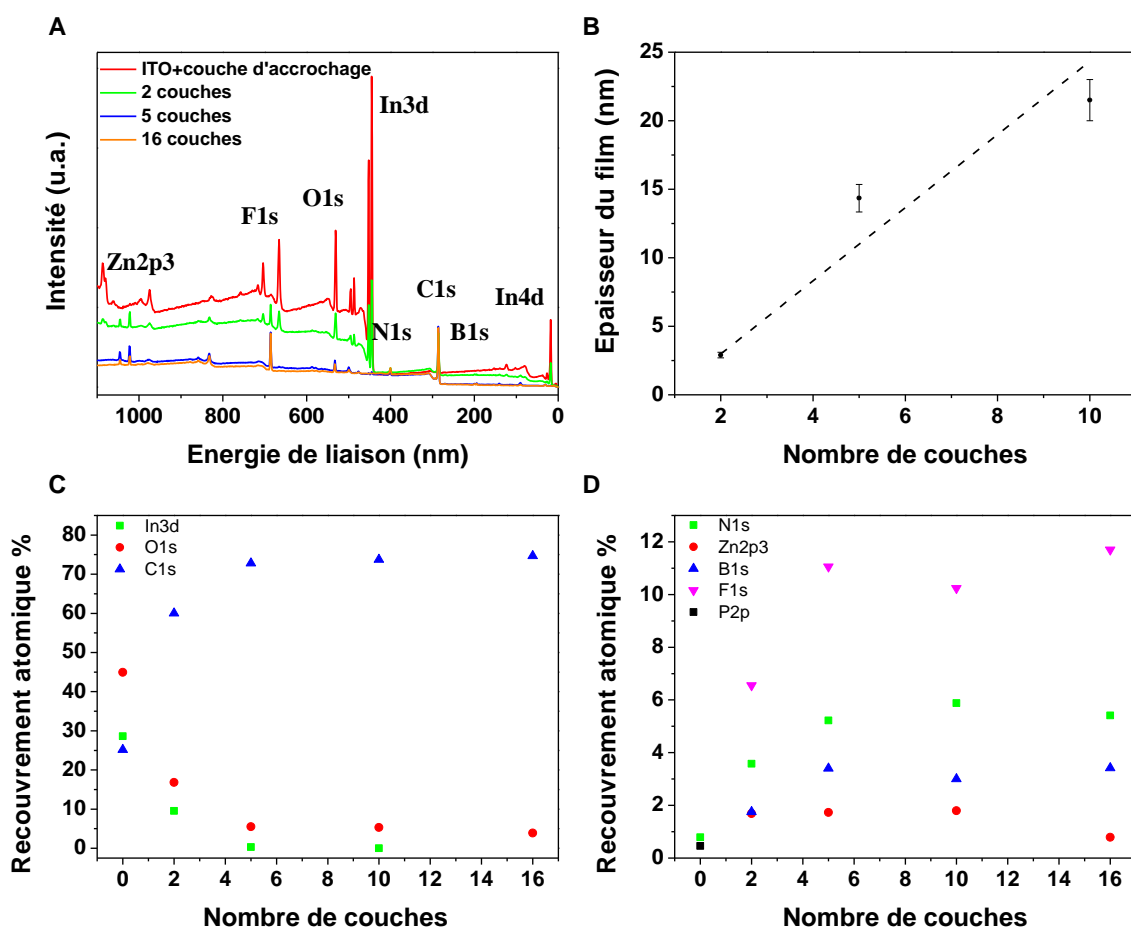
Les mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des systèmes (ITODYS), Paris, par Dr. Frédéric Lafolet.

La technique XPS permet de confirmer la conception séquentielle couche par couche du film mince poly(**13<sub>f</sub>M<sup>4+</sup>**) immobilisé sur la surface d'ITO sur une profondeur variant de 1 à 10 nm.

Des mesures XPS ont été effectuées sur des surfaces d'ITO fonctionnalisées par une couche d'accrochage seule puis par 2, 5, 10 et 16 couches de poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO (**Figure 96**).

Une surface d'ITO fonctionnalisée par une couche d'accrochage d'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzenephosphonique est préalablement caractérisée. Sur le spectre XPS, on observe en plus de la signature des atomes C (El = 285,27 eV, 1s), O (El = 530,49 eV, 1s) et In (El = 444,78 eV, 3d)<sup>51</sup> celle des atomes N (El = 400,40 eV, 1s) et P (El = 132,69 eV, 2p)<sup>50</sup> confirmant le greffage de l'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzenephosphonique sur la surface d'ITO (**Figure 96A**).

Les spectres XPS de la surface d'ITO fonctionnalisée par poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO (2, 5, 10, 16 couches) présentent en plus de la signature des atomes de C (1s), N (1s), O (1s) et In (3d), celle des atomes de B (El = 194,40 eV, 1s), F (El = 686,20 eV, 1s), et Zn (El = 1022,60 eV, 2p<sup>3</sup>)<sup>52</sup> ce qui confirme le greffage effectif du polymère de coordination sur la surface d'ITO.



**Figure 96.** A) Spectres XPS des surfaces ITO fonctionnalisées par une couche d'accrochage (ITO+couche d'accrochage) et par un film mince de 2, 5 et 16 couches. B) Variation de l'épaisseur du film mince poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO en fonction du nombre de couches déposées. C et D) Pourcentage du recouvrement atomique en fonction du nombre de couches du film mince.

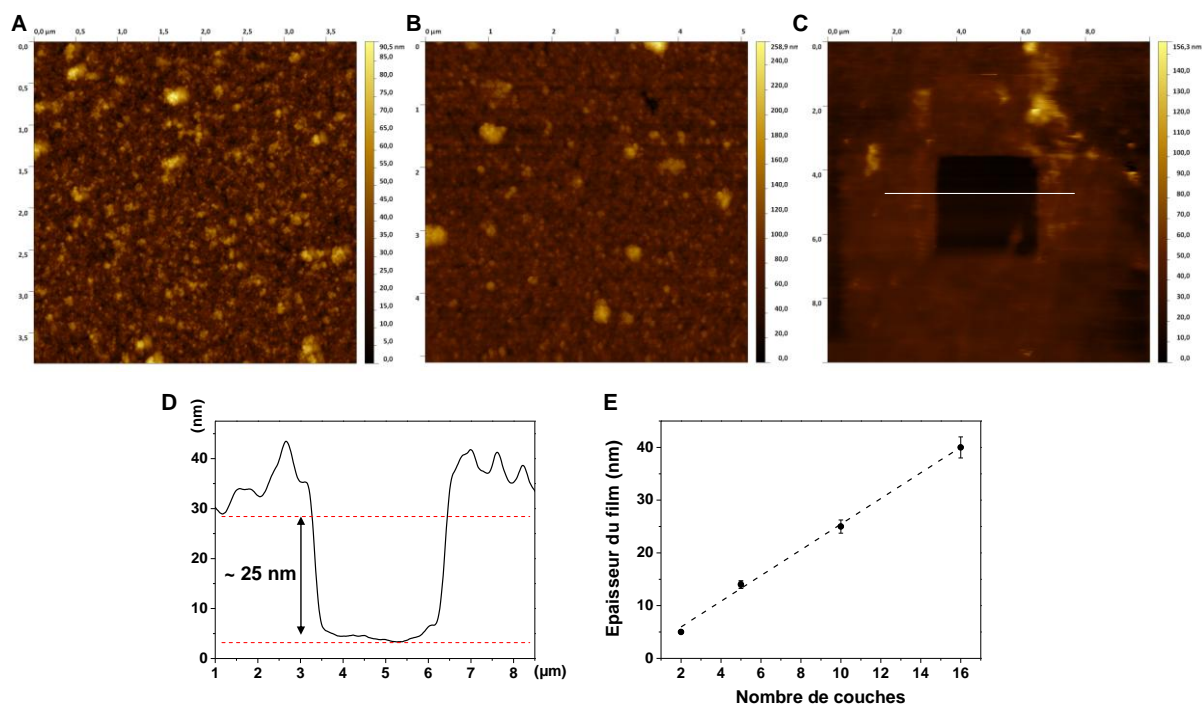
L'intensité du signal des atomes In (3d) et O (1s), sous forme d'oxyde In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du substrat d'ITO, diminue lors de l'augmentation du nombre de couches du film mince greffé sur ITO alors que celle des signaux des atomes C (1s), N (1s), B (1s), F (1s), et Zn (2p<sup>3</sup>) augmente en raison du recouvrement progressif de la surface du substrat d'ITO (**Figure 96C-D**). Les profils saturés des signaux XPS (**Figure 96A-C-D**) sont attribués à des limitations techniques telles que la profondeur d'analyse des mesures XPS.

La croissance couche par couche du film mince a été également estimée par l'épaisseur du film immobilisé sur le substrat ITO en fonction du nombre de couches greffées calculée selon la relation<sup>53</sup>:  $d = - \lambda \cos \theta \ln (I/I_0)$ .  $d$  représente l'épaisseur du film.  $I_0$  et  $I$  correspondent respectivement à l'intensité du signal de l'atome In (3d) avant et après formation du film.  $\lambda$  est la longueur du libre parcours moyen du photoélectron de l'atome In (3d) dans le film ( $\lambda = 3,5$  nm dans ce cas).  $\theta$  est l'angle de départ des rayons X par rapport à la normale de la surface ( $\theta = 0$  dans ce cas). Cette relation est applicable pour les surfaces à 2, 5 et 10 couches. Au-delà de 10 couches, le signal de l'atome In (3d) n'est plus visible (**Figure 96C**) et la relation ne s'applique plus. Cette épaisseur varie logiquement en fonction du nombre de couches greffées sur la surface. La corrélation linéaire (**Figure 96B**) entre l'épaisseur et le nombre de couches constituant le film indique que l'assemblage reste a priori ordonné jusqu'à une épaisseur de 25 nm. La pente de cette droite permet de déterminer une augmentation en épaisseur de l'ordre de  $2,6 \pm 0,4$  nm à chaque dépôt d'une couche supplémentaire.

### 3.4. Caractérisation par AFM des couches minces de poly(13fZn<sup>4+</sup>)/ITO

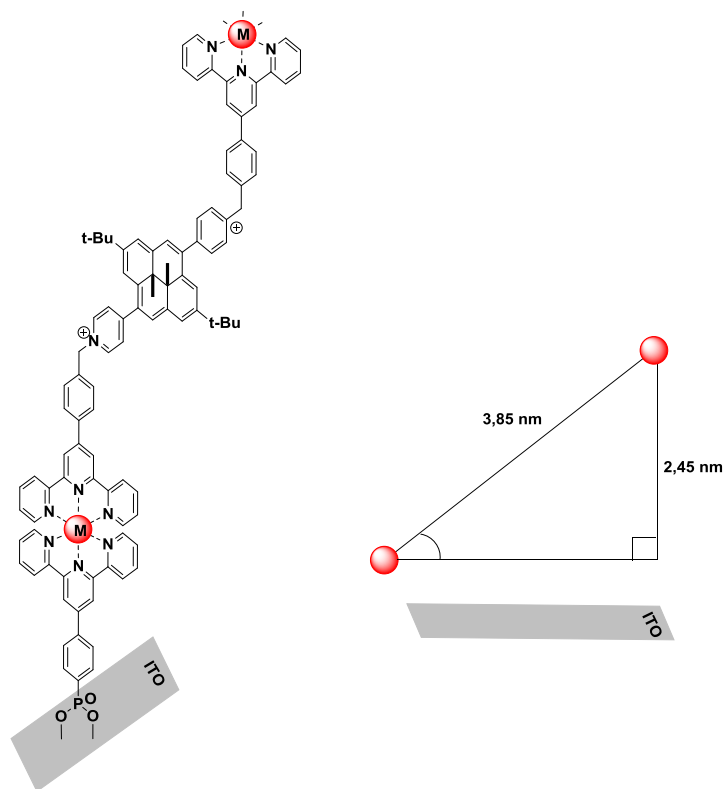
Les images AFM des films minces de poly(13fZn<sup>4+</sup>)/ITO de 16 et 5 couches, par exemple, sont représentées **Figure 97A-B**. L'épaisseur des films minces immobilisés sur ITO peut être quantifiée par AFM (**Figure 97C**). Cette épaisseur a été estimée en rayant la surface fonctionnalisée avec la pointe pour atteindre la surface nue sur une zone définie de 3x3  $\mu$ m. La surface d'ITO présente ainsi une zone fonctionnalisée et une autre non fonctionnalisée par poly(13fZn<sup>4+</sup>) (**Figure 97C**). Le profil d'une section (**Figure 97D**) d'une image AFM obtenue en mode contact reflète alors la différence en épaisseur entre les deux différentes zones définies. La corrélation linéaire entre l'épaisseur et le nombre de couches constituant le film (**Figure 97E**) indique que l'assemblage reste bien ordonné jusqu'à une épaisseur de 40 nm du film mince. La pente de cette droite permet de déterminer une augmentation en épaisseur de

l'ordre de  $2,45 \pm 0,08$  nm après chaque dépôt d'une couche supplémentaire. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par XPS.



**Figure 97.** Images AFM des films minces de poly( $13fZn^{4+}$ )/ITO de (A) 16, (B) 5 et (C, après rayure) 10 couches. (D) Représentation du profil d'une section de l'image AFM du film mince à 10 couches représentée dans (C). (E) Représentation graphique de la variation de l'épaisseur du poly( $13fZn^{4+}$ )/ITO en fonction du nombre de couches.

En comparant cette valeur à la distance estimée entre deux centres métalliques consécutifs de  $\sim 3,85$  nm, nous avons déterminé un angle d'inclinaison moyen du film mince immobilisé de  $\sim 40^\circ$  par rapport au plan de la surface d'ITO (**Figure 98**). Cette valeur d'angle d'inclinaison obtenue est en accord avec celle d'autre métallopolyimère, comportant des sites rédox de  $Fe(tpy)_2^{2+}$ , immobilisé sur une surface d'au par la technique couche par couche.<sup>24</sup>

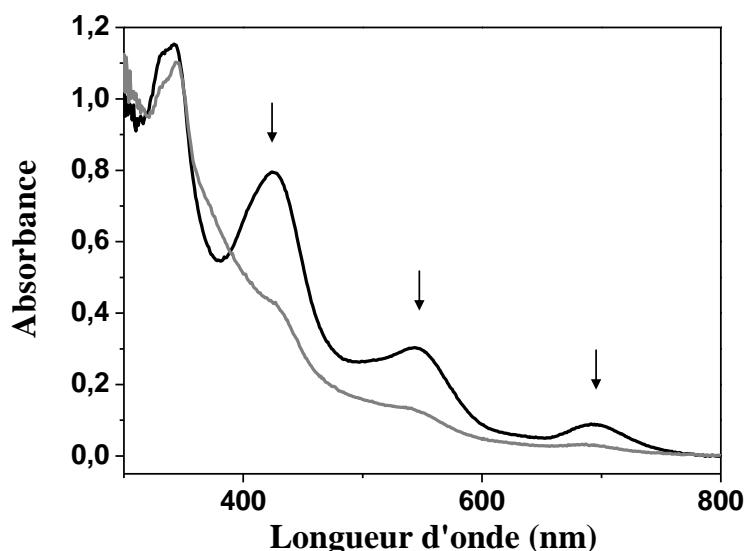


**Figure 98.** Représentation de l'angle d'inclinaison moyen du film mince de 40 nm d'épaisseur par rapport au plan de la surface d'ITO.

### 3.5. Isomérisation de la forme fermée à la forme ouverte des couches minces: étude par spectroscopie UV-visible

La photoisomérisation des films minces a été suivie par spectroscopie UV-visible en soumettant les surfaces fonctionnalisées à une irradiation visible ( $\lambda > 630$  nm, 500 W) avec une source lumineuse située à 2 cm de l'échantillon et sous atmosphère inerte.

Dans le cas des polymères poly( $\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+}$ )/ITO et poly( $\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+}$ )/ITO (15 couches équivalentes) aucun changement significatif du spectre UV-visible n'a été observé au bout de 2 heures d'irradiation. Seul poly( $\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO subit une photoconversion marquée. Ce résultat peut être expliqué par une inhibition de l'absorption lumineuse par le centre métallique. L'ion métallique de zinc, rédox inactif, n'a aucun effet sur la conversion du noyau DHP. Cet effet inhibiteur est également observé en solution avec poly( $\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+}$ ) et poly( $\mathbf{13}_f\text{Fe}^{4+}$ ) (voir paragraphe 2.3.1) et les complexes de référence  $\text{Co}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  et  $\text{Fe}(\mathbf{9}_f)_2^{4+}$  (voir chapitre IV). La **Figure 99** illustre l'évolution des spectres UV-visible du film mince de poly( $\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO au cours de l'irradiation dans le visible.

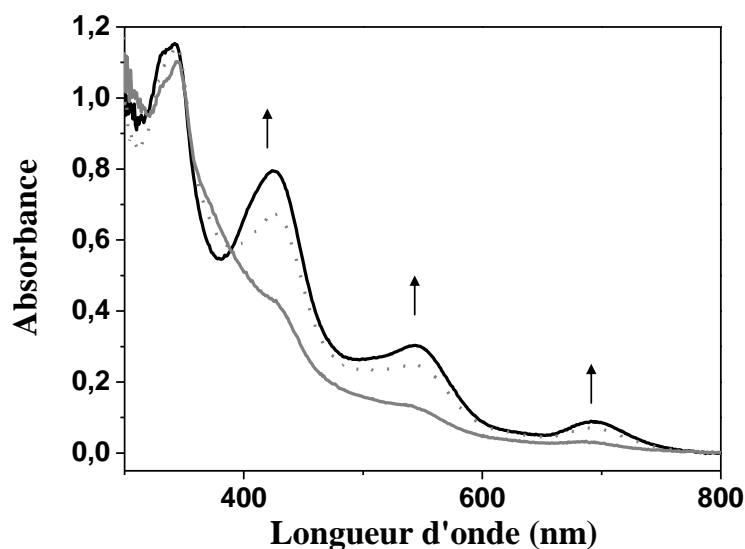


**Figure 99.** Spectres UV-visible au cours de la photoconversion des films de poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO (15 couches équivalentes). Spectre initial en trait plein noir enregistré avant irradiation, spectre final trait plein gris enregistré après une heure d'irradiation dans le domaine du visible ( $> 630$  nm, 500 W).

Une diminution progressive des bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP, à 693 nm, 543 nm, 425 nm et 342 nm, est observée tandis qu'une nouvelle bande sous forme d'un épaulement à 375 nm indiquant la formation du poly( $13_o\text{Zn}^{4+}$ )/ITO apparaît progressivement. Après 1 heure d'exposition au rayonnement visible, aucune évolution ultérieure appréciable dans le spectre n'est observée. En prenant en compte la valeur de l'absorbance minimale atteinte en fin de processus pour la bande à 425 nm du poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO irradié, un taux de conversion  $> 80\%$  est obtenu pour poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO.

### **3.6. Relaxation thermique de la forme ouverte à la forme fermée des couches minces: étude par spectroscopie UV-visible**

Le processus retour de la forme ouverte à la forme fermée a été étudié pour poly( $13_o\text{Zn}^{4+}$ )/ITO par voie thermique. L'évolution du spectre UV-visible est représentée **Figure 100**.



**Figure 100.** Spectres UV-visible au cours de la relaxation thermique des films de poly( $13_oZn^{4+}$ )/ITO (trait plein gris) vers poly( $13_fZn^{4+}$ )/ITO (pointillé gris). Le spectre de la forme fermée initiale est représenté en traits pleins en noir ; 15 couches, température ambiante, temps total de retour: 4 jours.

Les films minces de poly( $13_fZn^{4+}$ )/ITO (15 couches équivalentes) initialement sous forme fermée sont préalablement irradiés dans le visible jusqu'à atteindre le taux maximal de conversion en forme ouverte. La relaxation thermique est suivie à température ambiante et à l'obscurité pendant quatre jours. Au cours de cette conversion, on observe systématiquement une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la forme fermée de l'unité photochrome. L'analyse des bandes d'absorption montre que 70% de la forme initiale de poly( $13_fZn^{4+}$ )/ITO sont restaurés dans ces conditions, le caractère photochrome réversible du centre DHP étant préservé au sein du film poly( $13_fZn^{4+}$ )/ITO.

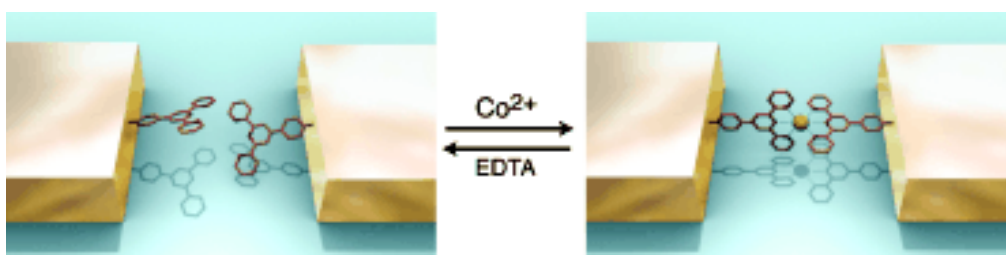
### 3.7. Propriétés électriques des couches minces

Parmi les composés commutables, les molécules photochromes constituent des systèmes très intéressants pour l'électronique, notamment pour la conception de dispositifs optoélectroniques. Dans ce domaine, notre objectif a été d'explorer les propriétés électriques d'un film mince comportant l'unité photochrome DHP et de tester ses potentialités en étudiant la conductivité d'une jonction moléculaire incorporant poly( $13_fZn^{4+}$ )/ITO rédox actif en fonction de l'état (ouvert ou fermé) du système photochrome.

Dans ce paragraphe, nous présentons la stratégie consistant à élaborer un système présentant des états bas en énergie et faciles à atteindre en incorporant des centres rédox actifs aux états d'énergie bien définis et qui permettent d'améliorer les processus de transfert de charges. Cet effet a été exploité lors d'études des propriétés électrochimiques des films minces de

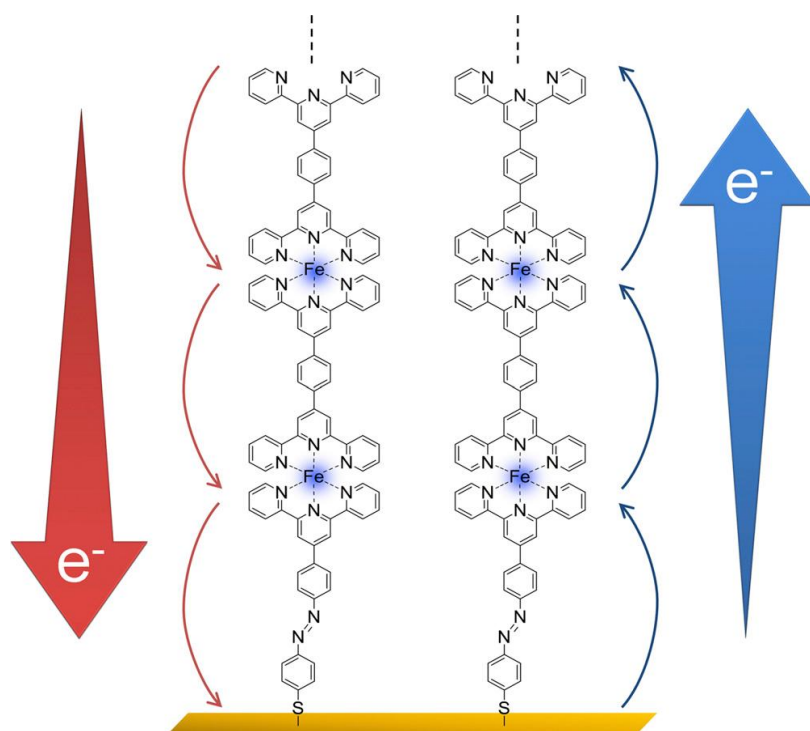


polymères rédox.<sup>54,55</sup> Le courant circulant à travers une jonction, dans un milieu diélectrique constitué soit par des molécules simples soit par des assemblages de molécules, dépend de l'écart d'énergie entre les niveaux de Fermi des électrodes constituant la jonction et les niveaux énergétiques des molécules situées entre les deux électrodes (généralement, il s'agit de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée en énergie ou de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse). La **Figure 101** illustre l'exemple d'une jonction activable par voie chimique. Les électrodes sont fonctionnalisées par greffage d'une monocouche d'un groupe terpyridine.<sup>56</sup> La liaison entre les deux électrodes fonctionnalisées est réalisée en ajoutant un centre métallique rédox ( $\text{Co}^{2+}$ ) fermant ainsi le circuit. La réouverture du circuit peut être réalisée en immergeant la jonction dans une solution d'EDTA.



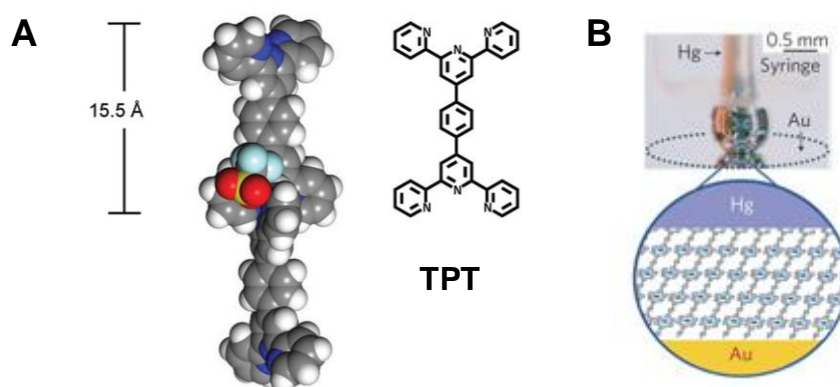
**Figure 101.** Représentation d'une jonction fermée par coordination de groupements terpyridine greffés sur des électrodes de platine et du  $\text{Co}^{2+}$  (figure reproduite de la réf. 56).

Nishihara et coll.<sup>57</sup> ont préparé des architectures moléculaires incorporant de multiples centres rédox de type  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  (**Figure 102**), greffés sur la surface d'une électrode d'or par la technique couche par couche. Une étude chronoampérométrique a permis de déterminer le mécanisme de transport des électrons au niveau du film moléculaire. Une conduction rédox intra-films dans laquelle les électrons effectuent des sauts séquentiels entre les sites rédox voisins  $\text{M}(\text{tpy})_2^{2+}$  a été proposée. Ce résultat s'est vu confirmé par d'autres études<sup>58-60</sup> montrant que le courant circulant à travers les molécules organiques peut être sensiblement amélioré par l'incorporation d'un centre rédox.<sup>61,62</sup>



**Figure 102.** Illustration du mécanisme de transfert d'électrons dans des électrodes d'or fonctionnalisées par des films moléculaires incorporant des centres rédox de type  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  (figure reproduite de la réf. 57).

Rampi et coll.<sup>24</sup> ont mis au point un film moléculaire conducteur de 40 nm de longueur. Ce système comportant de nombreux sites rédox de  $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$  ou  $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$  est assemblé sur une surface Au par la technique couche par couche en faisant appel à la complexation entre un ligand symétrique hexadentate 1,4-di(2,2',6',2''-terpyridine-4'-yl)benzene (TPT) et un centre métallique  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  (**Figure 103**).



**Figure 103.** Représentations schématiques A) du ligand ditopique TPT et B) de la jonction de type Au-film-Hg.

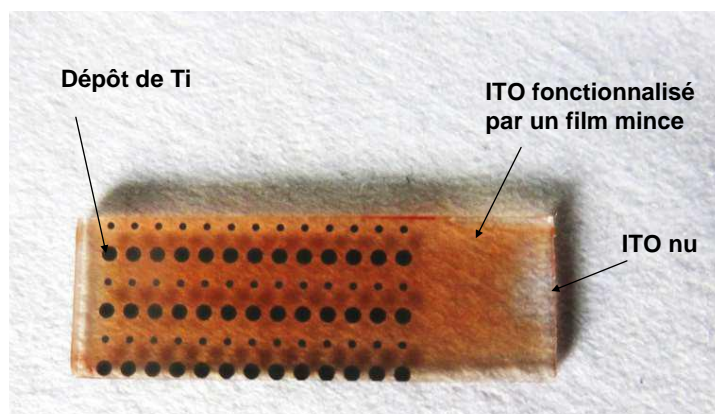
Dans cet exemple, des mesures de conductivité effectuées sur une jonction de type Au-film-Hg ont montré que la conductivité du film moléculaire dépend de la nature du centre

métallique incorporé. Les valeurs faibles du facteur d'atténuation, mais différentes selon le film mince ( $\text{Fe}^{2+}$  :  $0,028 \text{ A}^{-1}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  :  $0,001 \text{ A}^{-1}$ ), indiquent que le transport d'un électron à travers le film moléculaire, sur une longue distance, se fait sans atténuation significative de la vitesse du transfert d'électron.

### 3.7.1. Etude des propriétés électriques en fonction du nombre de couche du film mince commutable

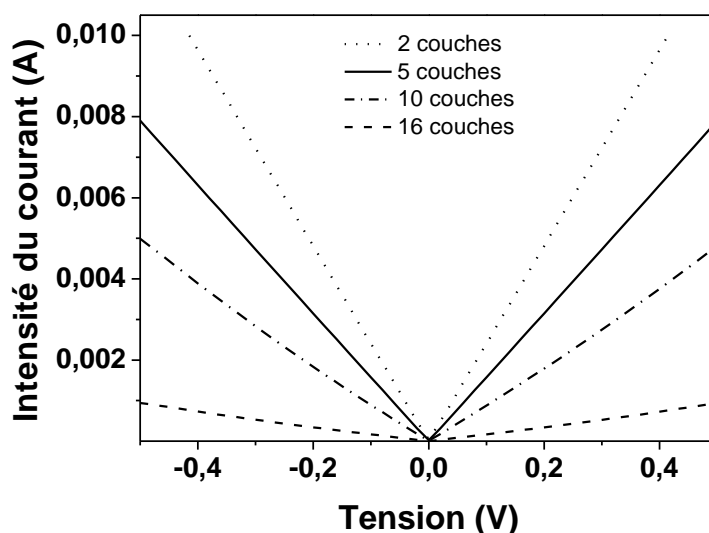
Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire d'Electronique Optoélectronique et microsystème (LEOM), Lyon, par Dr. Etienne Puyoo.

Les propriétés électriques des multicouches de  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{M}^{4+})/\text{ITO}$  ont été caractérisées en préparant une jonction de grande surface,  $\text{Ti-poly}(\mathbf{13}_f\text{M}^{4+})/\text{ITO}$  (**Figure 104**). Dans cette jonction,  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{M}^{4+})$  est déposé sous forme de film mince sur une électrode d'ITO transparente et conductrice et l'électrode de titane (Ti) est déposée par évaporation par canon à électrons.



**Figure 104.** Représentation photographique d'une jonction  $\text{Ti-poly}(\mathbf{13}_f\text{Co}^{4+})/\text{ITO}$ .

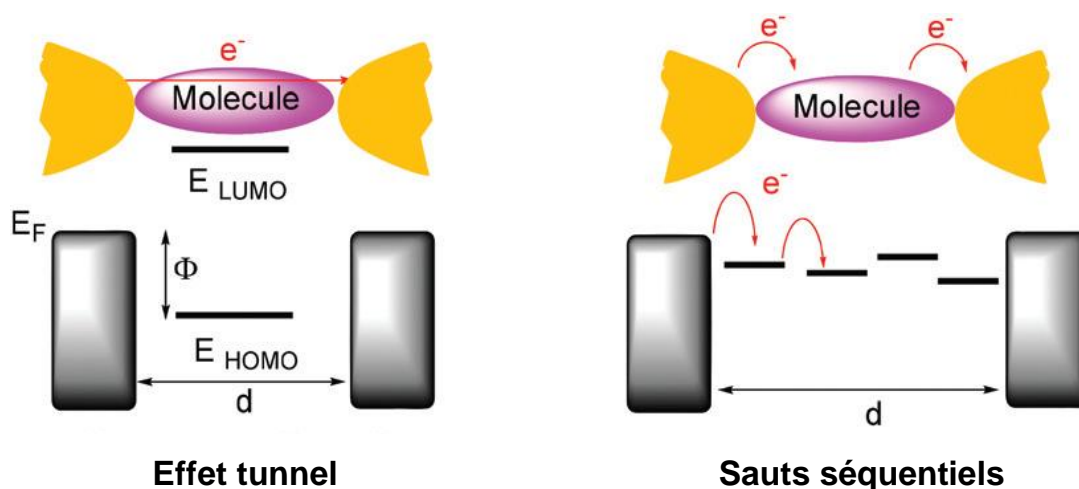
La **Figure 105** représente les courbes I-V des films moléculaires de  $\text{poly}(\mathbf{13}_f\text{Zn}^{4+})/\text{ITO}$  pour un nombre de couches caractéristiques du film mince compris entre 2 et 16 couches. La relation I-V présente clairement un comportement ohmique de la conductance pour les surfaces formées de 2, 5, 10 et 16 couches.



**Figure 105.** Courbes I-V des films moléculaires de poly( $13fZn^{4+}$ )/ITO de 2, 5, 10 et 16 couches.

La conception de films moléculaires présentant des propriétés de conductivité consiste à utiliser des chaînes moléculaires qui assurent un fort couplage entre les deux électrodes afin de favoriser le transfert d'électrons à travers ce pont. Dans ce contexte, l'exploitation du mécanisme de transport de charges avec différentes techniques (MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction), STM-BJ (Scanning Tunneling Microscope Break Junction), nanogaps, etc.) a été réalisée afin de comprendre l'influence de la nature des liaisons employées dans le système moléculaire et les niveaux d'énergie moléculaires sur la conductivité du film mince élaboré.

Dans le cas simple d'un film moléculaire de faible longueur (inférieure à 4 nm) et d'un grand écart d'énergie entre les niveaux de Fermi des électrodes constituant la jonction et les niveaux énergétiques des molécules situées entre les deux électrodes, un transfert direct d'électrons en une seule étape se fait par effet tunnel à travers les orbitales du film moléculaire. Dans le cas d'un film moléculaire plus long et d'un écart énergétique faible, le transport de charges se produit en deux étapes: de l'électrode vers le film moléculaire et du film moléculaire vers l'électrode. Ce mécanisme repose sur des sauts séquentiels des électrons transférés sur les orbitales du film moléculaire. Ce régime de transport est thermiquement activable, contrairement au transfert par effet tunnel (**Schéma 23**).<sup>63</sup>

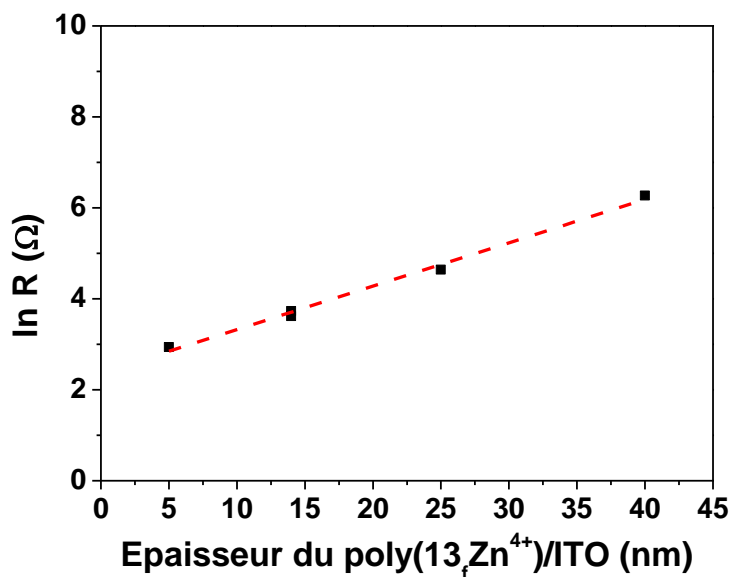


**Schéma 23.** Illustration schématique des deux mécanismes de transfert d'électrons: transport par effet tunnel et par des sauts séquentiels.<sup>63</sup>

Pour un mécanisme de transfert par effet tunnel, la conductance mesurée entre les deux électrodes varie exponentiellement avec la distance,  $d$ , séparant les deux électrodes suivant l'équation:  $I = I_0 e^{-\beta d}$ , où  $\beta$  représente le facteur d'atténuation qui relie les propriétés électriques à la structure électronique moléculaire.<sup>64</sup> De nombreuses études ont été réalisées avec des molécules organiques  $\pi$  conjuguées, telles que l'oligo(phénylène-éthynylène), conduisant à des facteurs d'atténuation de 2-6  $\text{nm}^{-1}$  (9  $\text{nm}^{-1}$  pour les alcanes thiols).<sup>65,66</sup>

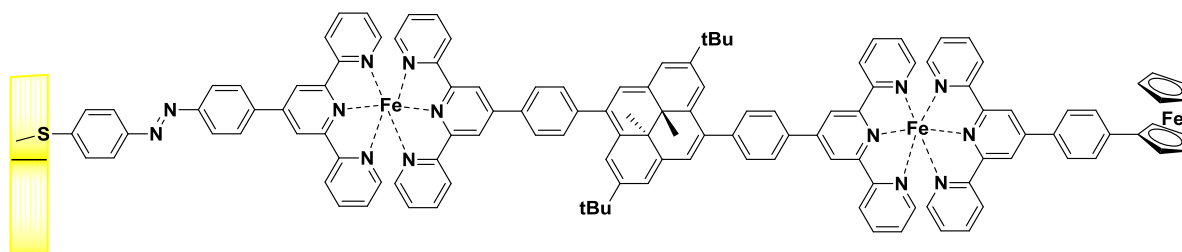
Lorsque la longueur du film moléculaire dépasse une distance critique de presque 4 nm, l'efficacité du transfert des électrons par effet tunnel devient faible et le transport par sauts séquentiels est alors dominant. Pour ce type de transfert d'électrons, la conductance du film moléculaire présente une faible dépendance à la longueur du film séparant les deux électrodes conduisant à des valeurs de  $\beta$  de 0,2-0,6  $\text{nm}^{-1}$ .<sup>66</sup>

La **Figure 106** représente la variation de la résistance au niveau de la jonction Ti-poly( $\mathbf{13fZn}^{4+}$ )/ITO en fonction de l'épaisseur du film mince photocommutable déterminée par AFM.



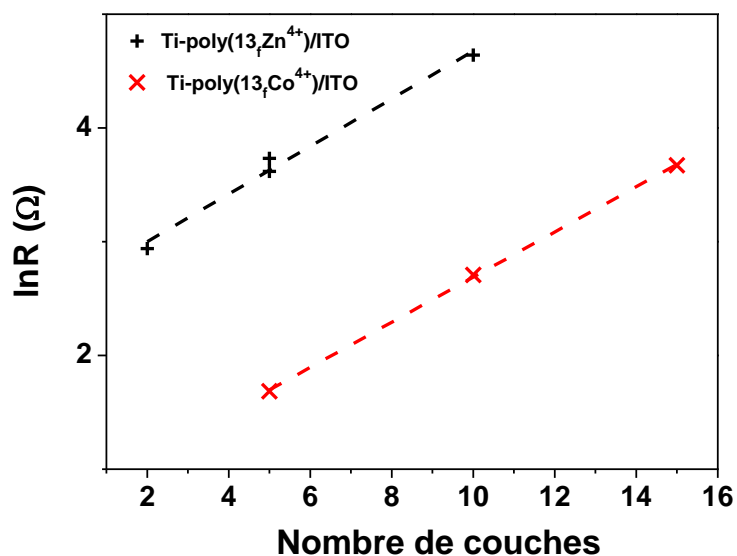
**Figure 106.** Représentation de la variation de  $\ln R$  en fonction de l'épaisseur du poly( $13fZn^{4+}$ ) greffé sur la surface d'ITO.

La pente de la droite (**Figure 106**) permet d'accéder à une valeur de  $\beta = 0,0090 \pm 0,0004 \text{ \AA}^{-1}$  pour la jonction Ti-poly( $13fZn^{4+}$ )/ITO. Cette faible valeur de  $\beta$  est en accord avec celle obtenue par des mesures chronoampérométriques pour un film mince d'un polymère de coordination comportant une unité photochrome DHP déposé sur une électrode Au ( $\beta = 0,008 \pm 0,006 \text{ \AA}^{-1}$ ) (**Schéma 24**).<sup>67</sup>



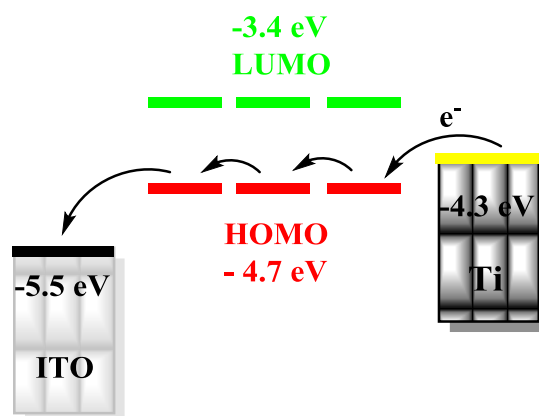
**Schéma 24.** Représentation schématique d'un film mince comportant une unité photochrome DHP.<sup>67</sup>

Des mesures de conductivité préliminaires pour une jonction de type Ti-poly( $13fCo^{4+}$ )/ITO ont été effectuées. Les mesures de conductivité de la jonction Ti-poly( $13fCo^{4+}$ )/ITO en fonction du nombre de couches du film mince permettent de comparer ce résultat avec celui de la jonction Ti-poly( $13fZn^{4+}$ )/ITO (**Figure 107**). Les pentes des droites très similaires laissent prévoir un comportement analogue pour les deux jonctions avec des valeurs de  $\beta$  très proches.



**Figure 107.** Représentation de la variation de la résistance en fonction du nombre de couches du film mince dans les jonctions Ti-poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO et Ti-poly( $13_f\text{Co}^{4+}$ )/ITO.

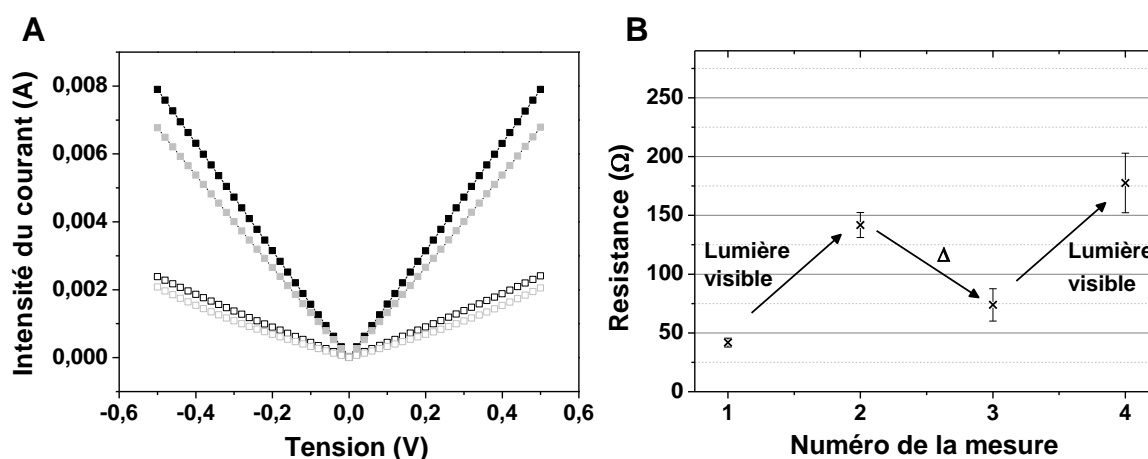
Un processus de transfert de charges multi-étapes régit par un mécanisme de sauts d'électrons entre les sites rédox du film mince (noyau DHP) peut être envisageable pour ce type de jonction plutôt qu'un transfert par effet tunnel.<sup>67</sup> Cette hypothèse est confirmée en traçant le diagramme d'énergie caractéristique de la jonction Ti-poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO qui permet de situer les valeurs des états énergétiques des centres rédox du poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) (-4,67 et -3.40 eV respectivement pour la HOMO et la LUMO) par rapport à celles des niveaux de Fermi des électrodes de Ti (-4,33 eV)<sup>68</sup> et d'ITO (-5,5 eV, après traitement UV-ozone).<sup>69</sup> Les valeurs des états énergétiques du poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) ont été calculées à partir des mesures électrochimiques effectuées en solution du poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ ) (voir paragraphe 2.3.4, Figure 86).



**Figure 108.** Diagramme d'énergie caractéristique de la jonction Ti-poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO.

### 3.7.2. Etude des propriétés électriques en fonction de l'état fermé ou ouvert du film mince commutable

L'objectif principal de cette étude est de montrer qu'il est possible de contrôler la conductance de la jonction Ti-poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO en appliquant un stimulus externe, photochimique et thermique. La variation de la conductance entre les formes DHP et CPD a été évaluée en considérant une jonction Ti-poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO en raison de son meilleur taux de photoconversion (>80%) comparé à celui de poly( $13_f\text{Co}^{4+}$ )/ITO et poly( $13_f\text{Fe}^{4+}$ )/ITO (voir paragraphe 3.5). Les courbes intensité-potential (I-V) ont été tracées avant et après un cycle d'ouverture et de fermeture du cœur photochrome du film mince à 5 couches. L'évolution de la résistance moyenne mesurée est présentée **Figure 109**. Dans une première étape, le film mince est irradié avec de la lumière visible à  $\lambda > 630$  nm pendant 30 minutes. Au cours de cette irradiation, la résistance mesurée entre les deux électrodes augmente et passe de 40 à 140  $\Omega$  (**Figure 109B**).



**Figure 109.** **A**) les courbes I-V du film moléculaires poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO composé de 5 couches, sous sa forme fermée initiale (■ noir), sous sa forme ouverte (□ noir) après irradiation visible  $\lambda > 630$  nm pour 30 minutes, après relaxation thermique à 25°C pendant 12 heures (■ gris) et après irradiation visible dans les mêmes conditions d'irradiation de départ (□ gris). **B**) Evolution de la résistance moyenne obtenue au cours de ces réactions successives.

Cet écart de conductance entre les formes DHP et CPD du film mince commutable poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO est attribué au fait que la réaction d'isomérisation s'accompagne d'une modification du degré de conjugaison et d'une perte d'aromaticité en passant de la forme DHP à la forme CPD. Il s'agit d'un système commutable capable de se convertir entre un état "ON", qui correspond à la forme fermée de conductance élevée et un état "OFF" caractéristique de l'état ouvert, moins conducteur. Cette première irradiation dans le visible est suivie d'un retour de la forme CPD à la forme DHP du système photochrome du film mince poly( $13_f\text{Zn}^{4+}$ )/ITO



par relaxation thermique à 25°C pendant 12 heures. La résistance mesurée diminue et passe de 140 à 70  $\Omega$ . Une dernière étape additionnelle vers la forme CPD par irradiation visible a été effectuée dans les mêmes conditions d'ouverture précédentes. La forme CPD photogénérée présente une valeur de résistance de 170  $\Omega$ , proche de celle obtenue suite à la première irradiation visible, signant une bonne réversibilité du processus. Le rapport de résistivité entre les formes DHP et CPD est de l'ordre de 3,5. Toutefois, cette variation reste modérée comparée à celle de la jonction à molécule unique incorporant une unité DHP préparée précédemment dans notre laboratoire et montrant un rapport de conductance très élevé entre les deux formes (ON/OFF > 10<sup>4</sup>), mais ces deux matériaux restent difficilement comparables car très différents dans leur conception.<sup>30</sup>

#### 4. Conclusion

Dans une première partie, ce chapitre présente l'étude en solution de métallopolymères dynamiques, solubles et photocommutables, élaborés in situ. Ces polymères obtenus en solution par auto-assemblage entre le ligand ditopique photochrome **13<sub>f</sub>**<sup>2+</sup> et l'ion métallique, présentent des coefficients de diffusion 3 à 10 fois supérieurs à celui du ligand libre. Le nombre moyen d'unités répétitives constituant le poly(**13<sub>f</sub>Fe**<sup>4+</sup>) est estimé entre 50 et 1100 unités.

Les différents assemblages formés en solution présentent des propriétés photochromes avec des processus de conversion réversibles et quantitatifs entre les formes DHP et CPD. Cependant, le caractère rédox des sous unités constitués des complexes de fer et de cobalt inhibe légèrement l'ouverture du noyau DHP tandis que l'ion métallique Zn<sup>2+</sup>, rédox inactif, ne modifie pas la vitesse de conversion par rapport à celle du ligand libre. En conséquence, le temps d'irradiation nécessaire pour une photoisomérisation quantitative des poly(**13<sub>f</sub>Fe**<sup>4+</sup>) et poly(**13<sub>f</sub>Co**<sup>4+</sup>) est deux fois supérieur à celui du ligand libre et du poly(**13<sub>f</sub>Zn**<sup>4+</sup>).

Des particules sphériques de diamètre compris entre 10 et 30 nm selon l'ion métallique considéré Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup> peuvent être observées une fois les métallopolymères préparés en solution déposés sur une surface de mica.

La deuxième partie de ce chapitre concerne les films minces de polymères de coordination élaborés sur des surfaces ITO par la technique couche par couche. L'étude de l'épaisseur du film mince poly(**13<sub>f</sub>Zn**<sup>4+</sup>)/ITO en fonction du nombre de couches déposées sur la surface permet d'estimer une augmentation en épaisseur de l'ordre de 2,45 nm après chaque dépôt d'une couche supplémentaire et un angle d'inclinaison de 40°.

Les films minces de poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO présentent un taux de conversion élevé comparé à ceux des poly( $\mathbf{13_fFe^{4+}}$ )/ITO et poly( $\mathbf{13_fCo^{4+}}$ )/ITO en raison de l'effet inhibiteur des sous-unités rédox actives constituées par les complexes de fer et de cobalt.

Les propriétés électriques des films minces de poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO ont été étudiées en préparant une jonction de type Ti-poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO. La faible valeur du facteur d'atténuation, obtenue par des mesures de conductivité en fonction de la longueur du film mince, permet de suggérer l'intervention d'un mécanisme de transfert de charges par des sauts à travers les centres rédox du film mince incorporé entre les électrodes d'ITO et de Ti. Les mesures de conductance de Ti-poly( $\mathbf{13_fZn^{4+}}$ )/ITO varient en fonction de l'état (DHP ou CPD) de l'unité photochrome du film mince. Il s'agit d'une nouvelle jonction moléculaire commutable attractive en vue d'une application dans le domaine de l'optoélectronique en raison de ces propriétés électriques adressables par voies optique et thermique.

## 5. Références Bibliographiques du chapitre V

- 1 S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser and A. Amstutz, *Science*, **1997**, 276, 384.
- 2 J. D. Hartgerink, E. Beniash and S. I. Stupp, *Science*, **2001**, 294, 1684.
- 3 T. F. A. de Greef and E. W. Meijer, *Nature*, **2008**, 453, 171.
- 4 K. P. Nair, V. Breedveld and M. Weck, *Macromolecules*, **2008**, 41, 3429.
- 5 E. Kolomiets and J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, **2005**, 1519.
- 6 J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 814.
- 7 A. Ustinov, H. Weissman, E. Shirman, I. Pinkas, X. Zhao and B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16201.
- 8 E. Obert, M. Bellot, L. Bouteiller, F. Andrioletti, C. Lehen-Ferrenbach and F. Boue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15601.
- 9 S. Fujii and J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 7635.
- 10 I. Danila, F. Riobe', F. Piron, J. Puigmarti'-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Agren, D. Beljonne, D. B. Amabilino and N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8344.
- 11 G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert and I. Manners, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, 176.
- 12 J. Fan, M. L. Saha, B. Song, H. Schonherr and M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 150.
- 13 Q. Li, W. Zhang, O. S. Miljanic, C.-H. Sue, Y.-L. Zhao, L. Liu, C. B. Khobler, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Science*, **2009**, 325, 855.
- 14 D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 123.
- 15 S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 226.
- 16 W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11663.
- 17 M. Burnworth, L. Tang, Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature*, **2011**, 472, 334.
- 18 J. R. Kumpfer, J. J. Wie, J. P. Swanson, F. L. Beyer, M. E. MacKay, S. J. Rowan, *Macromolecules*, **2012**, 45, 473.
- 19 A. Gasnier, G. Royal, P. Terech, *Langmuir*, **2009**, 25, 8751.

- 20 A. Gasnier, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, P. Terech, *Macromolecular Symposia*, **2011**, 304, 87-92.
- 21 P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature*, **2008**, 451, 977.
- 22 M. Burnworth, L. Tang, JR. Kumpfer, AJ. Duncan, FL. Beyer, GL. Fiore, SJ. Rowan, C. Weder, *Nature*, **2011**, 472, 334.
- 23 R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 4981.
- 24 N. Tuccitto, V. Ferri, M. Cavazzini, S. Quici, G. Zhavnerko, A. Licciardello, M. A. Rampi, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 41.
- 25 N. Tuccitto, I. Delfanti, V. Torrisi, F. Scandola, C. Chiorboli, V. Stepanenko, F. Würthner and A. Licciardello, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 4033.
- 26 Y. Nishimori, H. Maeda, S. Katagiri, J. Sendo, M. Miyachi, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, and H. Nishihara, *Macromol. Symp.*, **2012**, 317-318, 276,.
- 27 T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4524.
- 28 R. Sakamoto, S. Katagiri, H. Maeda, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1493.
- 29 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581-10591.
- 30 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 31 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 32 S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, A. S. Alexeev, H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9943.
- 33 S. Schmatloch, M. Fernández González, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 957.
- 34 S. Schmatloch, A. M. J. van den Berg, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 321.
- 35 R. H. Hoyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 622.
- 36 M. Satterfield, J. S. Brodbelt, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5393.
- 37 J. Lombard, R. Boulaouche, D.-A. Jose, J. Chauvin, M.-N. Collomb and A. Deronzier, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 1, 234.
- 38 N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takashima and K. Tsukahara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1911.
- 39 R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 622.
- 40 R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341.
- 41 S. Cobo, F. Lafalet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi and G. Royal, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13886.
- 42 (a) S. Augé, P.-O. Schmit, C. A. Crutchfield, M. T. Islam, D. J. Harris, E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J.-M. Lancelin, Y. Prigent, F. Taulelle, M.-A. Delsuc, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 1914.(b) P. Flory, Principles of Polymer chemistry; *Cornell University Press: Ithaca, NY*, **1953**.(c) Doi, M. E., S. The Theory of Polymer Dynamics; *Oxford University Press: Oxford, UK*, **1986**.
- 43 O. Assemat, M.-A. Coutouly, R. Hajjar and M.-A. Delsuc, *C. R. Chim*, **2010**, 13, 412.
- 44 A. Gasnier, J.-M. Barbe, C. Bucher, C. Duboc, JC. Moutet, E. Saint-Aman, P. Terech, G. Royal, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2592.
- 45 R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2695.
- 46 L. G. Berry, B. Mason, R. V. Dietrich, Mineralogy: concepts, descriptions, determinations, 2nd ed.; *W.H. Freeman and Co.: New York*, **1983**.

- 47 A. Auditore, N. Tuccitto, G. Marzanni, S. Quici, F. Puntoriero, S. Campagna, A. Licciardello, *Chem. Commun.*, **2003**, 19, 2494.
- 48 V. Spampinato, N. Tuccitto, S. Quici, V. Calabrese, G. Marletta, A. Torrisi, A. Licciardello, *Langmuir*, **2010**, 26, 8400.
- 49 M. Oh and C. A. Mirkin, *Nature*, **2005**, 438, 651.
- 50 W. E. Morgan, W. J. Stec, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12 (4), 953.
- 51 P. A. Bertrand, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1981**, 18, 28.
- 52 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder (G. E. Muilenberg, editor), *Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics)*, **1979** (1st edition).
- 53 R. Schlapak, D. Armitage, N. Saucedo-Zeni, G. Latini, H. J. Gruber, P. Mesquida, Y. Samotskaya, M. Hohage, F. Cacialli and S. Howorka, *Langmuir*, **2007**, 23, 8916.
- 54 A. Nitzan, and M. A. Ratner, *Science*, **2003**, 300, 1384.
- 55 N. SurrIDGE, J. C. Jernigan, E. F. Dalton, R. P. Buck, M. Watanabe, H. Zhang, M. Pinkerton, T. T. Wooster, M. L. Longmire, J. S. Facci and R. W. Murray, *Discuss. Faraday Soc.*, **1990**, 88, 1.
- 56 J. Tang, Y. Wang, J. E. Klare, G. S. Tulevski, S.J. Wind, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3892.
- 57 Y. Nishimori, K. Kanaizuka, M. Murata and H. Nishihara, *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 367.
- 58 N. J. Tao, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 4066.
- 59 J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta1, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen and D. C. Ralph, *Nature*, **2002**, 417, 722.
- 60 E. Tran, M. A. Rampi, and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **2004**, 43, 3835.
- 61 F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2073.
- 62 (a) K. Kanaizuka, M. Murata, Y. Nishimori, I. Mori, K. Nishio, H. Masuda, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 534. (b) Y. Nishimori, K. Kanaizuka, M. Murata, H. Nishihara, *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 367. (c) H. Nishihara, K. Kanaizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2674.
- 63 S. Rigaut, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15859.
- 64 A. Nitzan, and M. A. Ratner, *Science*, **2003**, 300, 1384.
- 65 G. Wang, T.-W. Kim and T. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 18117.
- 66 L. Luo, S. H. Choi and C. D. Frisbie, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 631.
- 67 Y. Nishimori, K. Kanaizuka, T. Kurita, T. Nagatsu, Y. Segawa, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, M. Utsuno, S. Kume, M. Murata and H. Nishihara, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 1361.
- 68 D. Bae, T. Pedersen, B. Seger, M. Malizia, A. Kuznetsov, O. Hansen, I. Chorkendorff and P. C. K. Vesborg, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 650.
- 69 (a) Y. Sun, M. Wang, X. Gong, J. H. Seo, B. B. Y. Hsu, F. Wudl and A. J. Heeger, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 1365. (b) S. Y. Kim and J.-L. Lee, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 5, 95.

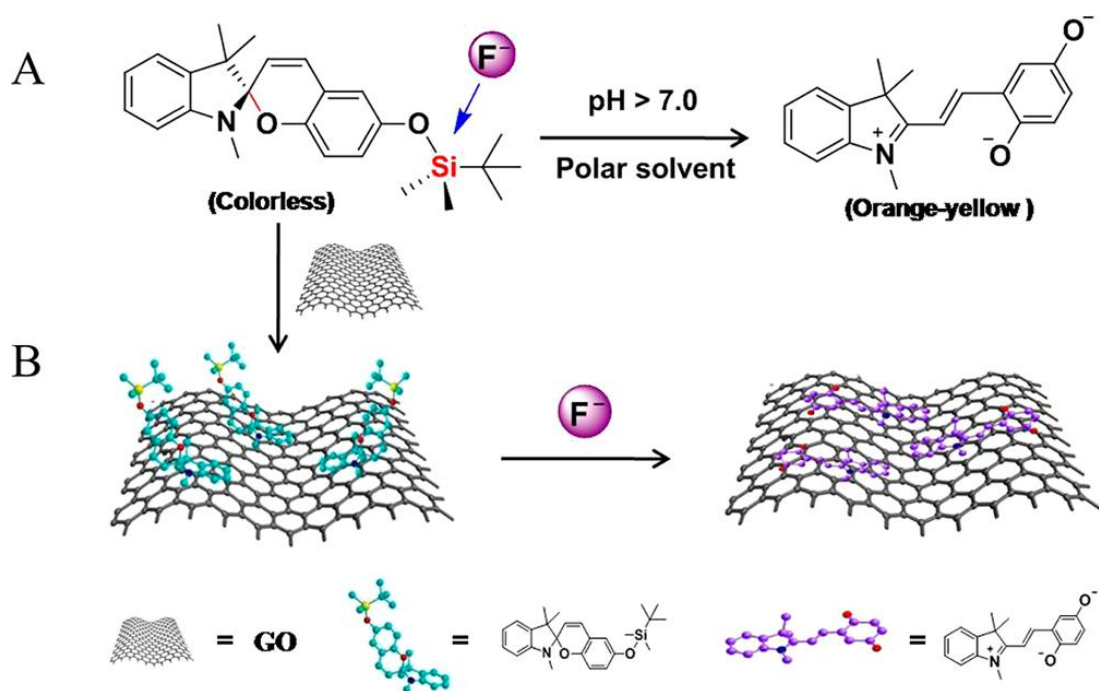
**Chapitre VI: Elaboration de  
nanomatériaux commutables par  
fonctionnalisation de nanotubes de  
carbone par des dérivés  
diméthylidihydropyrène**

## 1. Introduction

La capacité pour un dispositif de pouvoir moduler ses fonctions en utilisant des stimuli externes est une propriété essentielle en microélectronique, nanoélectronique et en optoélectronique. Dans ce domaine, les nanomatériaux multifonctionnels à base de carbone offrent des voies de conception intéressantes de dispositifs électroniques, de détecteurs, de portes logiques, etc...

Une caractéristique commune du fullerène, des nanoparticules de carbone, des nanotubes de carbone (CNTs) et du graphène est leur capacité à être fonctionnalisés de manière covalente ou non covalente avec des groupements spécifiques permettant de leur conférer des propriétés supplémentaires. Par exemple, la fonctionnalisation de ces substrats par des entités commutables pouvant répondre à des stimuli externes tels que la lumière, la pression mécanique, le pH, les champs électriques ou magnétiques, etc. a permis de concevoir de nouveaux nanomatériaux intelligents ou dynamiques à propriétés modulables.<sup>1-3</sup> Parmi les divers stimuli, la lumière est un choix très attractif car il s'agit d'une source d'énergie peu invasive sur une large gamme de longueurs d'onde. La fonctionnalisation de nanomatériaux à base de carbone avec des photochromes est dès lors une approche très exploitée permettant de leur conférer la capacité de répondre à un stimulus optique à des longueurs d'onde spécifiques.<sup>4</sup> Par exemple, Zhou et al.<sup>5</sup> ont décrit l'élaboration à l'échelle nanométrique d'un détecteur de couleur basé sur des CNTs modifiés par des dérivés azobenzènes, dans lequel les unités photochromes azobenzènes assurent l'absorption de la lumière alors que les CNTs permettent la lecture de l'état électronique du système. Dans ce nanodispositif, l'ancrage de plusieurs dérivés azobenzènes, absorbant dans des zones spécifiques du visible, par l'intermédiaire d'un groupement pyrène permet la détection contrôlée de la lumière visible à de faibles intensités dans des gammes étroites de longueurs d'onde. La photoexcitation des azobenzènes qui conduit à une isomérisation E / Z s'accompagne d'un changement sensible du moment dipolaire du système photochrome provoquant une modification de l'environnement électrostatique du nanotube de carbone. La conductivité de cette surface fonctionnalisée est ainsi modulée par irradiation, le système pouvant alors être vu comme un photodétecteur de couleurs présentant une résolution à l'échelle nanométrique.

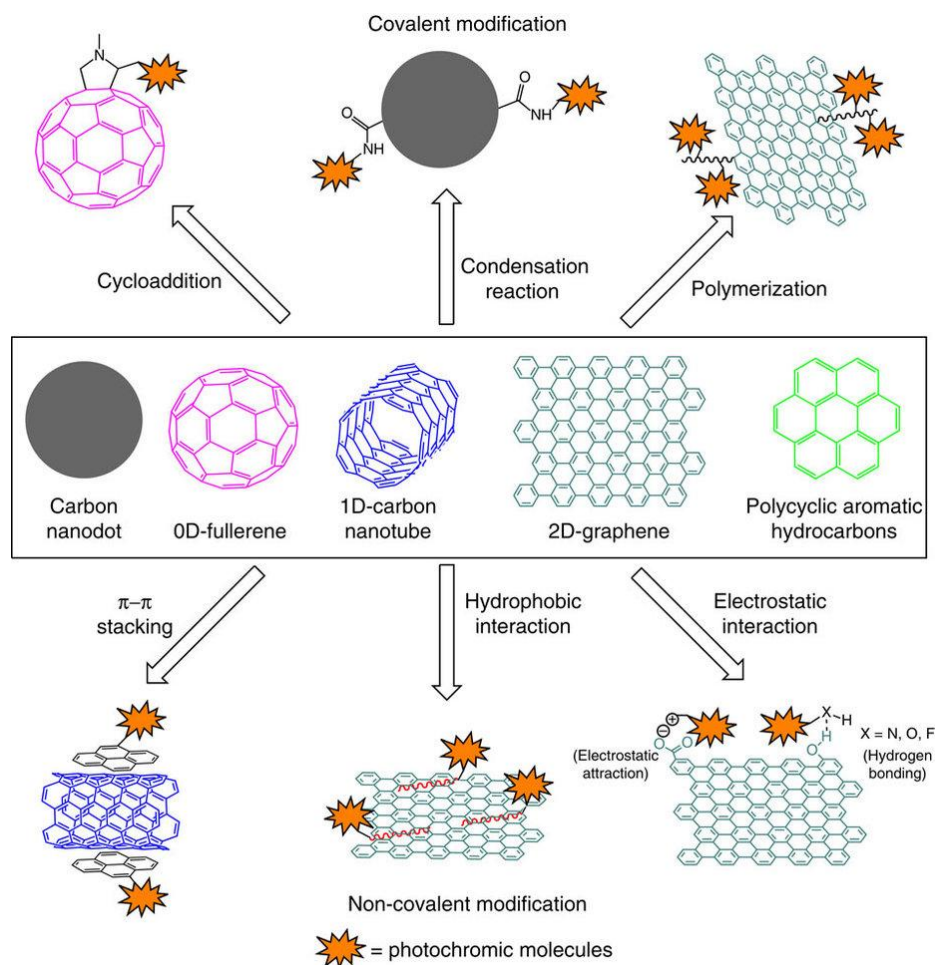
Dans un autre exemple, Li et al.<sup>6</sup> ont conçu un nanocomposite constitué d'un oxyde de graphène et d'un dérivé spiropyrane substitué par un groupement silyl (**Figure 110**). Il est utilisé comme chimio-capturateur pour une détection colorimétrique, rapide, sélective et sensible des ions fluorure dans une solution aqueuse.



**Figure 110.** Réaction de conversion du dérivé spiropyrane (A) dans un solvant polaire ou (B) en présence d'oxyde de graphène (GO) (figure reproduite de la réf.6).

La réaction nucléophile entre le dérivé spiropyrane et des ions fluorure stimule l'ouverture du cycle photochrome, conduisant à une augmentation de l'absorption et à un changement de couleur. L'oxyde de graphène réduit le temps de réponse du dérivé spiropyrane vis-à-vis des ions fluorure à  $1/6^{\text{ème}}$  de celui d'un dérivé spiropyrane isolé. Il permet également de baisser la limite de détection d'au moins un ordre de grandeur en raison de sa grande surface spécifique et de ses groupements hydrophiles qui améliorent la solubilité du dérivé spiropyrane.

La fonctionnalisation des nanomatériaux à base de carbone par des composés photochromes (**Schéma 25**) peut être réalisée en suivant différentes approches, non covalentes<sup>7-11</sup> ou covalentes.<sup>12-20</sup>



**Schéma 25.** Représentation schématique des différentes approches covalentes et non covalentes de la fonctionnalisation des nanomatériaux à base de carbone par des composés photochromes (schéma reproduite de la réf. 21).

La fonctionnalisation covalente des nanomatériaux à base de carbone par des photochromes a été réalisée selon des réactions de condensation (amidation<sup>26</sup> ou esterification<sup>28</sup>), de cycloaddition,<sup>29</sup> de chimie click<sup>30</sup> et de polymérisation radicalaire.<sup>31,32</sup> Cette stratégie permet d'obtenir une liaison forte et robuste et un contrôle du degré de fonctionnalisation. D'une façon générale, cette approche suppose d'oxyder préalablement des atomes de carbone du substrat afin de générer des groupements carboxyliques aisément transformables.<sup>26</sup> Ce type de fonctionnalisation modifie cependant la structure du nanomatériau de carbone.

La modification non covalente des nanomatériaux à base de carbone est généralement basée sur l'adsorption des unités photochromes par empilement  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ -stacking), interaction hydrophobe ou interaction électrostatique. L'avantage d'une telle stratégie est qu'elle ne perturbe que légèrement la structure  $sp^2$  du substrat permettant d'envisager par exemple la mise au point de dispositifs optoélectroniques. Le groupement pyrène est fréquemment utilisé en tant que groupement d'ancrage pour ce type de fonctionnalisation.<sup>22-25</sup>

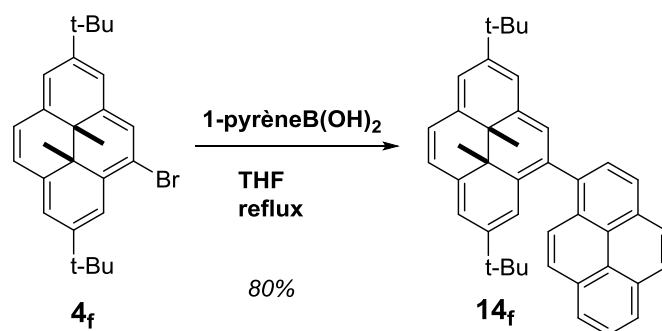


Dans ce chapitre, nous présentons la préparation de quatre nouveaux dérivés du di-t-Bu-DHP comportant une unité pyrène permettant la fonctionnalisation de CNTs, selon une approche non covalente (empilement de type  $\pi$ - $\pi$ ), et substitués ( $\mathbf{15_f^+}$  et  $\mathbf{18_f^+}$ ) ou non ( $\mathbf{14_f}$  et  $\mathbf{17_f}$ ) par une unité pyridinium. L'incorporation au niveau du noyau di-t-Bu-DHP de groupement pyridinium électroattracteur vise à obtenir les meilleurs rendements quantiques de photoisomérisation. Cette stratégie a déjà montré son efficacité au travers de résultats théoriques et expérimentaux précédemment obtenus dans notre laboratoire.<sup>27,33</sup>  $\mathbf{15_f^+}$  et  $\mathbf{18_f^+}$  sont deux isomères de structure où l'unité pyrène est liée directement ( $\mathbf{18_f^+}$ ) au noyau DHP ou à travers un pont de type pyridinium ( $\mathbf{15_f^+}$ ).

L'objectif principal de cette étude est de tester les propriétés de photoisomérisation de ces dérivés photochromes après leur immobilisation en suivant l'évolution de leur signature électrochimique au cours de l'irradiation.

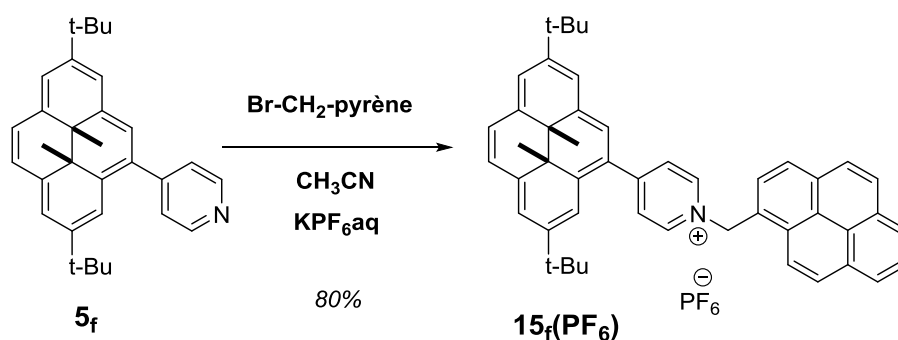
## 2. Synthèse des composés $\mathbf{14_f}$ , $\mathbf{15_f^+}$ , $\mathbf{17_f}$ et $\mathbf{18_f^+}$

La synthèse de  $\mathbf{14_f}$  a été réalisée en une étape à partir du composé  $\mathbf{4_f}$  (voir chapitre III) (**Schéma 26**). Un couplage de Suzuki-Miyaura du dérivé monobromé  $\mathbf{4_f}$ , dans le THF, en présence d'un équivalent d'acide 1-pyrénylboronique, d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium, permet l'obtention de  $\mathbf{14_f}$ . Ce dernier est purifié par chromatographie sur colonne de silice et est obtenu sous forme d'un solide vert avec un rendement de 80%.



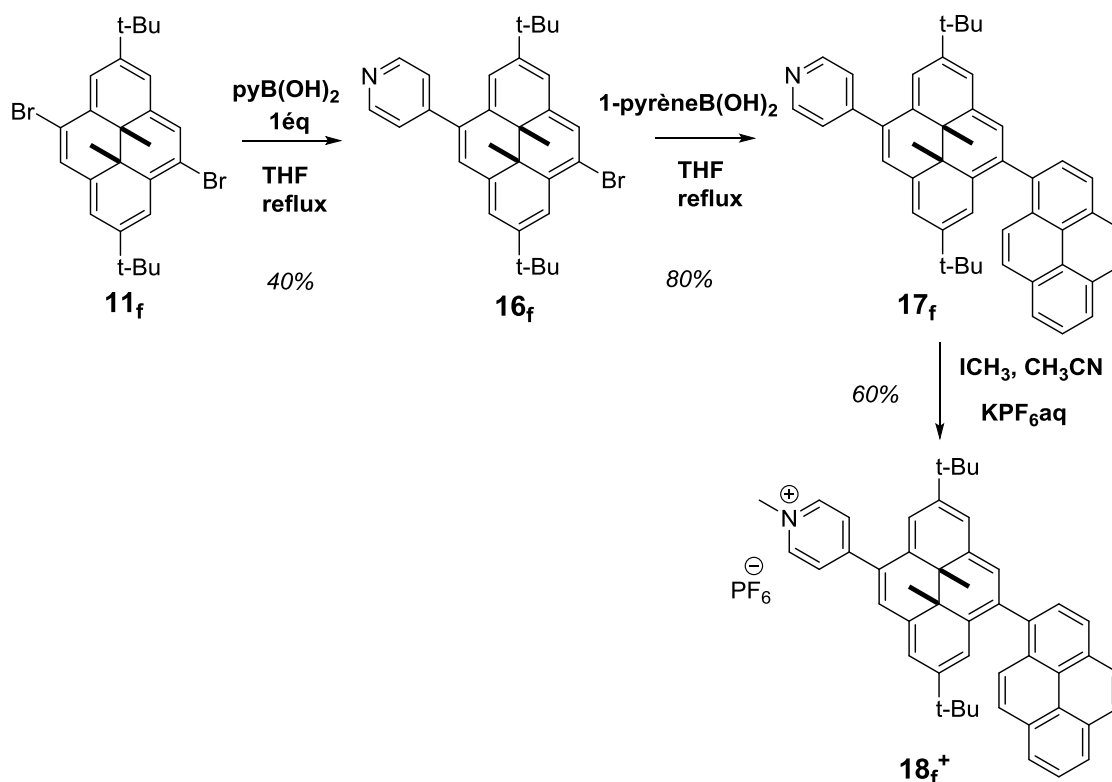
**Schéma 26.** Synthèse du composé  $\mathbf{14_f}$ .

La synthèse de  $\mathbf{15_f^+}$  a été réalisée à partir du composé  $\mathbf{5_f}$  (voir chapitre III) (**Schéma 27**). La quaternisation dans l'acétonitrile et sous atmosphère inerte de l'unité pyridine de  $\mathbf{5_f}$  avec un excès de 1-bromométhylpyrène, suivie d'un échange d'anions par métathèse fournit  $\mathbf{15_f^+}$  isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 80%.



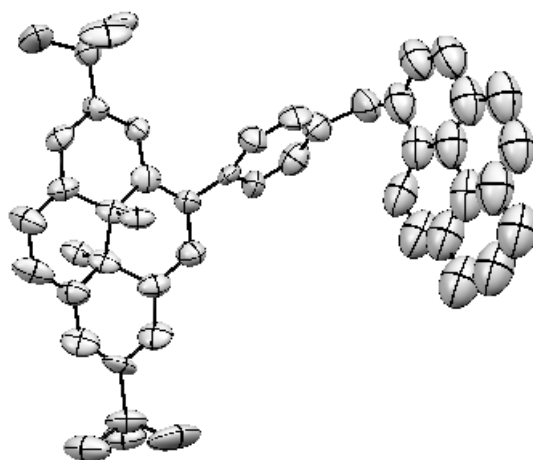
**Schéma 27.** Synthèse du composé  $15_f^+$ .

La synthèse du composé  $17_f$  (**Schéma 28**) a été réalisée en deux étapes à partir du composé  $11_f$  (voir chapitre V). Un premier couplage de Suzuki-Miyaura, effectué dans du THF à reflux, du dérivé dibromé  $11_f$  en présence de 1 équivalent d'acide 4-pyridinylboronique, d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium, permet l'obtention du dérivé  $16_f$ . Le composé  $17_f$  est obtenu par un deuxième couplage de Suzuki-Miyaura du dérivé  $16_f$ , dans le THF, en présence d'un équivalent d'acide 1-pyrènylboronique, d'une base et du catalyseur tétrakis-triphénylphosphine-palladium.  $17_f$  est purifié par chromatographie sur colonne de silice et est obtenu sous forme d'un solide vert avec un rendement de 80%.  $18_f(\text{PF}_6)$  est obtenu par quaternisation dans l'acétonitrile et sous atmosphère inerte de l'unité pyridine de  $17_f$  avec un excès d'iodométhane, suivie d'un échange d'anions par métathèse. Le produit final  $18_f(\text{PF}_6)$  est isolé sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 60%.



**Schéma 28.** Synthèse des composés  $17_f$  et  $18_f^+$ .

La structure cristallographique de **15<sub>f</sub>**(PF<sub>6</sub>) obtenue par diffraction des RX est représentée **Figure 111**. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Pbc<sub>a</sub>. La longueur de la liaison centrale C-C de 1,57 Å est légèrement supérieure à celle mesurée pour le composé **6<sub>f</sub>**, dérivé du di-*t*-Bu-DHP substitué par une unité phényle-pyridine (voir chapitre III), de l'ordre de 1,54 Å.<sup>33</sup> Ceci est probablement dû à l'effet électroattracteur du substituant pyridinium-CH<sub>2</sub>-pyrène du composé **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**. Les trois sous-unités de la molécule (le noyau DHP, le cycle pyridinyle et l'unité pyrène) ne sont pas coplanaires. On observe des angles dièdres de 45,7° entre le plan principal du noyau DHP et le cycle pyridinyle, et de 66,1° entre le plan du cycle pyridinyle et l'unité pyrène.

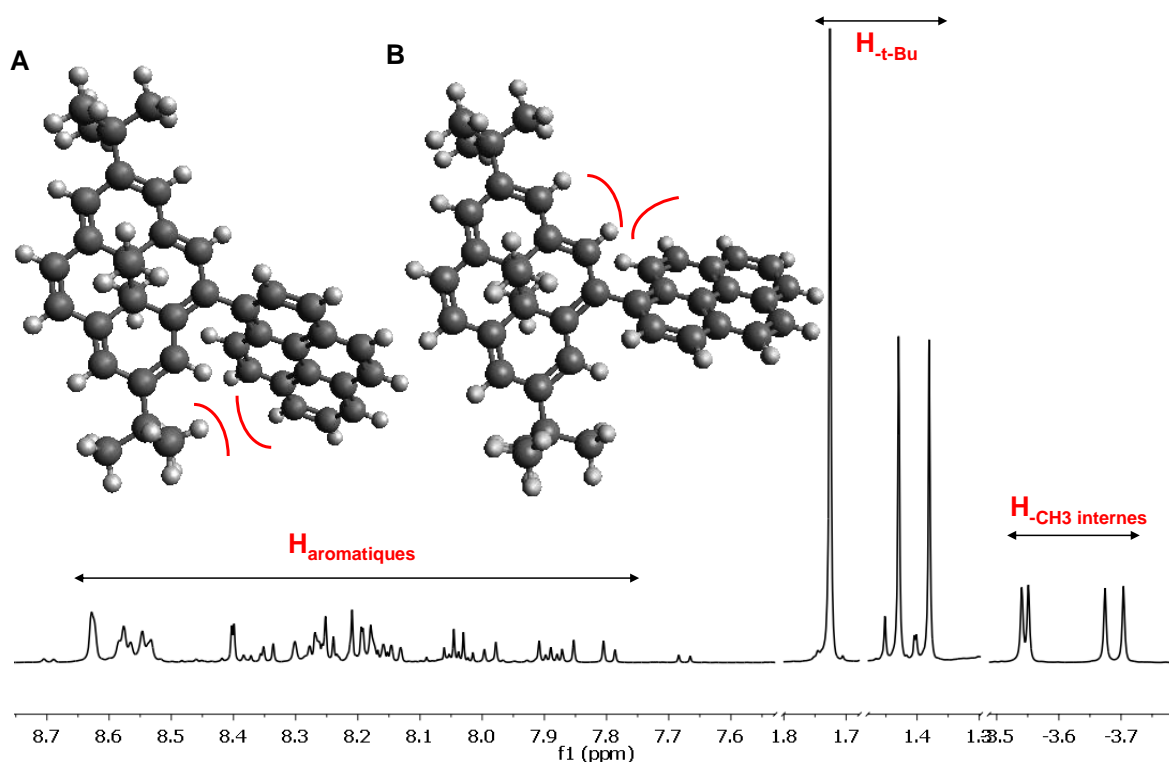


**Figure 111.** Structure cristallographique de **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène et contre ions non représentés pour des raisons de clarté).

### 3. Caractérisation par spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H des composés **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**, **17<sub>f</sub>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>**

Les composés **14<sub>f</sub>** et **17<sub>f</sub>** ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> tandis que **15<sub>f</sub><sup>+</sup>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** ont été étudiés dans CD<sub>3</sub>CN pour des raisons de solubilité. Pour les différents composés étudiés, les signaux caractéristiques des protons méthyliques internes du cœur DHP sont fortement blindés et situés dans la région négative du spectre, entre -3,6 ppm et -4 ppm. Les signaux des protons des substituants tert-butyl sont observés entre 1 et 2 ppm. Les signaux des protons externes sont situés dans la région positive entre 7 et 9 ppm. Les protons du groupement méthyle de l'unité N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-pyrène de **15<sub>f</sub><sup>+</sup>** et ceux de l'unité N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> de **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** résonnent sous forme d'un singulet observé respectivement vers 6,6 et 4,4 ppm.

Pour les composés **14<sub>f</sub>**, **17<sub>f</sub>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>**, le noyau DHP est directement substitué par une entité pyrène et la rotation autour de la liaison C-C qui relie le noyau DHP au cycle pyrène est bloquée en deux positions probablement en raison de gêne stérique entre les groupes volumineux. Deux conformations représentées **Figure 112** sont possibles et peuvent être distinguées par RMN <sup>1</sup>H. En effet, les spectres RMN <sup>1</sup>H de ces composés enregistrés à 25°C correspondent à la réponse spectroscopique des deux isomères (**Figure 112**). Cependant, le déplacement vers l'une des deux conformations en variant la température n'a pas été possible dans les limites du solvant et du spectromètre RMN utilisés. En comparant les intégrations des signaux de résonance des protons des deux isomères à 25°C, un rapport molaire de 50/50 a été estimé pour les deux isomères de **14<sub>f</sub>** et **17<sub>f</sub>**. Pour **18<sub>f</sub><sup>+</sup>**, un rapport molaire de 65/35 a été déterminé.

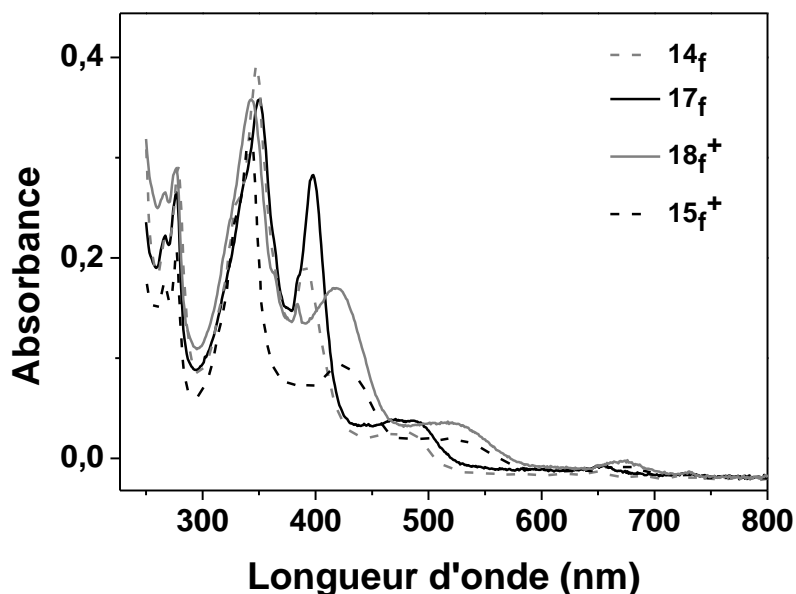


**Figure 112.** Représentation des deux isomères de conformation possibles de **14<sub>f</sub>** (logiciel Avogadro version 1.0.1) et spectre RMN <sup>1</sup>H du composé **14<sub>f</sub>** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 1.10<sup>-3</sup> M).

#### 4. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible des composés **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**, **17<sub>f</sub>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>**

Les spectres d'absorption UV-visible des composés **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**, **17<sub>f</sub>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** présentent quatre bandes principales d'absorption entre 300 nm et 700 nm (**Figure 113**). Ces bandes caractéristiques des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  impliquent les quatre états électroniques singulets

propres au noyau DHP. La quatrième bande située entre 340 et 350 nm correspond à la superposition de la transition  $S_0-S_4$  du cœur DHP et de la transition  $S_0-S_2$  de l'unité pyrène.<sup>35</sup> La quaternisation de l'unité pyridine par des groupements méthyle-pyrène ( $15_f^+$ ) et méthyle ( $18_f^+$ ) induit un déplacement vers le rouge des maximums d'absorption des trois premières transitions situées à 668, 526 et 423 nm pour le composé  $15_f^+$  et à 670, 522 et 420 nm pour le composé  $18_f^+$  par rapport à celles des composés de départ  $5_f^{33}$  et  $17_f$ . L'ensemble des données sont regroupées dans le **Tableau 3**.



**Figure 113.** Spectres d'absorption UV-visible de solutions de  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  dans l'acétonitrile ( $l = 1 \text{ cm}$ ,  $C \approx 1.10^{-5} \text{ M}$ ).

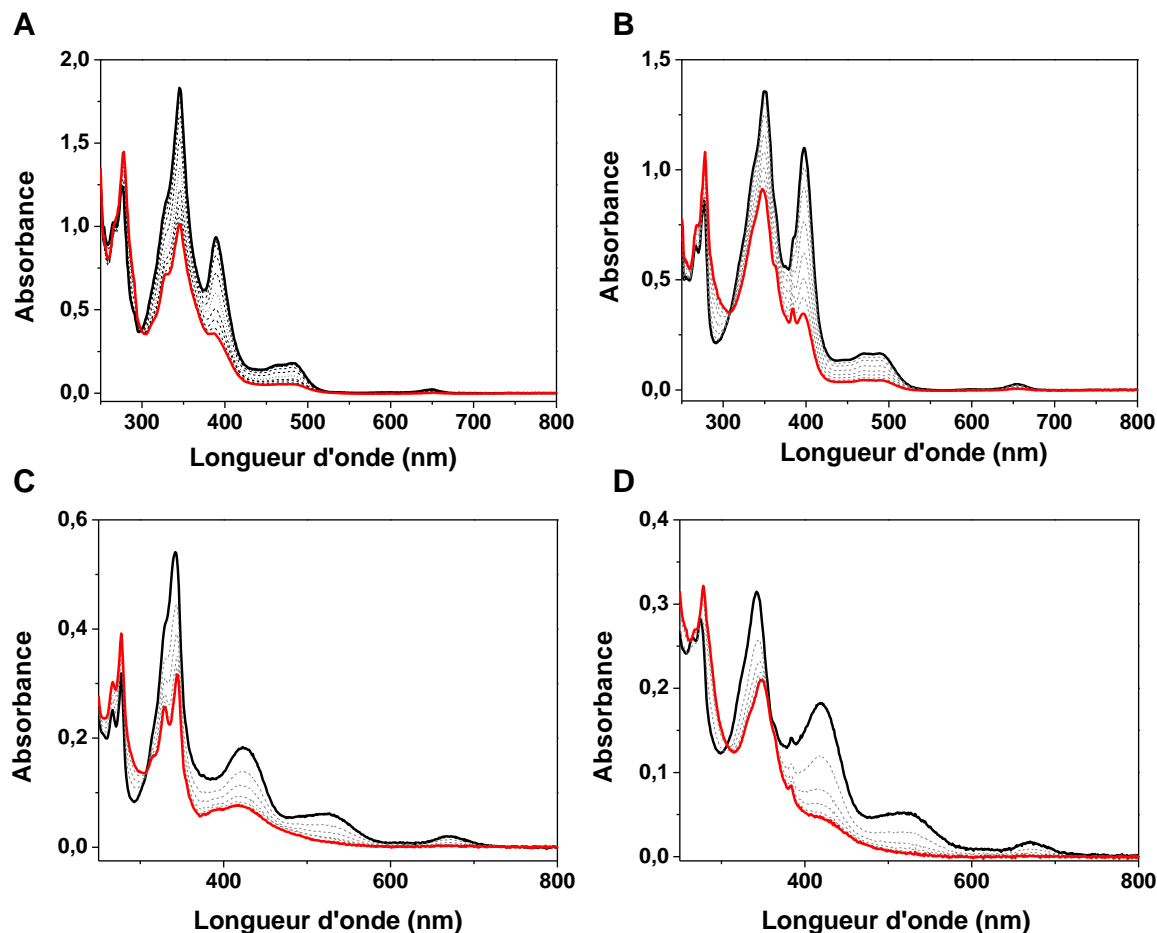
**Tableau 20.** Données spectroscopiques<sup>a</sup> d'absorption UV-visible des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$ .

Composé	Absorption
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_{\text{max}} / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$14_f$	274 (0,3), 345 (0,6), 389 (0,35), 481 (0,07), 648 (0,01)
$15_f^+$	277 (0,4), 342 (0,6), 423 (0,2), 526 (0,06), 668 (0,02)
$17_f$	276 (0,3), 349 (0,8), 397 (0,45), 488 (0,06), 654 (0,01)
$18_f^+$	274 (0,3), 342 (0,3), 420 (0,2), 522 (0,05), 670 (0,02)

<sup>a</sup> dans l'acétonitrile.

La **Figure 114** représente l'évolution des spectres d'absorption UV-visible de  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$ , en solution d'acétonitrile à 8°C et sous atmosphère inerte au cours de l'irradiation dans le visible. La longueur d'onde optimale d'irradiation dépend des substituants du cœur DHP.<sup>33,13</sup>

Plusieurs zones ont été testées pour ces composés. L'irradiation à  $\lambda > 630$  nm est convenable dans le cas des composés  $15_f^+$  et  $18_f^+$  présentant un groupement pyridinium électro attracteur alors que pour  $14_f$  et  $17_f$ , une irradiation à plus forte énergie ( $\lambda > 430$  nm) est nécessaire pour obtenir un rendement maximal de la réaction de photoisomérisation (voir chapitre III).



**Figure 114.** Evolution des spectres d'absorption UV-visible des solutions de  $14_f$   $2,6 \cdot 10^{-5}$  M (A),  $17_f$   $2 \cdot 10^{-5}$  M (B),  $15_f^+$   $1 \cdot 10^{-5}$  M (C) et  $18_f^+$   $1 \cdot 10^{-5}$  M (D) dans l'acétonitrile sous irradiation dans le visible ( $\lambda > 430$  nm pour  $14_f$  et  $17_f$  et  $\lambda > 630$  nm pour  $15_f^+$  et  $18_f^+$ ) à  $8^\circ\text{C}$  et sous atmosphère inerte, de la forme DHP (spectre noir) à la forme CPD (spectre rouge).

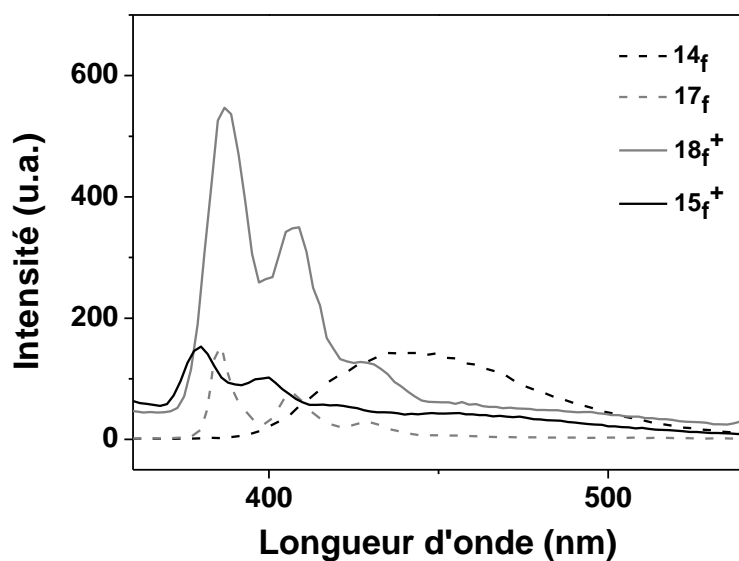
Au cours de l'irradiation dans le visible, les bandes d'absorption caractéristiques de la forme DHP des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  disparaissent progressivement. La conversion totale de la forme fermée de  $15_f^+$  et  $18_f^+$  à la forme ouverte correspondante  $15_o^+$  et  $18_o^+$  est atteinte après 10 minutes d'irradiation alors que la réaction d'ouverture du noyau DHP de  $14_f$  et  $17_f$  est plus lente. Après 11,5 heures d'irradiation (temps au bout duquel plus aucune évolution du spectre d'absorption n'est observée) seulement 70% de  $17_f$  sont convertis en  $17_o$  et au bout de 12 heures d'irradiation, 65% de  $14_f$  sont isomérisés. Ces taux de conversion ont été estimés en mesurant l'absorbance résiduelle de la transition de plus basse énergie vers 660 nm et en considérant que la forme ouverte n'absorbe pas à cette longueur d'onde.

Nous confirmons que l'introduction d'un groupement pyridinium électroattracteur sur le noyau DHP des composés  $15_f^+$  et  $18_f^+$  a pour effet d'améliorer les propriétés photochromes de ces systèmes basés sur le DHP comparés à celles des structures équivalentes présentant une unité pyridine  $5_f$  et  $17_f$ .

### 5. Caractérisation par spectroscopie d'émission des composés $14_f$ , $15_f^+$ , $17_f$ et $18_f^+$

Les propriétés optiques de ces différents composés ont été examinées dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte par fluorimétrie. Les spectres d'émission sont représentés **Figure 115** et **Figure 116**.

Le spectre d'émission (**Figure 115**,  $\lambda_{exc} = 280$  nm) des composés  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  présente une bande d'émission entre 377 et 440 nm caractéristique d'une transition  $S_1-S_0$  d'un simple pyrène non substitué.<sup>37</sup> En revanche,  $14_f$  présente une émission vers 450 nm suggérant une interaction intramoléculaire entre le noyau DHP et l'unité pyrène.

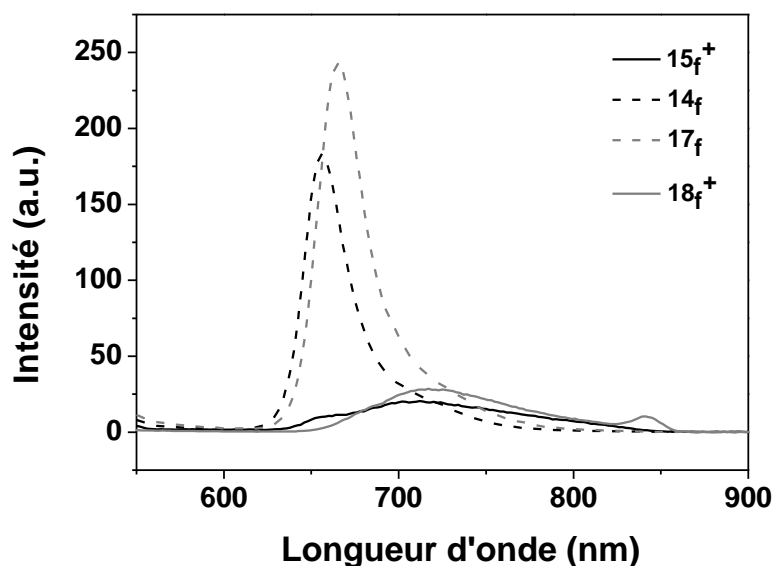


**Figure 115.** Spectres d'émission des différentes solutions de  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  dans l'acétonitrile ( $l = 1$  cm,  $C \approx 2 \cdot 10^{-5}$  M)  $\lambda_{exc} = 280$  nm.

En portant l'excitation à  $\lambda = 470$  nm, ces composés présentent une émission entre 620 et 860 nm caractéristique du noyau DHP (**Figure 116**). Les spectres d'émission de  $14_f$  et  $17_f$  présentent qualitativement les mêmes caractéristiques que le spectre d'émission du simple di-*t*-Bu-DHP,<sup>38,39</sup> avec une bande fine d'émission respectivement à 656 et 666 nm et des déplacements de Stokes de l'ordre de 10 nm. L'extension de la conjugaison du noyau DHP au groupement pyrène de  $14_f$  ou aux groupements pyrène et pyridine de  $17_f$  se traduit par un

déplacement de la bande d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde comparée à celle du composé di-t-Bu-DHP non substitué ( $\lambda_{\text{ém}} = 648$  nm dans l'acétonitrile).<sup>38,39</sup>

Les spectres d'émission des dérivés substitués par un pyridinium électroattracteur,  $15_f^+$  et  $18_f^+$ , présentent une bande large située entre 658 et 850 nm avec un déplacement de Stokes supérieur à 50 nm. Ces longueurs d'onde d'émission sont proches de celle du dérivé DHP substitué par deux groupements pyridinium  $py^+ \text{-DHP-} py^+$  ( $\lambda_{\text{ém}} = 731$  nm dans l'acétonitrile).<sup>33</sup>



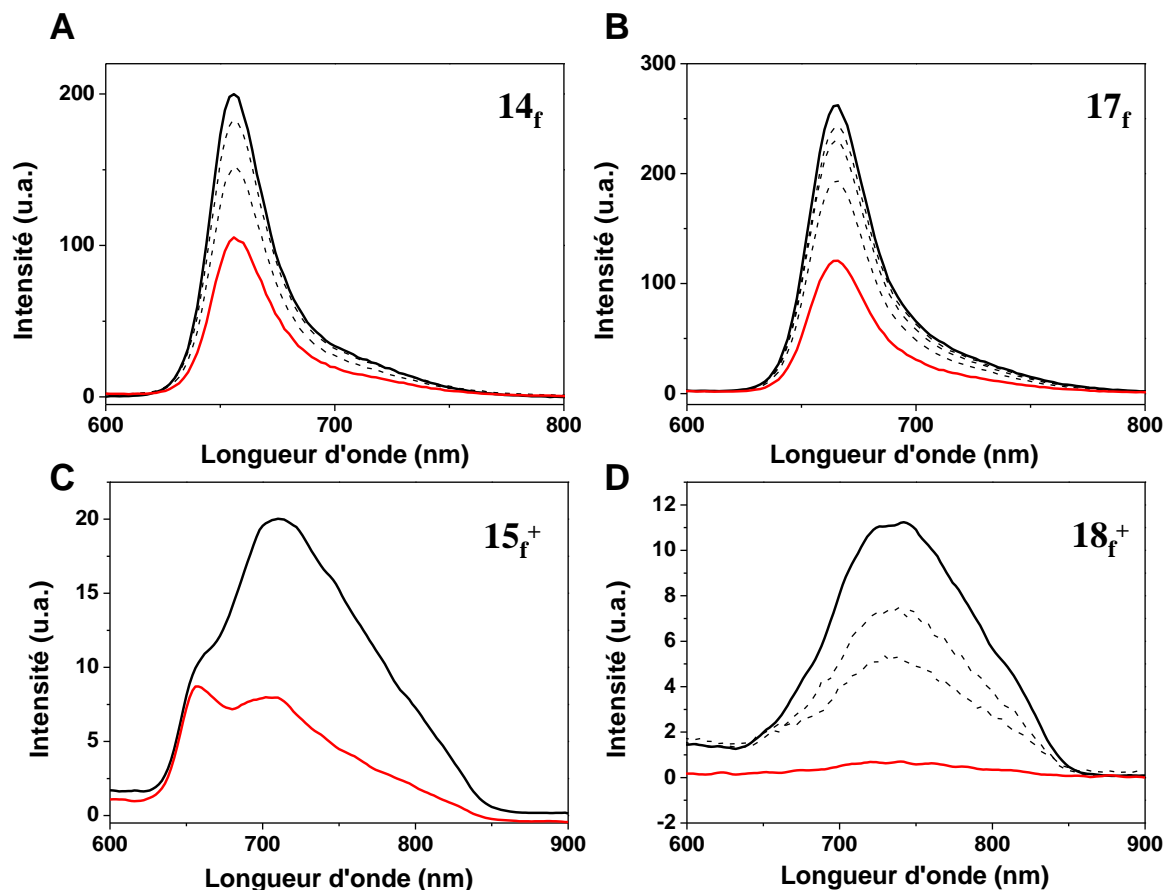
**Figure 116.** Spectres d'émission de solutions de  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  dans l'acétonitrile ( $l = 1$  cm,  $C \approx 2 \cdot 10^{-5}$  M)  $\lambda_{\text{exc}} = 470$  nm.

Les propriétés de fluorescence des composés  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  correspondent qualitativement à la superposition de celles de l'unité pyrène et du noyau DHP influencées par les substituants, sans permettre de mettre en évidence une communication intramoléculaire significative entre les deux entités. Au contraire, en portant l'excitation à  $\lambda = 280$  nm, le spectre d'émission du composé  $14_f$  présente une nouvelle bande à 450 nm qui ne peut être attribuée simplement à l'émission de l'unité pyrène ou celle du noyau DHP. Ce comportement suggère l'existence d'une interaction intramoléculaire entre le noyau DHP et l'unité pyrène du composé  $14_f$ . Cette interaction n'est pas observée dans le cas de  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  en raison soit de la rupture de la conjugaison du système par une unité  $-\text{CH}_2-$  dans le cas de  $15_f^+$  ou de la substitution du noyau DHP en position 9 par une unité pyridine ou pyridinium- $\text{CH}_3$  dans le cas de  $17_f$  et  $18_f^+$ . Il serait utile de réaliser une étude théorique pour rationaliser cette observation.

L'évolution des spectres d'émission dans l'acétonitrile, sous atmosphère inerte et à  $8^\circ\text{C}$  a été suivie au cours de l'irradiation dans le visible des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$ . On observe systématiquement (**Figure 117**) une diminution en intensité de la bande d'émission caractéristique du noyau DHP ( $\lambda_{\text{exc}} = 470$  nm) jusqu'à une émission résiduelle de la forme



fermée non isomérisée, en raison du processus de photoisomérisation et de la formation progressive des composés  $14_o$ ,  $15_o^+$ ,  $17_o$  et  $18_o^+$ . Il est à noter qu'au cours de l'irradiation, aucune modification n'est observée au niveau de la bande d'émission des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$ ,  $17_f$  et  $18_f^+$  obtenue par excitation à  $\lambda_{exc} = 280$  nm.



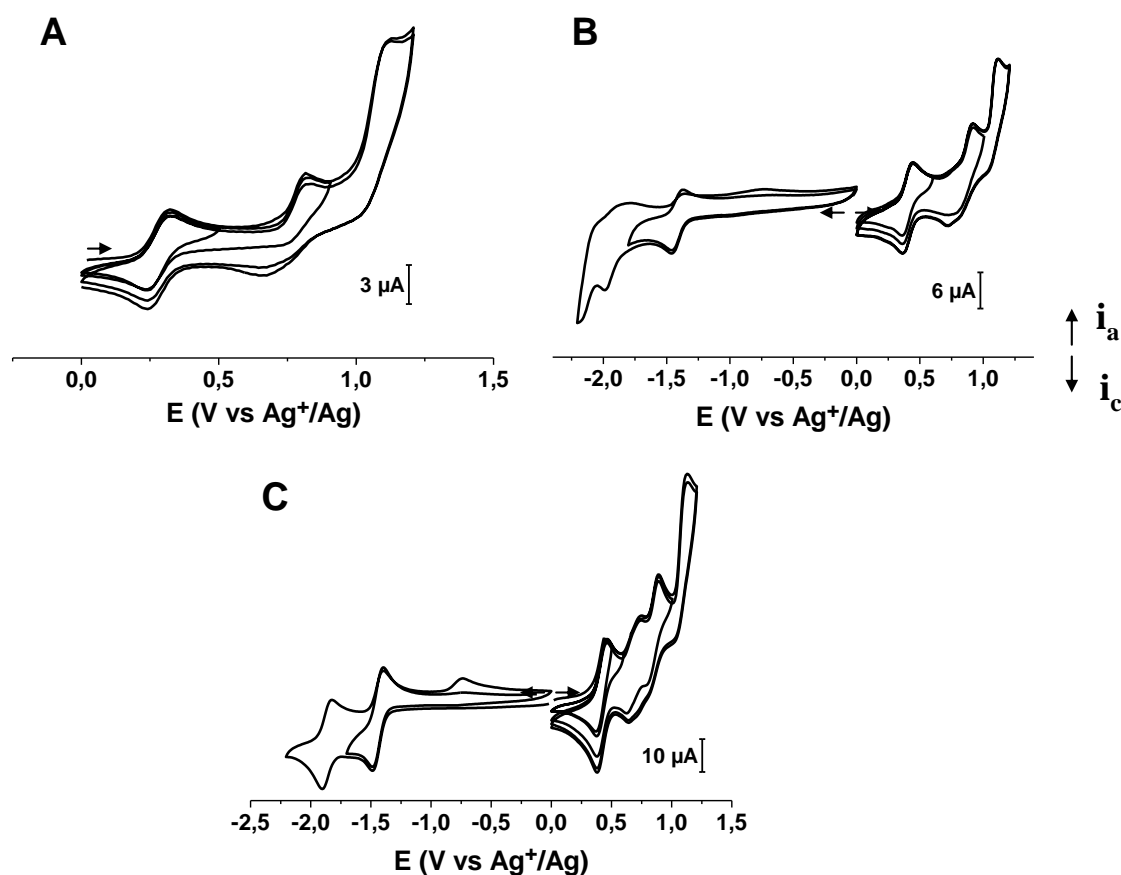
**Figure 117.** Evolution des spectres d'émission ( $\lambda_{exc} = 470$  nm) au cours de l'irradiation à  $\lambda > 430$  nm des composés  $14_f$  (A) et  $17_f$  (B) et à  $\lambda > 630$  nm pour  $15_f^+$  (C) et  $18_f^+$  (D) dans l'acétonitrile et à une concentration de  $2 \cdot 10^{-5}$  M. En noir, la forme DHP et en rouge la forme CPD obtenue après 24 heures d'irradiation pour  $14_f$  et  $17_f$ ; et après 15 minutes pour  $15_f^+$  et  $18_f^+$ .

## 6. Caractérisation par voltammétrie cyclique des composés $14_f$ , $15_f^+$ et $18_f^+$

Les comportements électrochimiques des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$  et  $18_f^+$  dans une solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP 0,1 M) comme électrolyte support ont été étudiés par voltammétrie cyclique en utilisant une électrode de Pt comme électrode de travail. Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence  $Ag^+/Ag$   $10^{-2}$  M dans l'électrolyte considéré. Les différents voltammogrammes sont enregistrés à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le nombre d'électrons échangés pour

chacune des vagues voltammétriques est déterminé par voltammétrie à l'électrode à disque tournant (RDE) en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible du même composé.

Les voltammogrammes cycliques des composés **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** sous leur forme fermée sont représentés **Figure 118**. La signature électrochimique de chacun des composés étudiés est caractérisée qualitativement par la superposition de la réponse électrochimique du cœur DHP dont la position est influencée par les substituants et celle correspondant aux transferts d'électron centrés sur les substituants pyridinium et pyrène.



**Figure 118.** Voltammogramme cyclique du composé sous sa forme fermée (A) **14<sub>f</sub>**, (B) **15<sub>f</sub><sup>+</sup>**, (C) **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** 1 mM,  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M. Electrode de Pt ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ );  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; V vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

Dans la zone des potentiels positifs, trois vagues anodiques principales successives sont observées pour **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>**. Les deux premières vagues monoélectroniques sont attribuées à l'oxydation du cœur DHP. La première vague d'oxydation réversible, conduisant à l'espèce radical cation sous la forme  $\text{DHP}\cdot^+$ , est observée à  $E_{1/2} = + 0,28 \text{ V}$  alors que la deuxième irréversible correspondant à la formation du dication instable  $\text{DHP}^{2+}$  est observée à  $E_{\text{pa}} = + 0,81 \text{ V}$  pour **14<sub>f</sub>**. Ces valeurs de potentiel rédox sont en accord avec les données électrochimiques obtenues précédemment pour le dérivé DHP substitué par une unité pyridine **5<sub>f</sub>** ( $E_{1/2} = + 0,34 \text{ V}$  et  $E_{\text{pa}} = + 0,79 \text{ V}$ ).<sup>33</sup>

Ces potentiels sont situés à  $E_{1/2} = + 0,40$  V et  $E_{pa} = + 0,92$  V pour  $\mathbf{15}_f^+$  contre  $E_{1/2} = + 0,41$  V et  $E_{pa} = + 0,89$  V pour  $\mathbf{18}_f^+$ . Ils sont logiquement supérieurs à ceux de  $\mathbf{14}_f$  en raison de la substitution du noyau DHP par un groupement pyridinium électroattracteur. La troisième vague irréversible située à  $E_{pa} = + 1,12$  V pour les trois composés  $\mathbf{14}_f$ ,  $\mathbf{15}_f^+$  et  $\mathbf{18}_f^+$  est attribuée à l'oxydation biélectronique de l'unité pyrène. Cette vague est similaire à celle obtenue avec un cycle pyrène non substitué à  $E_{pa} = + 1,35$  V (1 mM dans THF + TBAP 0,1 M, électrode en platine, vitesse de balayage  $0,02$  V.s<sup>-1</sup>).<sup>40</sup> Le voltammogramme cyclique du composé  $\mathbf{18}_f^+$  montre une vague d'oxydation supplémentaire réversible et monoélectronique située à  $E_{1/2} = + 0,68$  V.

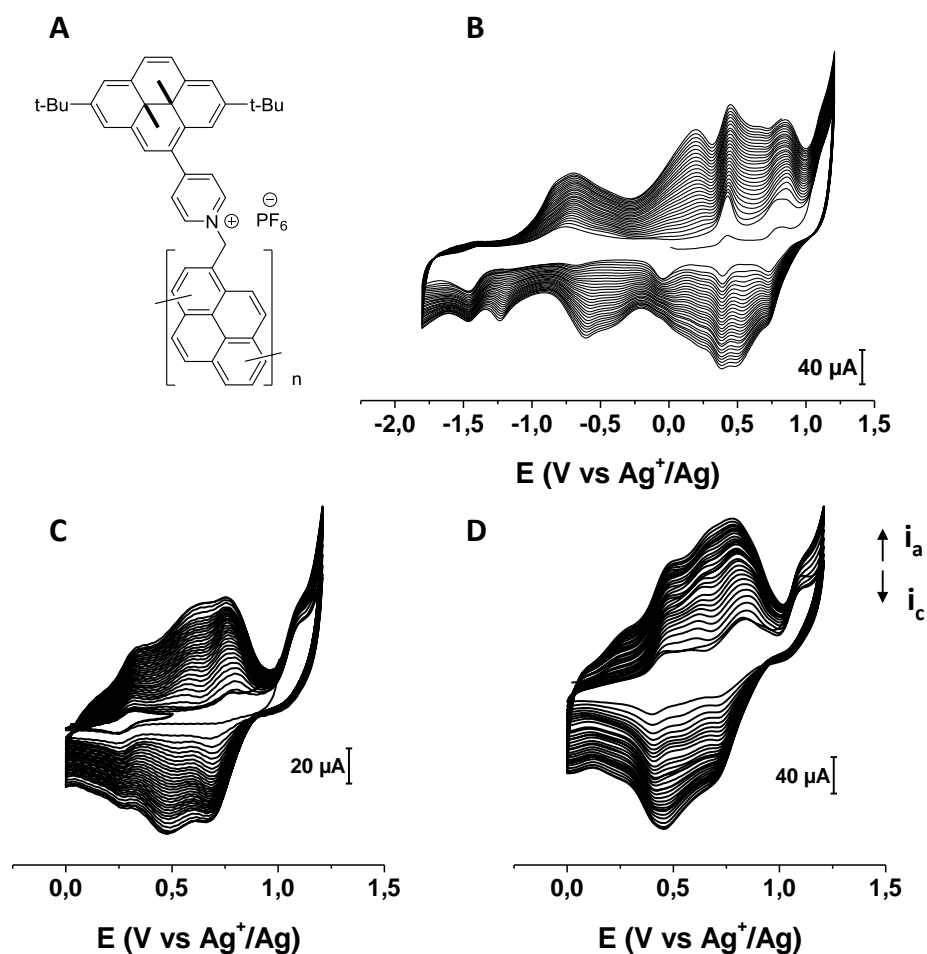
Dans la région des potentiels négatifs,  $\mathbf{15}_f^+$  et  $\mathbf{18}_f^+$  présentent deux vagues cathodiques monoélectroniques consécutives. La première réversible située à  $E_{1/2} = - 1,41$  V pour  $\mathbf{15}_f^+$  et à  $E_{1/2} = - 1,44$  V pour  $\mathbf{18}_f^+$  est attribuée à la réduction de l'unité pyridinium. La deuxième vague irréversible de  $\mathbf{15}_f^+$  est située à  $E_{pa} = - 1,98$  V tandis qu'une vague réversible est observée à  $E_{1/2} = - 1,86$  V pour  $\mathbf{18}_f^+$  et correspond à la réduction du cœur DHP. L'irréversibilité du système dans le cas de  $\mathbf{15}_f^+$  est liée à l'existence de réactions chimiques couplées au transfert d'électron. L'attribution de ces vagues a été effectuée en comparant ces réponses à celle du dérivé DHP substitué par une unité pyridinium étudié récemment au laboratoire ( $E_{1/2} = - 1,45$  V et  $E_{pa} = - 1,96$  V).<sup>33</sup>

## **7. Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone par $\mathbf{14}_f$ , $\mathbf{15}_f^+$ et $\mathbf{18}_f^+$**

Les CNTs fonctionnalisés par les composés photochromes ont été élaborés par Dr. Alan le Goff au Département de Chimie Moléculaire, Grenoble.

Deux stratégies de fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNTs) par les composés  $\mathbf{14}_f$ ,  $\mathbf{15}_f^+$  et  $\mathbf{18}_f^+$  ont été mises en œuvre: l'immobilisation par  $\pi$ -stacking des dérivés DHP comportant une unité pyrène et l'électropolymérisation par balayage de potentiel conduisant à l'oxydation de l'unité pyrène en un radical cation qui par couplage forme un film d'épaisseur contrôlé.<sup>41,42</sup>

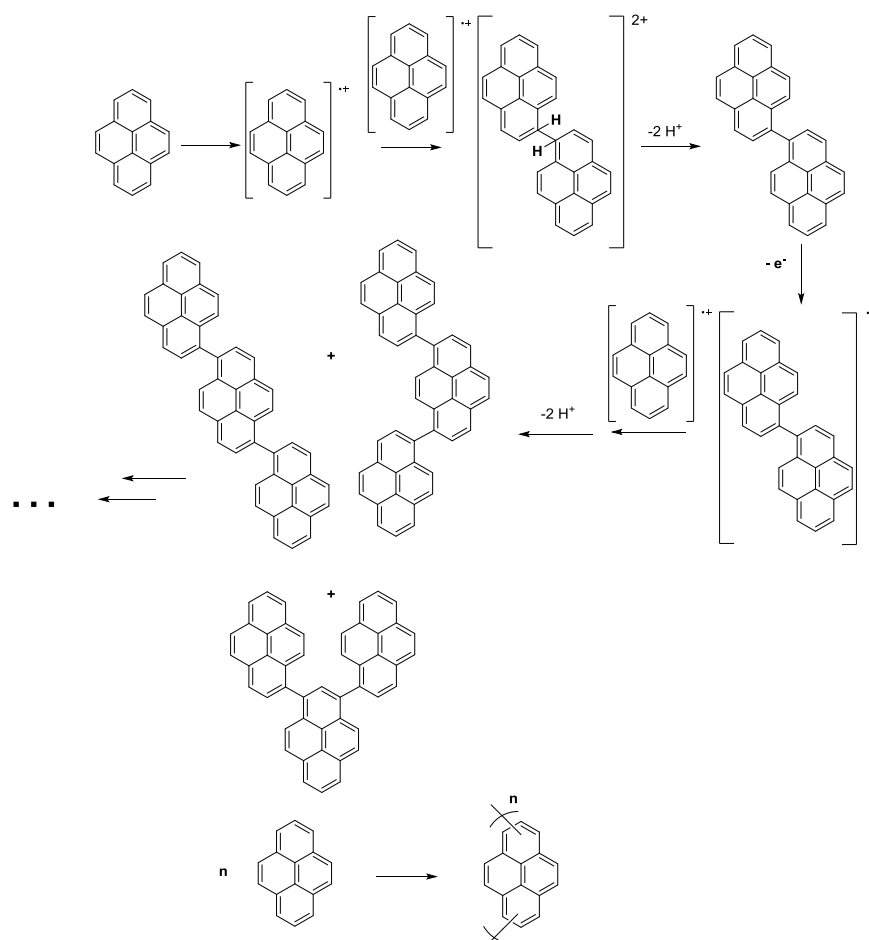
## 7.1. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par électropolymérisation



**Figure 119.** Représentation schématique d'un polymère électrogénéré sur nanotube de carbone à partir du composé  $15_f^+$  (A). Electropolymérisation caractéristique des composés  $15_f^+$  (B)  $14_f$  (C) et  $18_f^+$  (D) (0,2 mM) sur électrode MWCNT, par voltammétrie cyclique de -1,8 V ou de 0 V à 1,2 V vs  $Ag^+/Ag$  (0,1  $V \cdot s^{-1}$ ; dans  $CH_3CN$  + TBAP 0,1 M); 30 cycles de balayage, sous atmosphère inerte.

L'électropolymérisation a été réalisée dans une solution d'acétonitrile du monomère  $14_f$ ,  $15_f^+$  ou  $18_f^+$  à 0,2 mM contenant TBAP 0,1 M comme électrolyte support. La **Figure 119** montre une représentation schématique du polymère électrogénéré à partir du composé  $15_f^+$ , ainsi que les voltammogrammes, classiques d'électropolymérisation, des composés  $14_f$ ,  $15_f^+$  et  $18_f^+$  sur électrode MWCNT. L'électrodéposition du polymère à la surface de l'électrode de MWCNT se fait au cours de 30 cycles de balayages successifs entre -1,8 V et +1,2 V pour  $15_f^+$  et entre 0 et +1,2 V pour  $14_f$  et  $18_f^+$ . Elle s'accompagne de l'augmentation progressive du pic irréversible situé à  $E_{pa} = +1,12$  V, correspondant à l'électroactivité du poly-pyrène.

Le mécanisme de formation du polymère est représenté **Figure 120**. La première étape consiste en une oxydation de l'unité pyrène du monomère conduisant à un radical cation. Ce dernier réagit dans une seconde étape avec d'autres radicaux présents en solution pour former un dimère suite à une perte d'un proton et un réarrangement aromatique.<sup>43,44</sup> Le dimère formé peut à son tour s'oxyder et se coupler avec un autre radical cationique pour mener à des oligomères puis des polymères.

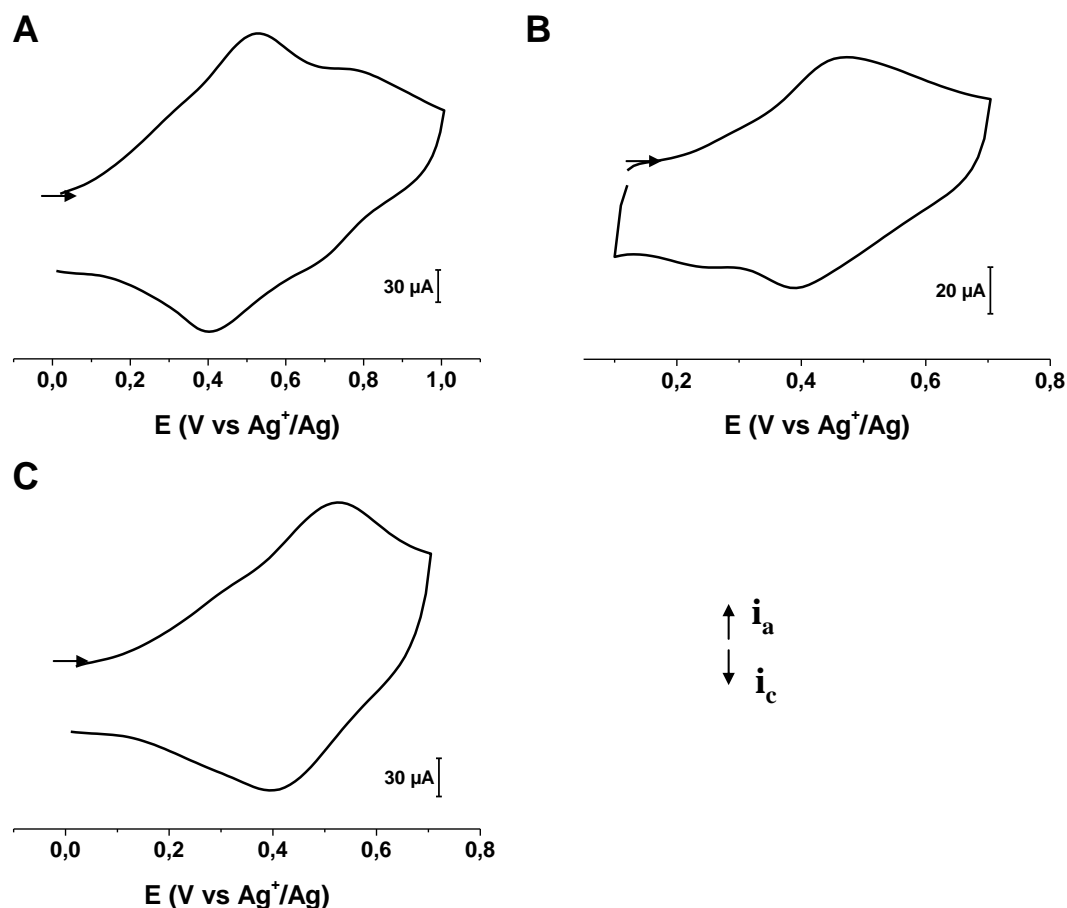


**Figure 120.** Mécanisme d'électropolymérisation du pyrène non substitué.<sup>45</sup>

### 7.1.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique des poly(**14<sub>f</sub>**)/MWCNT, poly(**15<sub>f</sub><sup>+</sup>**)/MWCNT et poly(**18<sub>f</sub><sup>+</sup>**)/MWCNT

Limitées à la première vague d'oxydation réversible du cœur DHP, les courbes voltammétriques caractéristiques des électrodes poly(**14<sub>f</sub>**)/MWCNT, poly(**15<sub>f</sub><sup>+</sup>**)/MWCNT et poly(**18<sub>f</sub><sup>+</sup>**)/MWCNT sont représentées **Figure 121**. En comparant les voltammogrammes de **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub><sup>+</sup>** et **18<sub>f</sub><sup>+</sup>** avant polymérisation à ceux des polymères correspondant obtenus par électrodéposition sur électrode MWCNT dans les mêmes conditions expérimentales

(concentration en monomère et nombre de cycle de balayage), on observe que la polymérisation des monomères entraîne un déplacement positif du potentiel de la première vague d'oxydation caractéristique du cœur DHP en raison de l'extension de la conjugaison dans les polymères.



**Figure 121.** Voltammétrie cyclique des électrodes modifiées de poly(**14<sub>f</sub>**)/MWCNT (A), poly(**15<sub>f</sub>**<sup>+</sup>)/MWCNT (B) et poly(**18<sub>f</sub>**<sup>+</sup>)/MWCNT (C), limitée à la première vague d'oxydation; V vs Ag<sup>+</sup>/Ag; 0,1 V.s<sup>-1</sup>; dans CH<sub>3</sub>CN + TBAP 0,1 M; sous atmosphère inerte.

Les différentes valeurs de potentiel de la première vague d'oxydation du noyau DHP des espèces monomères et polymères sont regroupées dans le **Tableau 21**.

**Tableau 21.** Potentiels<sup>a</sup> de la première vague d'oxydation caractéristique du cœur DHP de **14<sub>f</sub>**, **15<sub>f</sub>**<sup>+</sup> et **18<sub>f</sub>**<sup>+</sup> (0,2 mM, électrode MWCNT) et des polymères correspondants obtenus par électrodéposition sur électrode MWCNT.

Composés	E <sub>1/2</sub> (DHP <sup>·+</sup> /DHP)	
	Monomère	Polymère/ MWCNT
<b>14<sub>f</sub></b>	0,28	0,46
<b>15<sub>f</sub></b> <sup>+</sup>	0,40	0,43
<b>18<sub>f</sub></b> <sup>+</sup>	0,40	0,46

<sup>a</sup> V vs Ag<sup>+</sup>/Ag (10<sup>-2</sup> M dans CH<sub>3</sub>CN + TBAP 0,1 M); CH<sub>3</sub>CN+TBAP 0,1 M; 0,1 V.s<sup>-1</sup>

Le taux de recouvrement du nanotube de carbone par les dérivés DHP a été calculé par voltammétrie cyclique par intégration de la vague d'oxydation en appliquant la relation suivante:  $\Gamma = Q/(nFA)$  où  $\Gamma$  représente le taux de recouvrement de la surface (ou concentration surfacique),  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans le processus,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  la surface de l'électrode et  $Q$  la quantité d'électricité intégrée sous le signal enregistré après le transfert de l'électrode dans un électrolyte exempt de monomère.

Les taux de recouvrement de la surface des MWCNT des trois polymères, préparés par électrodéposition dans les mêmes conditions expérimentales (concentration en monomère de 0,2 mM et 30 cycles de balayage), présentent des valeurs proches de l'ordre de  $10^{-8}$  mol.cm<sup>-2</sup>.

### **7.1.2. Etude des réactions d'interconversion des poly(14<sub>f</sub>)/MWCNT, poly(15<sub>f</sub><sup>+</sup>)/MWCNT et poly(18<sub>f</sub><sup>+</sup>)/MWCNT**

Les propriétés photochromes des nanomatériaux élaborés ont été étudiées par voltammétrie cyclique en enregistrant le comportement électrochimique du système avant et après irradiation dans le visible.

Pour les électrodes modifiées de poly(14<sub>f</sub>)/MWCNT, poly(15<sub>f</sub><sup>+</sup>)/MWCNT et poly(18<sub>f</sub><sup>+</sup>)/MWCNT, aucun changement significatif n'a été observé au niveau du voltammogramme cyclique après irradiation dans le visible de presque une heure sous atmosphère inerte. Ce résultat peut être dû à une dégradation du noyau photochrome di-t-Bu-DHP lors de l'électropolymérisation. En effet, le balayage en potentiel conduisant à l'électrodéposition du polymère sur MWCNT affecte également le noyau DHP, son potentiel d'oxydation étant inférieur à celui de l'unité pyrène. Cette oxydation du noyau DHP conduit à la formation de son radical cation correspondant dont la stabilité est sans doute insuffisante à l'échelle de temps des balayages multiples effectués.

## **7.2. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par $\pi$ -stacking**

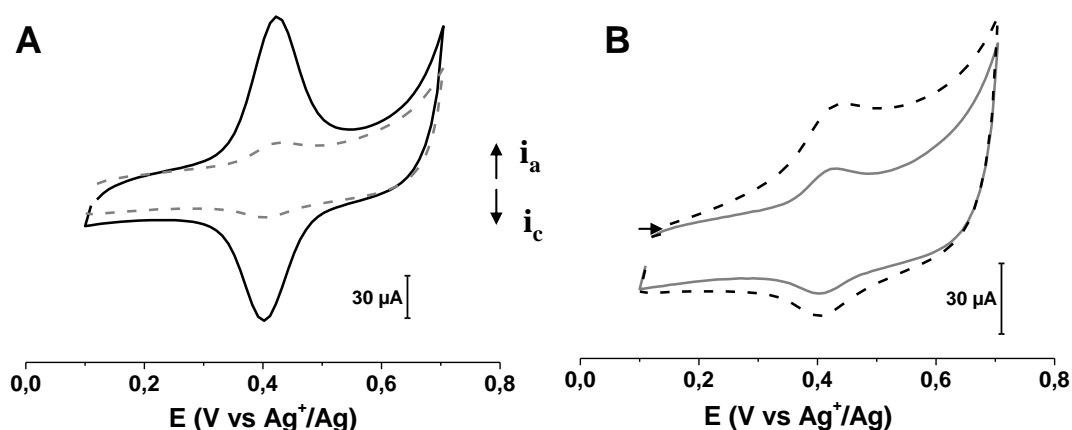
La fonctionnalisation non covalente des CNTs peut reposer sur des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre des molécules aromatiques et les parois des CNTs. Des molécules aromatiques telles que le pyrène, l'anthracène ou la porphyrine présentent des systèmes électroniques conjugués étendus capables d'interagir avec la paroi des CNTs par interaction de type  $\pi$ -stacking assurant une fonctionnalisation simple et efficace des CNTs. Des électrodes modifiées 15<sub>f</sub><sup>+</sup>/MWCNT ont donc été préparées par simple trempage dans une solution d'acétonitrile de 15<sub>f</sub><sup>+</sup> (1 mM) pendant 12 heures et à température ambiante. Un voltammogramme cyclique

caractéristique du noyau DHP du composé  $15_f^+$  a été obtenu (**Figure 122A**). Le dépôt par  $\pi$ -stacking des composés  $14_f$  et  $18_f^+$  sur MWCNTs s'est avéré plus difficile probablement en raison de l'encombrement stérique entre l'unité pyrène et le noyau DHP. Dans  $15_f^+$ , l'unité pyrène est séparée du noyau DHP par un pont pyridinium.

### 7.2.1. Etude des réactions d'interconversion de $15_f^+$ /MWCNT

Les propriétés photochromes des nanomatériaux fonctionnalisés par  $15_f^+$  par  $\pi$ -stacking ont été étudiées par voltammétrie cyclique en enregistrant le comportement électrochimique du système avant et après irradiation dans le visible.

Le voltammogramme (**Figure 122**) caractéristique de l'électrode  $15_f^+$ /MWCNT plongée dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$ , montre une vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = +0,42 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag } 10^{-2} \text{ M}$ ) caractéristique de la forme DHP du noyau photochrome.



**Figure 122.** Voltammogrammes enregistrés dans une solution  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$  de l'électrode modifiée  $15_f^+$ /MWCNT (A) avant (noir) et après irradiation (gris pointillé),  $\lambda > 630 \text{ nm}$ , 15 min; (B) Voltammogrammes enregistrés avant (gris) et après retour thermique (noir pointillé)  $25^\circ\text{C}$ , 24 heures, sous atmosphère inerte. ( $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E$  vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag } 10^{-2} \text{ M}$ ).

Après 15 minutes d'irradiation dans le visible à  $\lambda > 630 \text{ nm}$  sous atmosphère inerte, la vague d'oxydation caractéristique de la forme DHP diminue de 85% en intensité suggérant une photoisomérisation presque quantitative du photochrome déposé sur l'électrode MWCNT (**Figure 122A**).

La réaction retour par voie thermique de  $15_o^+$ /MWCNT photogénéré a été également suivie par voltammétrie cyclique. Après 24 heures de relaxation thermique du matériau  $15_o^+$ /MWCNT, à l'abri de la lumière, à  $25^\circ\text{C}$  et sous atmosphère inerte, le voltammogramme de la forme fermée de départ a été partiellement restauré à 40%, suggérant un retour partiel de la forme CPD à la forme DHP de l'unité photochrome déposée par  $\pi$ -stacking sur l'électrode MWCNT (**Figure 122B**).



Ce résultat montre que les propriétés photochromes du système  $15_f^+ / 15_o^+$  sont conservées après fonctionnalisation de type  $\pi$ -stacking d'une électrode MWCNT alors que l'électropolymérisation affecte et dégrade le cœur DHP photochrome.

## 8. Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé essentiellement sur l'élaboration de nouvelles électrodes de MWCNTs fonctionnalisées par des dérivés DHP comportant une entité pyrène assurant leur dépôt sur ces CNTs.

Trois composés dérivés du DHP substitués par un groupement pyridinium et/ou une unité pyrène ( $18_f^+$ ,  $15_f^+$  et  $14_f$ ) ont été préparés. L'insertion d'une unité pyridinium au niveau du noyau DHP, améliore les propriétés photochromes du système monomérique étudié en solution avec des photoconversions presque totales et des durées d'irradiation assez courtes (de l'ordre de quelques minutes) pour  $15_f^+$  et  $18_f^+$  comparés à ceux du composé  $14_f$ .

La première stratégie utilisée pour élaborer des MWCNTs commutables, basée sur l'électropolymérisation des composés photochromes sur la surface des électrodes par l'intermédiaire d'une unité pyrène, conduit à la dégradation des noyaux DHP des différents polymères électrogénérés. Une deuxième approche alternative basée sur la fonctionnalisation des MWCNTs par  $\pi$ -stacking par l'intermédiaire de l'unité pyrène substituant le noyau DHP s'est avérée être efficace uniquement pour  $15_f^+$  présentant un pont pyridinium entre l'unité pyrène et le noyau DHP. La capacité d'interconversion entre les formes DHP et CPD de ce système est conservée en couche mince déposée par  $\pi$ -stacking sur surface de MWCNT. Le matériau  $15_f^+ / \text{MWCNT}$  peut alors être décrit comme un matériau commutable capable de changer sa réponse électrochimique suite à un stimulus optique. L'étude de la réaction retour par irradiation UV sera également nécessaire afin de tester la possibilité d'obtenir un système photocommutable réversible uniquement par voie optique.

## 9. Références bibliographiques du chapitre VI

- 1 V. Sazonova, Y. Yaish, H. Üstünel, D. Roundy, T. A. Arias, and P. L. McEuen, *Nature*, **2004**, 431, 284.
- 2 T. J. Kucharski, N. Ferralis, A. M. Kolpak, J. O. Zheng, D. G. Nocera, and J. C. Grossman, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 441.
- 3 M. del Valle, R. Gutierrez, C. Tejedor, and G. Cuniberti, *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2, 176.
- 4 R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 148.
- 5 X. Zhou, T. Zifer, B. M. Wong, K. L. Krafcik, F. Léonard, and A. L. Vance, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1028.

- 6 Y. Li, Y. Duan, J. Zheng, J. Li, W. Zhao, S. Yang, and R. Yang, *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 11456.
- 7 D. J. McGee, C. Huang, M. Kim, J. W. Choi, M. A. Eriksson, and P. Gopalan, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, 101, 264101.
- 8 L. Maggini, T. Marangoni, B. Georges, J. M. Malicka, K. Yoosaf, A. Minoia, R. Lazzaroni, N. Armaroli, and D. Bonifaz, *Nanoscale*, **2013**, 5, 634.
- 9 C. Kördel, A. Setaro, P. Bluemmel, C. S. Popeney, S. Reich, and Rainer Haag, *Nanoscale*, **2012**, 5, 3029.
- 10 P. Bluemmel, A. Setaro, C. S. Popeney, R. Haag, and S. Reich, *Phys. Status Solidi B*, **2010**, 247, 2891.
- 11 C. Vijayakumar, B. Balan, M.-J. Kim, and M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 4533.
- 12 S. Chen, L. Bao, E. Ou, C. Peng, W. Wang, and W. Xu, *Nanoscale*, **2015**, 7, 19673.
- 13 Y. Feng, W. Feng, H. Noda, T. Sekino, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, *Carbon*, **2007**, 45, 2445.
- 14 Y. Feng, X. Zhang, X. Ding, and W. Feng, *Carbon*, **2010**, 48, 3091.
- 15 E. Del Canto, K. Flavin, M. Natali, T. Perova, and S. Giordani, *Carbon*, **2010**, 48, 2815.
- 16 E. Del Canto, M. Natali, D. Movia, and S. Giordani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 6034.
- 17 X. Zhang, Y. Feng, P. Lv, Y. Shen, and W. Feng, *Langmuir*, **2010**, 26, 18508.
- 18 X. Zhang, Y. Feng, D. Huang, Y. Li, and W. Feng, *Carbon*, **2010**, 48, 3236.
- 19 B. Liao, P. Long, B. He, S. Yi, B. Ou, S. Shena, and J. Chen, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3716.
- 20 Q. Wang, S.-F. Lee, C. Tang, J. C.-M. Yu, K C.-F. Leung, and K.-W. Wong, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 18193.
- 21 X. Zhang, L. Hou and P. Samori, *Nature Communications*, **2016**, 7, 1.
- 22 C. Huang, R. K. Wang, B. M. Wong, D. J. McGee, F. Léonard, Y. J. Kim, K. F. Johnson, M. S. Arnold, M. A. Eriksson, and P. Gopalan, *ACS Nano*, **2011**, 5, 7767.
- 23 P. Bluemmel, A. Setaro, C. Maity, S. Hecht, and S. Reich, *Phys. Status Solidi B*, **2012**, 249, 2479.
- 24 A. Setaro, P. Bluemmel, C. Maity, S. Hecht, and S. Reich, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 2425.
- 25 P. Bluemmel, A. Setaro, C. Maity, S. Hecht, and S. Reich, *J. Phys. Condens. Matter*, **2012**, 24, 394005.
- 26 Y. Feng, W. Feng, H. Noda, T. Sekino, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, *Carbon*, **2007**, 45, 2445.
- 27 S. Cobo, F. Lafolet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi and G. Royal, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13886.
- 28 R. F. Khairutdinov, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 1529.
- 29 K.-Y. Kay, K.-J. Han, Y.-J. Yu, and Y. D. Park, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5053.
- 30 H. Yan, L. Zhu, X. Li, A. Kwok, X. Pan and Y. Zhao, *Asian J. Org. Chem.*, **2012**, 1, 314.
- 31 T. Hu, H. Xie, L. Chen, G. Zhong, and H. Zhang, *Polym. Int.*, **2011**, 60, 93.
- 32 D. Wang, G. Ye, X. Wang, and X. Wang, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1122.
- 33 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafolet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 34 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581.
- 35 B. X. Valderrama-García, E. Rodríguez-Alba, E. G. Morales-Espinoza, K. Moineau Chane-Ching, and E. Rivera, *Molecules*, **2016**, 21, 172.

- 36 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 37 F. M. Winnik, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 587.
- 38 K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. V. Williams and R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4040.
- 39 C. Bohne and R. H. Mitchell, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2011**, 12, 126.
- 40 M. Aguilar-Martínez, J.A. Bautista Martínez, E. Rivera, *Des. Mon. Polym.*, **2008**, 11, 173.
- 41 M. Jönsson-Niedziolka, K. Szot, J. Rogalski, M. Opallo, *Electrochem. Comm.*, **2009**, 11, 1042.
- 42 C. Ehli, G. M. Aminur Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11222.
- 43 J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1968**, 115, 1159.
- 44 S. Cosnier, R. S. Marks, J.-P. Lellouche, K. Perie, D. Fologea, S. Szunterits, *Electroanalysis*, **2000**, 12, 1107.
- 45 R.J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, **1986**, 64, 76.
- 46 W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, L. Micaroni, M. Martini, S. das Neves, M. A. De Paoli, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; H. S. Nalwa Ed; Academic Press: San Diego, CA, **2001**.
- 47 (a) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 147. (b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791.
- 48 (a) G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1399. (b) G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 39.

**Chapitre VII: Fabrication d'un film mince  
comportant une unité  
diméthylidihydropyrène et générateur  
d'oxygène singulet à la demande**

## 1. Introduction

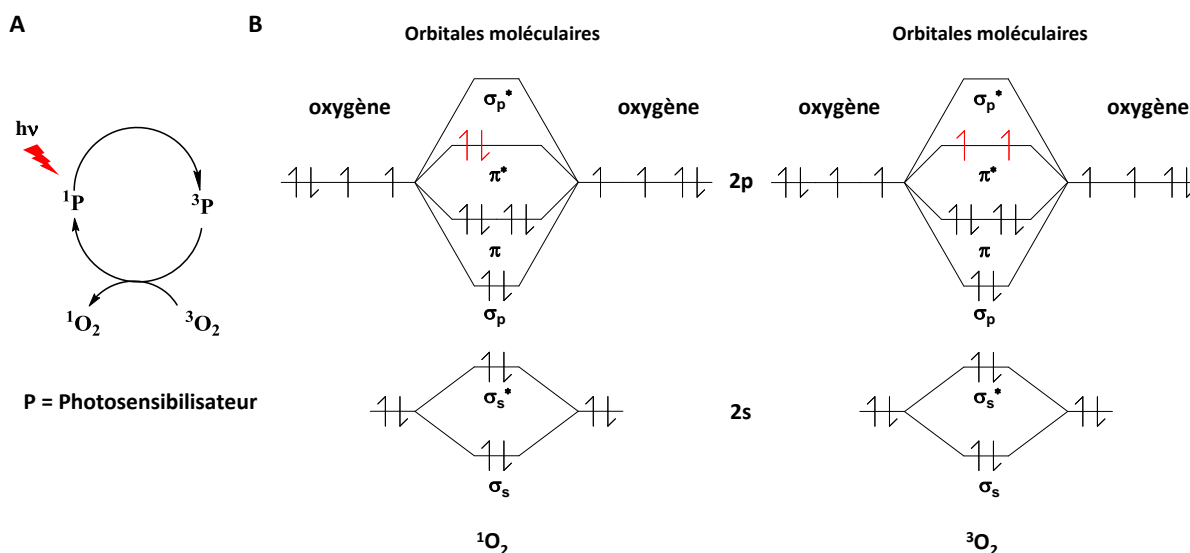
L'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) est le premier état excité de la molécule de dioxygène.  $^1\text{O}_2$  est une espèce très réactive pouvant endommager les matériaux organiques et les tissus biologiques.<sup>1-</sup>

<sup>3</sup> Cette molécule ( $^1\text{O}_2$ ) a été très étudiée pour son implication dans différents processus comme la photodégradation, le photoblanchiment, les synthèses photochimiques, etc.<sup>4-7</sup>

Le contrôle du piégeage et du relargage de  $^1\text{O}_2$  trouve de nombreuses applications intéressantes en nanotechnologie, dans des dispositifs moléculaires et en lithographie<sup>8,9</sup> mais une des applications les plus importantes de l'oxygène singulet est la thérapie photodynamique (PDT) pour traiter des tissus malades par leur exposition à la lumière.<sup>10-13</sup>

Dans la littérature, plusieurs procédés conduisant à la production de  $^1\text{O}_2$  ont été proposés.<sup>14</sup>

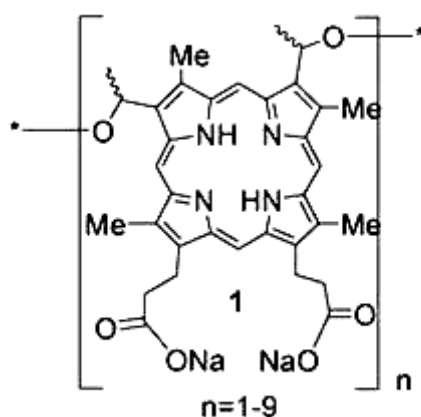
Dans la plupart des cas, cette production nécessite la présence d'un agent photosensibilisateur externe. Par exemple, la génération de l'oxygène singulet peut se faire par voie photochimique en irradiant l'oxygène de l'air en présence d'un colorant organique (sensibilisateur) tel que les porphyrines<sup>15</sup> ou le bleu de méthylène.<sup>16</sup> Lors de l'irradiation, le photosensibilisateur P à l'état fondamental ( $^1\text{P}$ : singulet) est excité et passe à l'état triplet ( $^3\text{P}$ ) (Schéma 29). Il se désexcite en transférant son énergie à l'oxygène triplet ( $^3\text{O}_2$ ), forme habituelle de l'oxygène, qui devient singulet ( $^1\text{O}_2$ ), tandis que l'électron retourne sur son orbitale primitive (de basse énergie). Par la suite,  $^1\text{O}_2$  réagit à son tour avec les bactéries, les tumeurs ou les cellules malades et les détruit par oxydation chimique.



**Schéma 29.** (A) Schéma représentatif du processus de formation de l'oxygène singulet à l'aide d'un photosensibilisateur (P). (B) diagrammes des orbitales moléculaires de la molécule  $\text{O}_2$  dans ses états fondamental triplet et excité singulet.

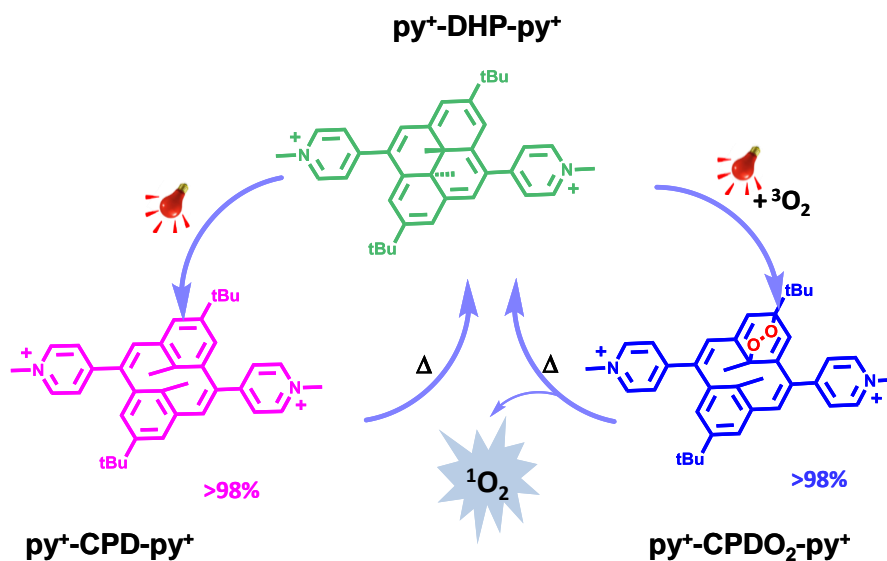
A l'inverse des photothérapies UV, la PDT utilise une lumière rouge comprise entre 600 et 700 nm, en général générée par un laser. Elle requiert un traitement préparatoire par un photosensibilisateur dont l'application est d'une durée variant selon la nature du photosensibilisateur. A noter que ni le rayonnement, ni les photosensibilisateurs ne sont actifs par eux-mêmes.

Le premier photosensibilisateur à avoir été utilisé cliniquement a été le Photofrin<sup>17</sup> (**Schéma 30**), un mélange d'oligomères à plus de 8 porphyrines reliées par des liaisons ester et éther. Ce produit est injecté par voie intraveineuse. L'irradiation de la région à traiter a lieu 40 à 50 heures plus tard. Généralement on emploie un rayonnement laser ajusté à 630 nm.



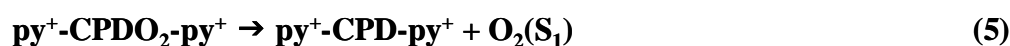
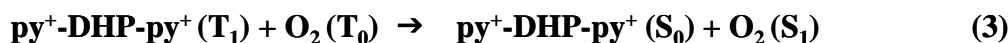
**Schéma 30.** Schéma représentatif d'un des premiers photosensibilisateurs utilisés en PDT: le Photofrin.

Dans ce contexte, récemment, Royal et coll.<sup>18</sup> ont mis au point un nouveau système moléculaire photochrome basé sur l'assemblage bispyridinium-diméthylidihydropyrène ( $py^+ \text{-DHP-py}^+$ ) (**Schéma 31**). Ce composé de couleur rouge sous sa forme DHP dite fermée peut s'isomériser sous atmosphère inerte et sous irradiation visible en sa forme CPD dite ouverte pour former le dérivé jaune ( $py^+ \text{-CPD-py}^+$ ). En présence de l'oxygène de l'air, ce dérivé de DHP peut également jouer le rôle de photosensibilisateur du dioxygène triplet de l'air et  $^1O_2$  est généré sous irradiation lumineuse dans le visible ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ ). L'oxygène singulet généré in situ réagit avec  $py^+ \text{-CPD-py}^+$  pour conduire à l'espèce endoperoxyde ( $py^+ \text{-CPDO}_2 \text{-py}^+$ ) avec un taux de conversion (nombre de molécules de forme CPDO<sub>2</sub> formées par rapport au nombre de molécules de forme DHP mises en jeu) supérieur à 98%. La réaction inverse, de la forme CPDO<sub>2</sub> à la forme DHP, peut se faire par chauffage (par exemple à 35°C en quelques heures avec un rendement quantitatif). Cette réaction retour s'accompagne du relargage de  $^1O_2$  (le taux de  $^1O_2$  relargué est mesuré par RMN  $^1H$  à plus de 85% par rapport à l'espèce  $py^+ \text{-DHP-py}^+$  thermiquement générée).<sup>18</sup>



**Schéma 31.** Représentations des différentes interconversions possibles impliquant les systèmes py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>/py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup> sous atmosphère inerte et py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup>/py<sup>+</sup>-CPDO<sub>2</sub>-py<sup>+</sup> en présence du dioxygène de l'air (figure reproduite de la réf. 18).

Ces processus de photooxygénation et de relargage thermique de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> peuvent être interprétés par le mécanisme suivant :<sup>18</sup>

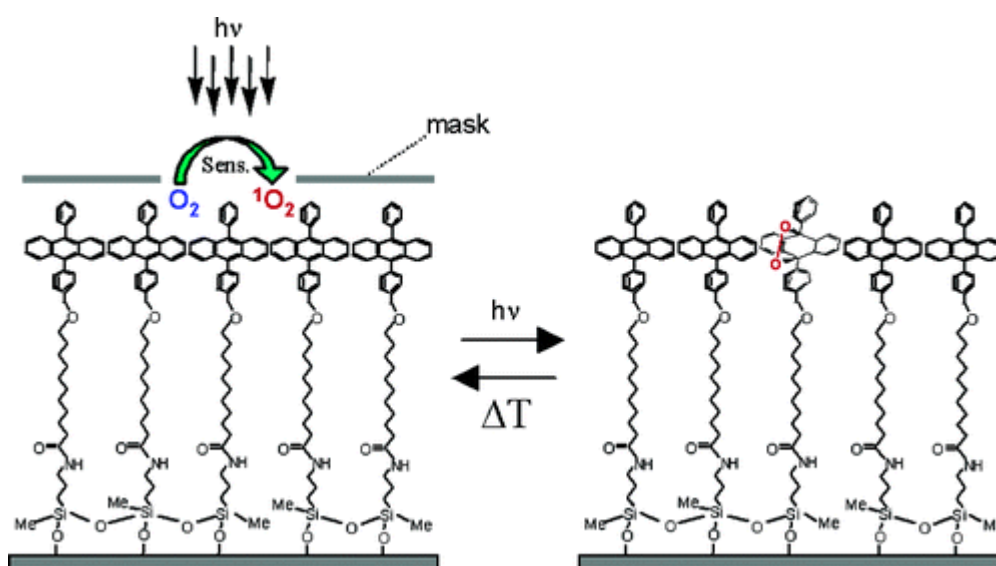


L'irradiation visible de py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> dans son état fondamental (S<sub>0</sub>) conduit à l'état singulet excité (S<sub>1</sub>). Ce dernier s'isomérise en py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup> (équation (1)). Cependant, le niveau (S<sub>1</sub>) du composé py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> peut également subir un croisement inter-système pour générer le composé py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> triplet (T<sub>1</sub>) (équation (2)) qui va être efficacement inhibé par <sup>3</sup>O<sub>2</sub> (T<sub>0</sub>). py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> joue le rôle de sensibilisateur de <sup>3</sup>O<sub>2</sub> (T<sub>0</sub>) (équation (3)). L'oxygène singulet photogénéré (S<sub>1</sub>) réagit avec py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup> pour former l'endoperoxyde correspondant py<sup>+</sup>-CPDO<sub>2</sub>-py<sup>+</sup> (équation (4)) qui libère par voie thermique, la molécule <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (S<sub>1</sub>) pour donner le composé photochrome sous sa forme ouverte py<sup>+</sup>-CPD-py<sup>+</sup>. Celui-ci revient thermiquement ou photochimiquement (irradiation UV) à sa forme initiale py<sup>+</sup>-DHP-py<sup>+</sup> sans dégradation ou

formation de nouveaux produits par réarrangement (équation (5)).  $^1\text{O}_2$  revient également à son état fondamental ( $T_0$ ) (équation (6)).<sup>18</sup>

Ce système générant de l'oxygène singulet présente plusieurs avantages. La formation de l'espèce endoperoxyde ( $\text{py}^+\text{-CPDO}_2\text{-py}^+$ ) ne nécessite pas la présence d'un photosensibilisateur externe. De plus, cette réaction utilise la lumière visible comme source d'énergie et il s'agit d'un processus parfaitement réversible. Enfin, les propriétés physicochimiques du composé peuvent être modulées en jouant sur le schéma de substitution du cœur DHP.

Par ailleurs, la fonctionnalisation de surface par ce type de composés capables de produire  $^1\text{O}_2$  trouve des applications dans de nombreux domaines comme nous l'avons évoqué plus haut. Récemment, Linker et coll.<sup>9</sup> ont décrit la préparation d'une monocouche de diphénylanthracène, immobilisée sur des surfaces de verre et de silicium, afin de tester la capacité du diphénylanthracène à produire et à libérer  $^1\text{O}_2$ , une fois accroché à une surface (**Schéma 32**). Ce dérivé anthracène sous l'atmosphère de l'air réagit en présence d'un photosensibilisateur de l'oxygène, le bleu de méthylène, pour donner l'endoperoxyde correspondant. Le retour à l'état initial est effectué par voie thermique en chauffant le dérivé endoperoxyde formé, à 120°C, pendant une heure.



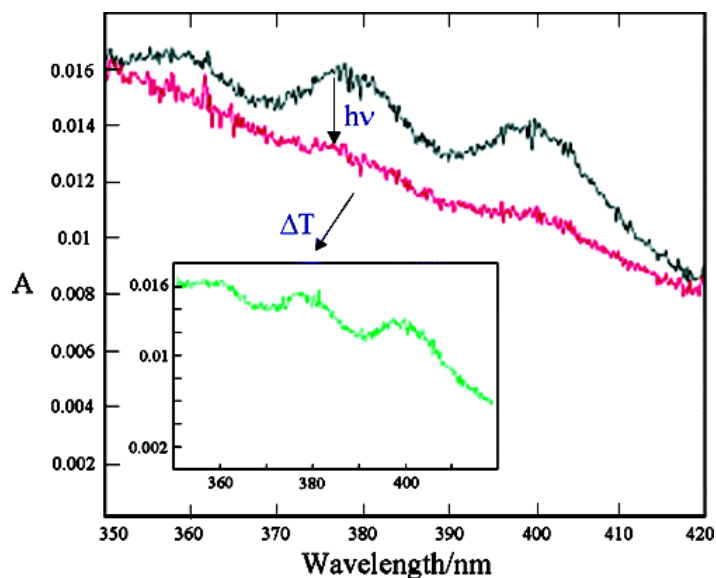
**Schéma 32.** Photooxygénation et relargage de  $^1\text{O}_2$  d'une monocouche d'un dérivé du diphénylanthracène en présence d'un photosensibilisateur exogène (schéma reproduite de la réf. 9).

Comme le montre la **Figure 123**, l'avancement de la réaction de photooxygénation est suivi par la disparition des bandes d'absorption UV-visible caractéristiques du diphénylanthracène. Ce système moléculaire immobilisé sur la surface par des liaisons silanes est utilisé dans l'élaboration de motifs fluorescents à deux dimensions, utilisés en lithographie. Ces motifs,



une fois dessinés sur la surface, peuvent être effacés et par la suite remplacés par d'autres images par voie optique.

Toutefois, l'utilisation pratique de ce matériau fonctionnalisé par un dérivé anthracène, générateur d'oxygène singlet, nécessite l'incorporation d'un agent photosensibilisateur exogène.



**Figure 123.** Spectres UV-visible d'une monocouche de diphenylantracène après trempage dans une solution de bleu de méthylène avant et après irradiation avec la lumière visible et (en insert) après chauffage de l'échantillon à 120°C pendant une heure (figure reproduite de la réf. 9).

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse puis la caractérisation de deux dérivés DHP substitués par une entité pyridinium-propyl pour  $19_f^+$  ou pyridinium-propyl-silane pour  $20_f^+$  (Schéma 33), en solution et immobilisé sur une surface de type ITO. Le but de cette étude est de montrer qu'il est possible d'accéder à des surfaces actives, génératrices d'oxygène singulet à la demande, sans utilisation de photosensibilisateur externe.

Dans la structure moléculaire retenue, la chaîne propyl permet de réduire les interactions stériques entre le noyau DHP et la surface d'ITO alors que le groupement de type pyridinium doit permettre d'obtenir une meilleure efficacité de la conversion entre les formes fermée et ouverte du photochrome.<sup>18</sup> Dans cette hypothèse, nous nous sommes basés essentiellement sur les résultats expérimentaux et théoriques de TD-DFT obtenus précédemment au laboratoire<sup>19</sup> qui ont démontré que l'introduction de groupement pyridinium sur le motif DHP améliore les propriétés de photochromisme du système en augmentant les rendements quantiques de la réaction d'ouverture de la forme fermée du composé photochrome.

Nous nous sommes focalisés sur l'efficacité de ces dérivés DHP à produire et libérer  $^1\text{O}_2$  sous le contrôle de la lumière ou de la chaleur, en solution homogène ou sur des surfaces fonctionnalisées par le photochrome. En effet, ces réactions de piégeage et de relargage de  $^1\text{O}_2$  sont en général étudiées en solution et le véritable défi dans ce domaine est maintenant de pouvoir intégrer ces systèmes photochromes et les utiliser au sein de matériaux ou dispositifs tout en conservant leurs propriétés de commutation.

## 2. Synthèse et caractérisation de dérivés du diméthylldihydropyrène substitués par des groupements pyridinium

Le composé  $20_f^+$  (Schéma 33) présente une entité silane permettant son ancrage ultérieur sur la surface d'un oxyde métallique. Ses propriétés ont été comparées à celles du composé équivalent non immobilisable ( $19_f^+$ , Schéma 33) qui est donc vu comme un composé de référence étudié en solution.

Les composés  $19_f^+$  et  $20_f^+$  (Schéma 33) sont préparés à partir du dérivé monopyridine  $5_f$  du composé 2,7-di-*t*-butyl-trans-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-*t*-Bu-DHP) (voir chapitre III).<sup>19</sup> Les composés attendus  $19_f(\text{BF}_4)$  et  $20_f(\text{BF}_4)$  sont obtenus par quaternisation de l'unité pyridine de  $5_f$  avec un excès de 3-iodopropane ou de (3-iodopropyl)triméthoxysilane, suivie d'un échange d'anions en utilisant une résine échangeuse d'ions. Les produits finaux sont isolés sous forme d'une poudre rouge avec des rendements de 75% et 50%, respectivement.

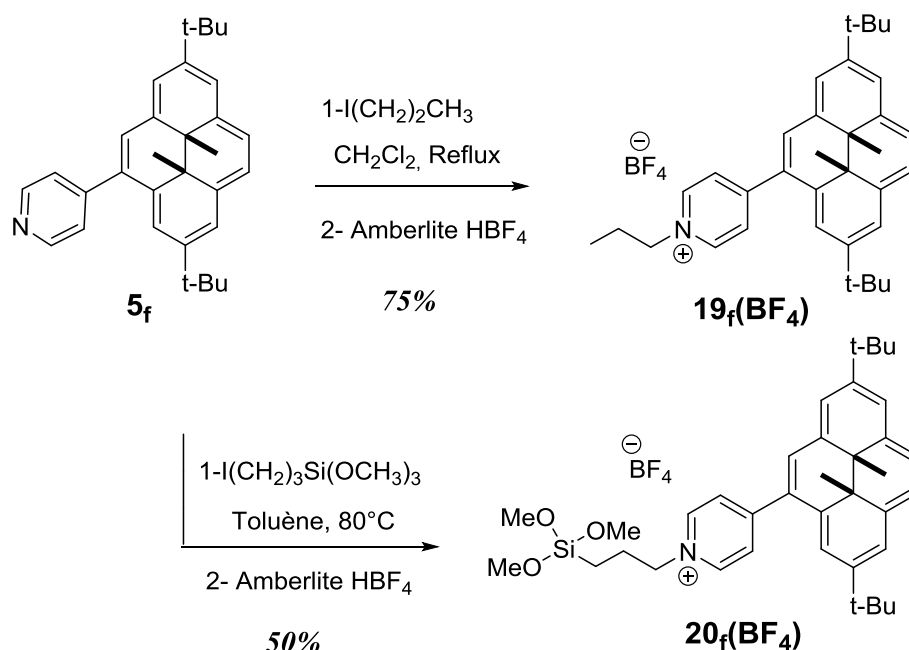
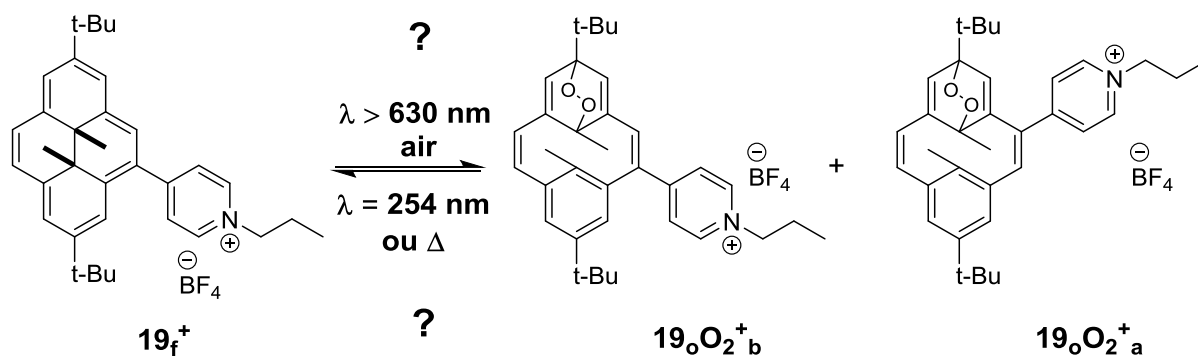


Schéma 33. Schéma de synthèse des composés  $19_f^+$  et  $20_f^+$ .

### 3. La réaction de photoconversion en solution du composé $19_f^+$ en $19_oO_2^+$

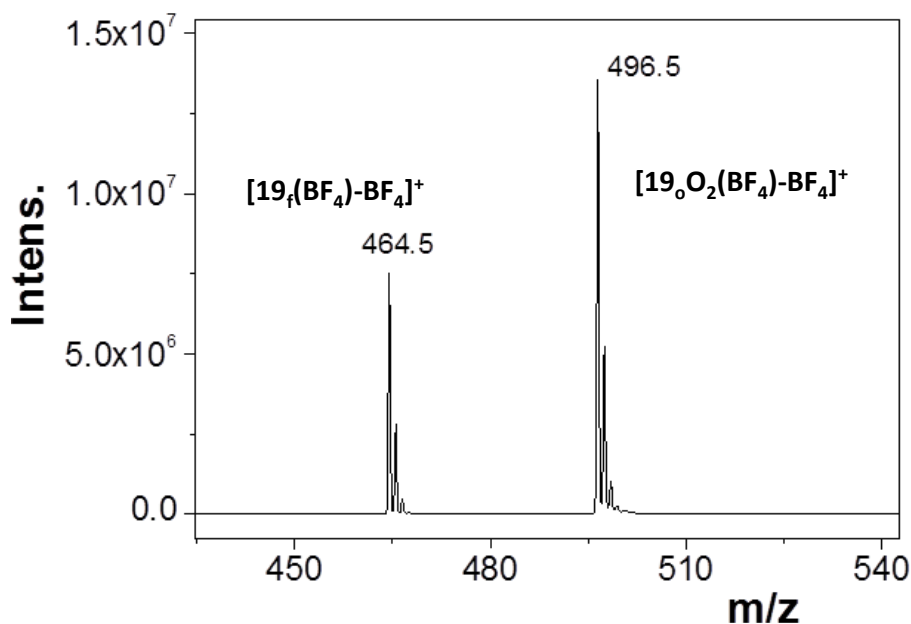
Dans un premier temps, le composé  $19_f(BF_4)$  a été caractérisé dans l'acétonitrile par spectrométrie de masse en mode électrospray. Le spectre de masse révèle un signal centré à  $m/z = 464,5$  attribuable à l'entité monocationique  $[19_f(BF_4) - BF_4]^+$ .

La solution a ensuite été irradiée avec de la lumière visible en présence de l'oxygène de l'air ( $\lambda > 630$  nm,  $t = 20$  min). Rappelons que la longueur d'onde d'irradiation de la réaction de photoouverture dépend essentiellement des substituants du cœur DHP. Pour le composé  $19_f(BF_4)$  mais également  $20_f(BF_4)$ , la zone optimale d'irradiation, permettant d'atteindre un rendement maximal d'isomérisation, correspond à des longueurs d'onde  $\lambda > 630$  nm, c'est-à-dire à des longueurs d'onde correspondant à la bande d'absorption de plus faible énergie (vide infra) (Schéma 34).<sup>18</sup>



**Schéma 34.** Présentation des interconversions proposées impliquant  $19_f^+$  dans  $CH_3CN$  et sous atmosphère de l'air.

Le spectre de masse de la solution irradiée (Figure 124) présente deux massifs centrés à  $m/z = 464,5$  et  $496,5$ . Le premier massif est attribué à l'entité  $[19_f(BF_4) - BF_4]^+$  détectée en solution irradiée soit en raison d'une réaction de photoconversion non quantitative, soit à cause de l'inévitable réaction retour par voie thermique lors de la mesure de spectrométrie de masse. Le deuxième massif est caractéristique de l'entité monocationique  $[19_oO_2(BF_4) - BF_4]^+$ . Si cette donnée ne permet de tirer aucune conclusion quand au rendement de la réaction de photooxygénation, elle confirme la possibilité de produire l'espèce endoperoxyde  $19_oO_2^+$  par irradiation de  $19_f(BF_4)$  sous atmosphère aérobie.

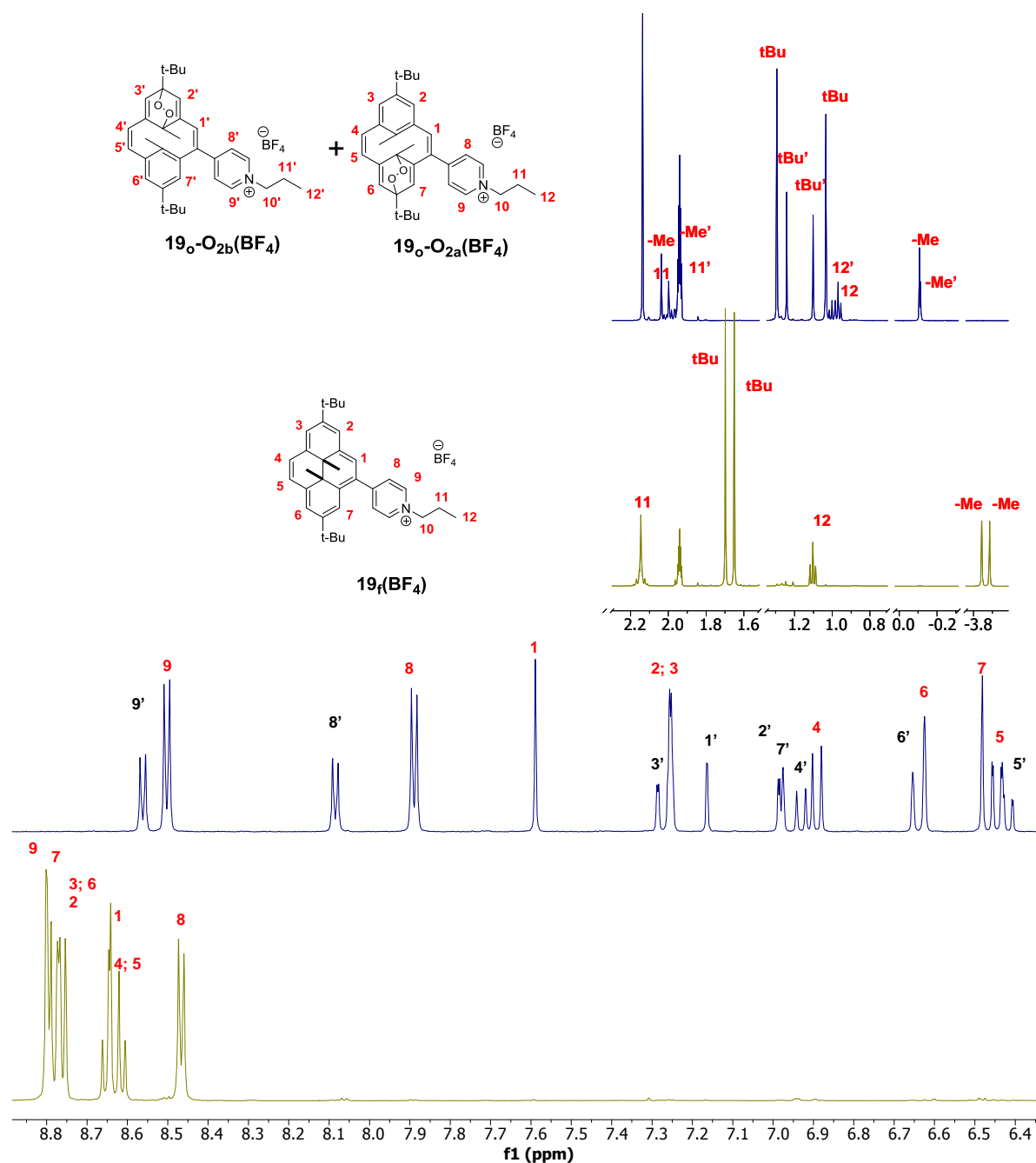


**Figure 124.** Spectre de masse expérimental en mode électrospray, d'une solution de  $19_f^+$  irradiée par de la lumière visible ( $\lambda > 630\text{nm}$ ,  $t = 20\text{ min}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ), dans l'acétonitrile, sous air.

### 3.1. Etude de la réaction de photoconversion du composé $19_f^+$ en $19_oO_2^+$ par spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Le processus de photooxygénation peut être étudié par RMN  $^1\text{H}$  en enregistrant les spectres avant et après irradiation directe ( $\lambda > 630\text{nm}$ ) du tube de RMN à  $0^\circ\text{C}$ . Cette température de travail est choisie de façon à minimiser l'intervention de la réaction retour par voie thermique. L'ouverture du cœur DHP et la formation de l'endoperoxyde de la forme ouverte (CPDO<sub>2</sub>) s'accompagnent d'une modification du déplacement chimique de la plupart des pics de résonance.

La **Figure 125** représente les spectres RMN  $^1\text{H}$  du composé  $19_f^+$  ( $1.10^{-3}\text{ M}$ ) en solution CD<sub>3</sub>CN, avant et après 2 heures d'irradiation dans le visible ( $\lambda > 630\text{ nm}$ ), à  $0^\circ\text{C}$  et sous l'atmosphère de l'air. Le spectre RMN obtenu après irradiation correspond à la réponse spectroscopique de deux isomères,  $19_oO_2^+_a$  et  $19_oO_2^+_b$ .



**Figure 125.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $19_f^+$  ( $1.10^{-3}$  M,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) avant (vert) et après (bleu) irradiation visible ( $\lambda > 630$  nm, 500W,  $0^\circ\text{C}$ , 2 heures) sous l'atmosphère d'air.

Ces modifications résultent principalement du passage d'un cœur plan, système aromatique à 14 électrons  $\pi$ , à une forme ouverte  $\text{CPDO}_2$ , non plane, qui peut être décrite par deux sous-unités aromatiques faiblement conjuguées et situées dans deux plans différents. La molécule  $19_f^+$ , non symétrique, conduit à la formation de deux isomères endoperoxyde,  $19_o\text{O}_2^+_a$  et  $19_o\text{O}_2^+_b$ , qui peuvent être différenciés par RMN  $^1\text{H}$ .

Dans la structure de forme fermée, les protons des méthyles internes, situés dans le cône d'anisotropie du système  $\pi$ , subissent l'influence du courant de cycle et sont très blindés. Ils

apparaissent sur le spectre de RMN dans une zone de déplacements négatifs, sous forme de deux singulets intégrant chacun pour trois protons (-3,84 et -3,89 ppm en milieu CD<sub>3</sub>CN). En revanche, pour la forme CPDO<sub>2</sub>, ces méthyles sont environnés d'une plus faible densité électronique et les protons correspondant des deux isomères résonnent à -0,11 et 2,04 ppm et à -0,10 et 1,96 ppm respectivement. À l'inverse, la densité électronique à l'extérieur du cône est augmentée au cours de l'irradiation provoquant un blindage des signaux des protons externes.

La comparaison des intégrations des signaux (**Figure 125**) de résonance des protons caractéristiques de la forme fermée et de la forme ouverte oxygénée a permis de quantifier le taux de photooxygénation. On observe après deux heures d'irradiation la disparition des pics caractéristiques de **19<sub>f</sub><sup>+</sup>**. La réaction de photooxygénation peut donc être considérée quantitative.

De la même façon, en comparant les intégrations des signaux de résonance des protons des deux isomères **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup><sub>a</sub>** et **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup><sub>b</sub>**, un rapport molaire de 33/67 a été estimé pour les deux isomères (**19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup><sub>a</sub> / 19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup><sub>b</sub>**). L'attribution des pics de chacun des deux isomères a été effectuée en utilisant la RMN COSY à 2 dimensions.

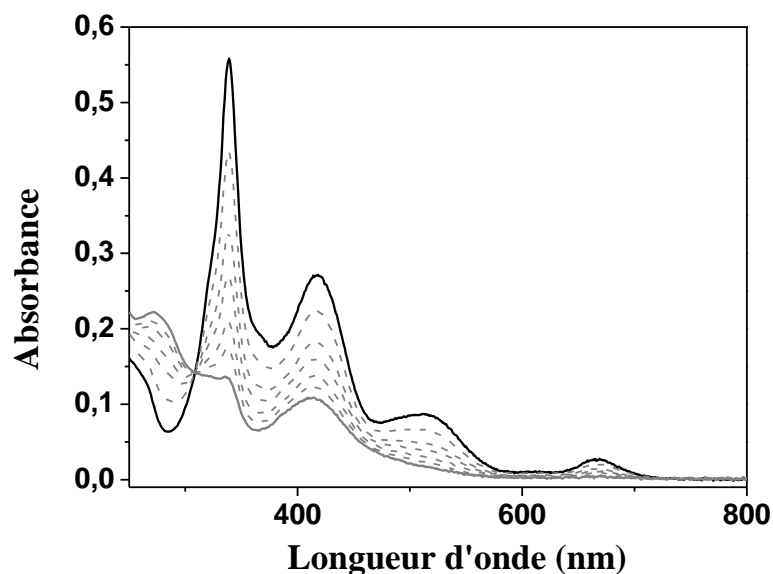
Ces résultats indiquent que l'irradiation du composé photochrome **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** avec de la lumière visible  $\lambda > 630$  nm conduit à la photooxygénation totale de la forme ouverte du composé **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** en présence de l'oxygène de l'air. L'endoperoxyde résultant se présente sous la forme de deux isomères différenciés par RMN <sup>1</sup>H.

### **3.2. Etude de la réaction de photoconversion du composé **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** en **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>** par spectroscopie d'absorption UV-visible**

Le spectre d'absorption UV-visible du composé **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** a été enregistré dans l'acétonitrile. La solution est irradiée dans le visible ( $\lambda > 630$  nm), en présence de l'oxygène de l'air et à 8°C.

Le spectre d'absorption initial présente quatre bandes d'absorption entre 300 et 700 nm (**Figure 126**). Ces bandes sont attribuées à des transitions de type  $\pi-\pi^*$  entre l'état fondamental et d'une part les deux niveaux de plus basse énergie des orbitales anti-liantes et d'autre part les deux autres niveaux de plus haute énergie des orbitales liantes. Ces niveaux d'énergie sont notés <sup>1</sup>B<sub>a</sub>, <sup>1</sup>B<sub>b</sub>, <sup>1</sup>L<sub>a</sub>, <sup>1</sup>L<sub>b</sub>.<sup>20</sup> Au cours de l'irradiation, les intensités de ces bandes diminuent progressivement en faveur de nouvelles bandes dans la région UV caractéristiques de la forme endoperoxyde (CPDO<sub>2</sub>). Après 20 minutes d'irradiation, l'absorbance résiduelle de la transition de plus basse énergie à 660 nm devient nulle. En estimant que la forme

CPDO<sub>2</sub> n'absorbe pas à cette longueur d'onde, le processus de photooxygénation peut être considéré quantitatif.

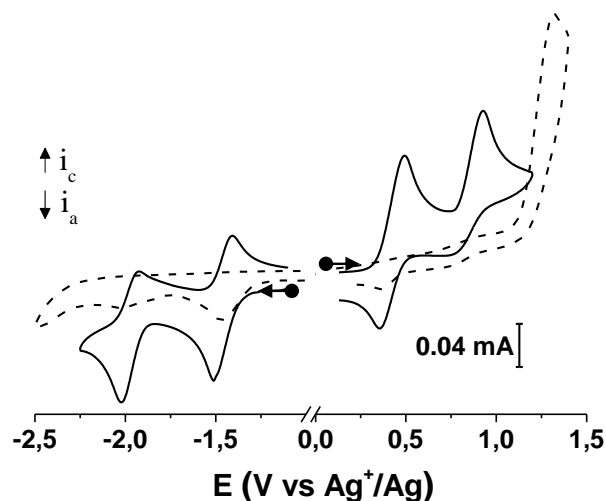


**Figure 126.** Spectre d'absorption UV-visible ( $2 \cdot 10^{-5}$  M dans CH<sub>3</sub>CN) de  $19_f^+$  (ligne noire) et  $19_fO_2^+$  (ligne grise, après irradiation de  $19_f^+$  sous l'atmosphère de l'air,  $\lambda > 630$  nm, 20 min, 8°C) ( $l = 1$  cm).

Il est important de noter que le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir une photooxygénation totale du dérivé pyridinium-DHP ( $19_f^+$ ) est de l'ordre de 20 minutes, alors qu'il est de plusieurs heures pour le dérivé DHP-pyridine ( $5_f$ ) dans les mêmes conditions expérimentales.<sup>18</sup>

### 3.3. Etude de la réaction de photoconversion du composé $19_f^+$ en $19_fO_2^+$ par électrochimie

La réaction de photoconversion de la forme DHP à la forme CPDO<sub>2</sub> du composé  $19_f^+$  a pu aussi être mise en évidence par voltammétrie cyclique dans la mesure où chacun de ces deux formes possède une réponse électrochimique clairement identifiable et qui lui est propre. La **Figure 127** illustre la réponse électrochimique du composé  $19_f^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) avant et après irradiation de 20 minutes par la lumière visible à  $\lambda > 630$  nm, à 0°C et en présence de l'oxygène de l'air. Ces mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile contenant du perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP 0,1 M) comme électrolyte support. Tous les potentiels ont été repérés par rapport à l'électrode de référence Ag<sup>+</sup>/Ag 10<sup>-2</sup> M dans l'électrolyte considéré. Le nombre d'électrons échangés pour chacune des vagues voltamétriques a été déterminé par voltammétrie à l'électrode à disque tournant (RDE) en comparant la hauteur de la vague mesurée avec celle d'un système réversible connu d'un système proche.



**Figure 127.** Voltamogrammes ( $10^{-3}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP 0,1 M) de  $\mathbf{19}_f^+$  (trait plein) et  $\mathbf{19}_f\text{O}_2^+$  (pointillés, après irradiation de  $\mathbf{19}_f^+$  en présence d'air,  $\lambda > 630\text{nm}$ , 20 min) ( $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de carbone vitreux,  $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ; E vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $10^{-2}$  M).

La courbe de voltammétrie cyclique du composé  $\mathbf{19}_f^+$  dans l'acétonitrile présente deux vagues anodiques monoélectroniques. La première vague réversible à  $E_{1/2} = +0,42 \text{ V}$  correspond à la formation du radical cation du cœur DHP ( $\text{DHP}\cdot^+$ ), alors que la deuxième irréversible à  $E_{\text{pa}} = +0,92 \text{ V}$  illustre la formation de l'espèce dicationique instable du cœur DHP ( $\text{DHP}^{2+}$ ). Dans la zone des potentiels négatifs, on observe deux vagues de réduction réversibles à  $E_{1/2} = -1,46 \text{ V}$  et  $-1,97 \text{ V}$ . Elles sont attribuées respectivement à la réduction de l'unité pyridinium et du cœur DHP.<sup>19</sup> Ces attributions reposent sur la comparaison du comportement électrochimique de  $\mathbf{19}_f^+$  à celui du dérivé  $\text{py}^+\text{-DHP-py}^+$ .<sup>19</sup>

Après une irradiation de 20 minutes de la solution de  $\mathbf{19}_f^+$  par la lumière visible en présence de l'oxygène de l'air, le voltamogramme ne présente plus dans la zone des potentiels positifs qu'une seule vague d'oxydation irréversible à deux électrons vers  $E_{\text{pa}} = +1,31 \text{ V}$ . Deux vagues cathodiques irréversibles sont également observées à  $E_{\text{pa}} = -1,50 \text{ V}$  et  $-2,01 \text{ V}$  et correspondent au transfert d'électron centré respectivement sur l'unité pyridinium et le cœur CPDO<sub>2</sub>. La première vague de réduction centrée sur le groupement pyridinium du composé  $\mathbf{19}_f^+$  est réversible alors qu'elle est irréversible dans  $\mathbf{19}_f\text{O}_2^+$  en raison des réactions chimiques couplées au transfert d'électron.<sup>21</sup> La stabilisation du radical électrogénéré, par conjugaison dans le système  $\pi$  étendu du composé  $\mathbf{19}_f^+$ , est responsable de la réversibilité observée avant irradiation.

Notons que la réponse électrochimique du composé sous sa forme DHP n'est plus observable après irradiation. Nous confirmons donc que dans ces conditions expérimentales, la réaction de photooxygénation, obtenue par irradiation directe de la cellule électrochimique du composé  $\mathbf{19}_f^+$  en présence de l'oxygène de l'air, peut être considérée quantitative.

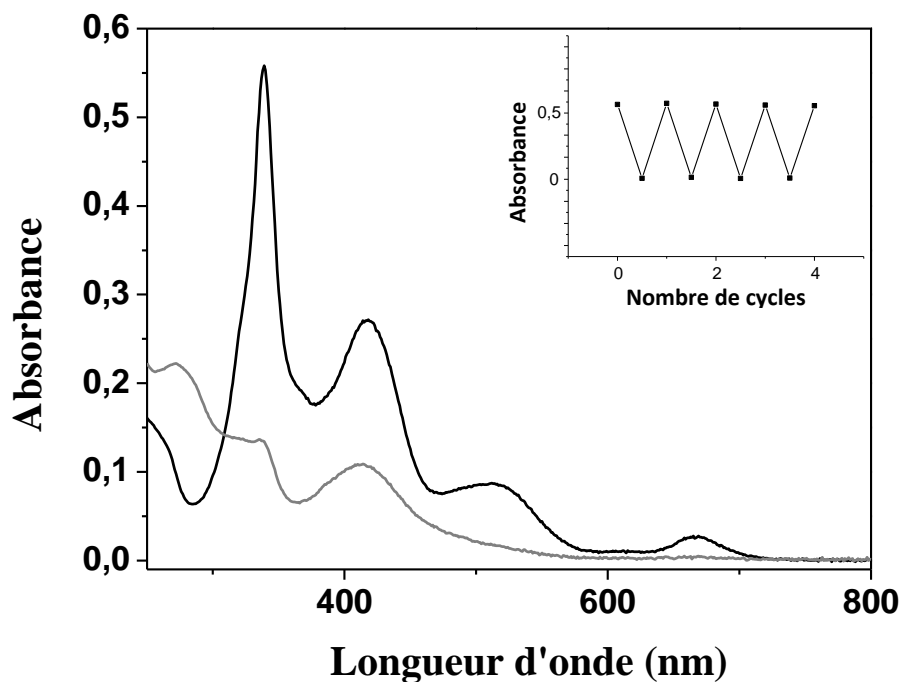


#### 4. Réaction retour de la forme CPDO<sub>2</sub> à la forme DHP du composé **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** étudié en solution

La réaction retour permettant la régénération du composé initial sous sa forme fermée **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** est généralement réalisable par irradiation de la forme ouverte avec de la lumière UV ou par voie thermique pour la plupart des dérivés de type pyridinium-DHP.<sup>19</sup>

##### 4.1. Etude par spectroscopie UV-visible de la réaction retour de **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>** vers **19<sub>f</sub><sup>+</sup>**

La photoconversion de **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>** en **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** a été étudiée par voie photochimique en irradiant **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>** à 254 nm en milieu acétonitrile et sous l'atmosphère de l'air. Cette réaction retour a été suivie au cours du temps par spectroscopie UV-visible. La solution du composé sous sa forme CPDO<sub>2</sub> (**19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>**) a été préparée par irradiation préalable dans le visible, en présence de l'oxygène de l'air, de la solution contenant le composé initialement sous forme DHP. Le spectre initial de la forme DHP est intégralement restauré au bout d'environ deux minutes d'irradiation à 254 nm (**Figure 128**). La réaction retour de **19<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>** à **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** par irradiation UV à 254 nm du composé en solution et sous atmosphère de l'air est donc considérée quantitative. La fatigabilité vis-à-vis des cycles successifs d'ouverture/fermeture du noyau photochrome, en présence d'oxygène de l'air, a ensuite été évaluée en effectuant plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture opérés par des irradiations successives dans le visible ( $\lambda > 630$  nm pendant 20 minutes, 8°C) et dans l'UV ( $\lambda = 254$  nm pendant 2 minutes et à température ambiante), et suivis par des enregistrements des spectres UV-visible de la solution d'acétonitrile de **19<sub>f</sub><sup>+</sup>** ( $1.10^{-5}$  M) (**Figure 128**, en insert). Après 4 cycles, on ne détecte aucune perte significative de la photoactivité du composé étudié et le spectre obtenu en fin d'expérience est identique au spectre initial.



**Figure 128.** Spectres UV-visible représentant le passage de  $19_0O_2^+$  (gris) à  $19_f^+$  (noir) sous irradiation UV ( $\lambda = 254$  nm, 7 W, température ambiante, temps total d'irradiation : 2 minutes,  $C = 2.10^{-5}$  M en milieu  $CH_3CN$ ,  $l = 1$  cm) et sous atmosphère de l'air. En insert, suivi de l'intensité de l'absorbance à 338 nm pendant 4 cycles consécutifs d'ouverture par irradiation visible ( $\lambda > 630$ nm, 20 minutes)-fermeture par irradiation UV ( $\lambda = 254$  nm, 2 minutes), du cycle photochrome, sous atmosphère de l'air.

Au cours des différents cycles d'irradiation effectués sous l'atmosphère de l'air, une régularité relative est observée au niveau des spectres d'absorption soulignant une stabilité des processus d'ouverture et de fermeture du cycle photochrome du composé  $19_f^+$  étudié en solution.

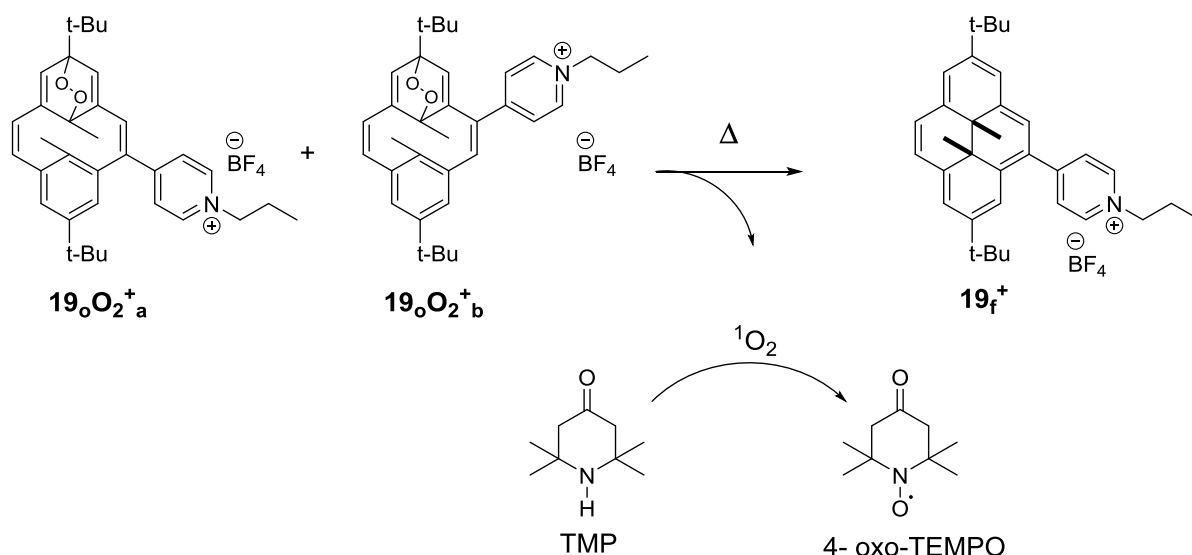
La réaction retour de  $19_0O_2^+$  vers  $19_f^+$  a été également examinée par voie thermique en suivant l'évolution au cours du temps des spectres d'absorption UV-visible d'une solution de  $19_0O_2^+$  ( $1.10^{-5}$  M dans l'acétonitrile) à une température donnée. La solution du composé  $19_0O_2^+$  a été préparée par irradiation préalable dans le visible, en présence de l'oxygène de l'air, de la solution contenant le composé initialement sous forme DHP,  $19_f^+$ . Au cours du chauffage, on observe une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de  $19_f^+$  indiquant une restauration du composé initial par voie thermique. Après 5 heures de chauffage à  $45^\circ C$ , on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible et le spectre de départ est retrouvé quantitativement. La réaction retour par voie thermique sous atmosphère de l'air d'une solution de  $19_0O_2^+$  est alors considérée totale.

## 4.2. Etude par RPE du relargage d'oxygène singlet accompagnant la réaction retour de $19_oO_2^+$ vers $19_f^+$ en solution

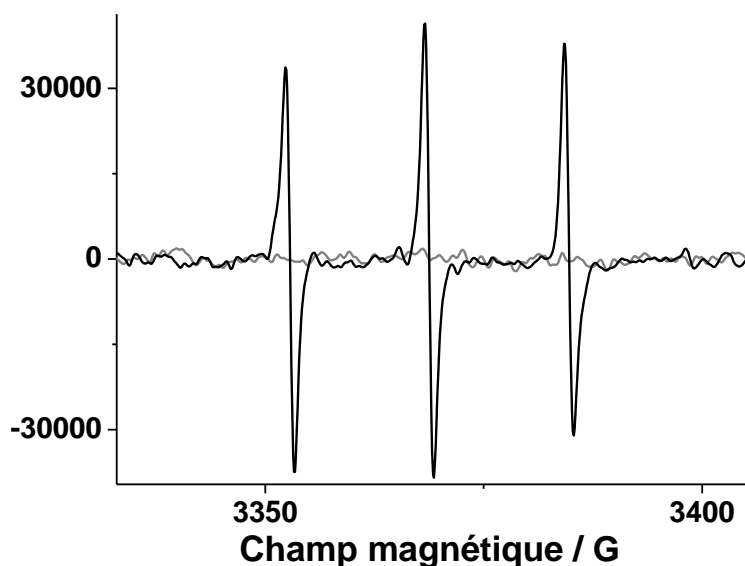
Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit l'interconversion de la forme DHP et de la forme CPDO<sub>2</sub>. Nous nous proposons maintenant de montrer que la conversion de la forme CPDO<sub>2</sub> vers la forme DHP s'accompagne du relargage de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> en faisant appel à la spectroscopie RPE.

Une solution d'acétonitrile du composé  $19_f^+$  (44 μM) a été irradiée dans le visible à  $\lambda > 630$  nm, pendant 10 minutes, en présence de l'oxygène de l'air, afin d'obtenir la forme ouverte oxygénée  $19_oO_2^+$ . A cette solution de  $19_oO_2^+$  (100 μL), a été ajouté 1 mL d'une solution aqueuse de TMP (2,2,6,6-tétraméthyl-4-piperidone) (1 M), utilisé comme piègeur d'oxygène singlet. Comme attendu, aucune espèce radicalaire n'est détectée dans la solution initiale conservée à basse température (0°C), avant chauffage (**Figure 129**). Après chauffage pendant 15 minutes à 45°C permettant de restaurer la forme DHP de départ, le spectre RPE (**Figure 129**) montre un signal caractéristique de l'espèce radicalaire 4-oxo-TEMPO (4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) générée en solution par oxydation du composé TMP avec l'oxygène singlet libéré par  $19_oO_2^+$ . Ce spectre est similaire à celui obtenu avec une solution aqueuse du radical 4-oxo-TEMPO commercial avec une constante de couplage hyperfine égale à 16 G et un facteur g de 2,0056.<sup>22</sup>

Le résultat obtenu permet de confirmer le relargage de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> accompagnant la réaction retour de  $19_oO_2^+$  vers  $19_f^+$  opérée par voie thermique (**Schéma 35**).

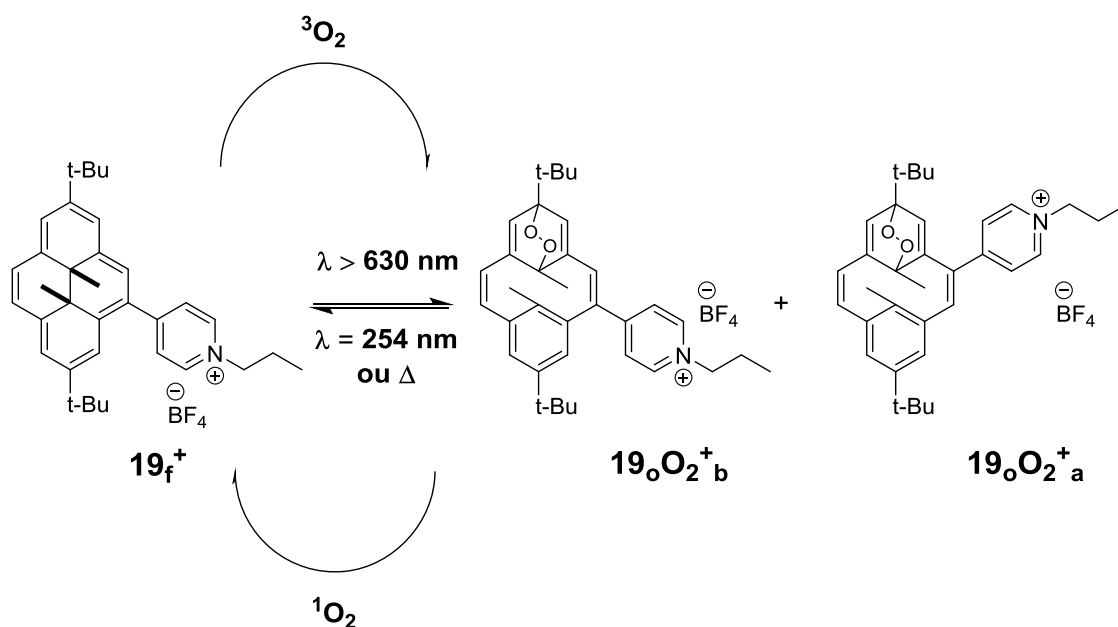


**Schéma 35.** Relargage de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> en présence du TMP en solution.



**Figure 129.** Spectres RPE du radical nitroxyde généré à partir du TMP. Une solution de TMP 1 M est mélangée avec  $\mathbf{19}_f^+$  44 $\mu$ M. La solution est irradiée ( $\lambda > 630$  nm, 10 min) en présence de l'oxygène de l'air et convertit en  $\mathbf{19}_o\mathbf{O}_2^+$  (gris). L'échantillon est ensuite chauffé à l'abri de la lumière pour libérer le  $^1\mathbf{O}_2$  (noir).

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence les propriétés de photochromisme couplé à l'oxygénation en solution du dérivé DHP substitué par une unité pyridinium-propyl. Sous l'action de la lumière visible ( $\lambda > 630$  nm) et en présence de l'oxygène de l'air, la forme fermée  $\mathbf{19}_f^+$  subit une réaction de photooxygénation et conduit à  $\mathbf{19}_o\mathbf{O}_2^+$  (Schéma 36).



**Schéma 36.** Présentation des procédés de photooxygénation de  $\mathbf{19}_f^+$  et de relargage de  $^1\mathbf{O}_2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Par chauffage,  $\mathbf{19}_o\mathbf{O}_2^+$  libère  $^1\mathbf{O}_2$  et reprend sa forme DHP de départ. La forme initiale DHP peut être également restaurée par voie photochimique en irradiant dans le domaine de l'UV.

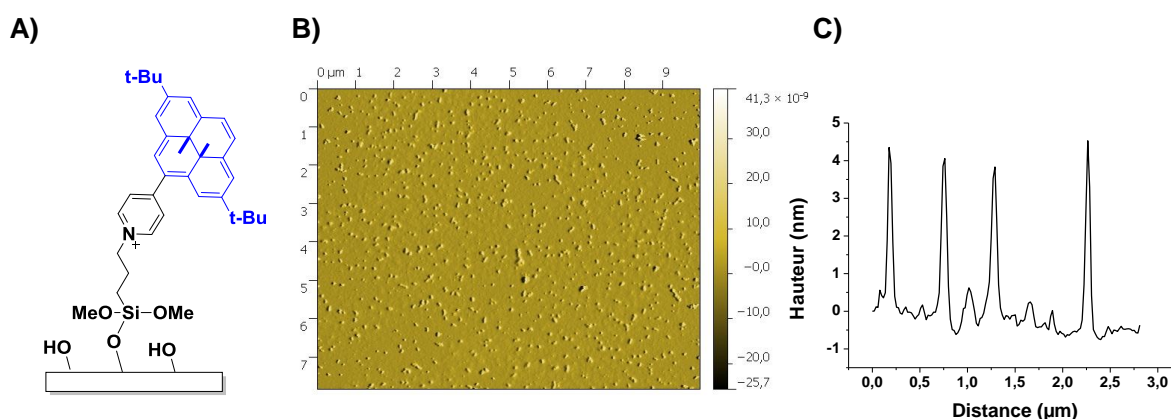
Une bonne stabilité des spectres UV-visible des deux formes DHP et CPDO<sub>2</sub> a été notée au cours d'irradiations successives dans le visible et l'UV.

## 5. Elaboration et étude d'une couche mince du dérivé DHP $20_f^+$

La première partie de cette étude a porté essentiellement sur la caractérisation en solution du processus de photooxygénation du composé  $19_f^+$  et du processus de libération de l'oxygène singulet. Cette capacité du couple  $19_f^+ / 19_oO_2^+$  à stocker et libérer <sup>1</sup>O<sub>2</sub> en solution a stimulé l'idée de transposer ces résultats en phase hétérogène en considérant une surface d'ITO fonctionnalisée après greffage de l'analogue triméthoxysilane  $20_f^+$ .

La formation du film  $20_f^+$ /ITO est réalisée par simple trempage de la surface d'ITO prétraitée (voir le prétraitement dans la partie expérimentale) dans une solution d'acétonitrile 1 mM de  $20_f^+$  à température ambiante pendant 12 heures.

La **Figure 130** représente une image AFM de la monocouche  $20_f^+$ /ITO d'une épaisseur de l'ordre de 4 nm. Cette image met en évidence une répartition relativement homogène du produit sur la surface d'ITO.

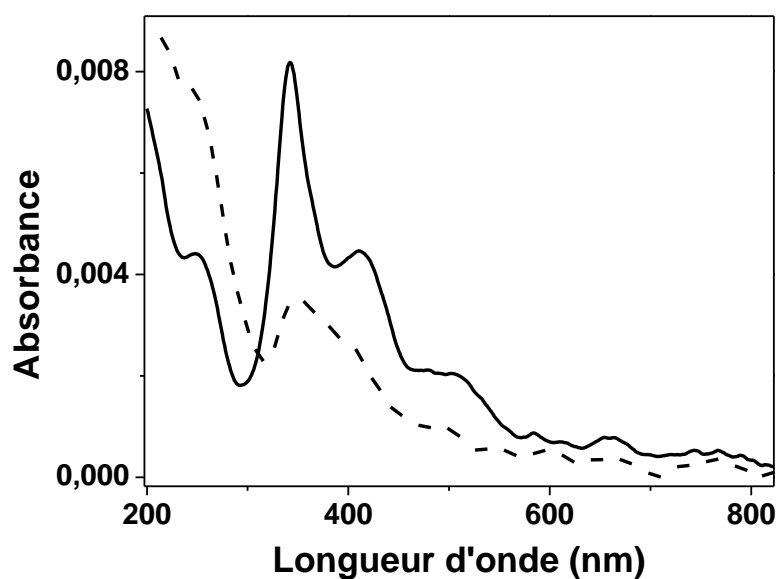


**Figure 130.** Représentation d'une molécule  $20_f^+$  greffée sur une surface ITO (A). Image AFM (B) et section transversale (C) de la monocouche  $20_f^+$ /ITO.

Le taux de recouvrement de la surface a été estimé par spectroscopie UV-visible à partir de l'absorbance de la monocouche en utilisant  $A = \Gamma \varepsilon$  ; où  $A$  est l'absorbance de la monocouche,  $\varepsilon$  (en  $M^{-1}.cm^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire du composé  $20_f^+$  en solution et  $\Gamma$  est le taux de recouvrement de la surface. Le taux de recouvrement de la surface d'ITO fonctionnalisée par  $20_f^+$  est ainsi estimé à  $2.10^{-10} \pm 6.10^{-11} mol.cm^{-2}$ .<sup>23</sup> En tenant en compte de la marge d'erreur, cette valeur est considérée proche de celle trouvée dans la littérature pour un système équivalent dans lequel un dérivé dithiényléthène photochrome est greffé sur une surface d'ITO par l'intermédiaire d'une unité silane ( $0,6.10^{-10} mol.cm^{-2}$ ).<sup>24</sup>

### 5.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre $20_f^+$ /ITO et $20_oO_2^+$ /ITO

L'évolution au cours du temps d'une surface d'ITO fonctionnalisée  $20_f^+$ /ITO sous irradiation directe avec de la lumière visible ( $\lambda > 630$  nm) à température ambiante, en présence de l'oxygène de l'air a été suivie par spectroscopie d'absorption. Au cours de l'irradiation, on observe la disparition progressive du spectre initial du composé  $20_f^+$ /ITO et l'apparition concomitante du spectre caractéristique de la forme CPDO<sub>2</sub> greffée  $20_oO_2^+$ /ITO (**Figure 131**). Après 1 heure d'irradiation dans le visible de la surface fonctionnalisée, on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible et l'absorbance résiduelle de la transition de plus basse énergie à 660 nm devient presque nulle. En estimant que la forme ouverte n'absorbe pas à cette longueur d'onde, le processus de photooxygénation de la monocouche  $20_f^+$ /ITO peut être considéré quantitatif.

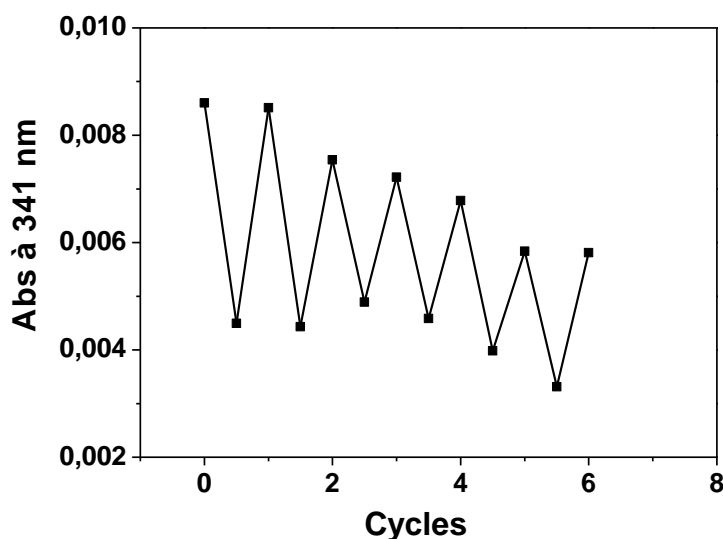


**Figure 131.** Spectre d'absorption UV-visible de  $20_f^+$ /ITO (trait plein) et  $20_oO_2^+$ /ITO (pointillé, après irradiation de  $20_f^+$ /ITO sous l'atmosphère de l'air,  $\lambda > 630$  nm, 60 min).

La réaction retour de  $20_oO_2^+$ /ITO vers  $20_f^+$ /ITO a été également examinée par voie thermique en suivant l'évolution au cours du temps des spectres d'absorption UV-visible de la surface fonctionnalisée  $20_oO_2^+$ /ITO à une température donnée (la surface fonctionnalisée est calée dans un porte échantillon thermostaté à la température désirée). La monocouche sous sa forme CPDO<sub>2</sub> a été préparée par irradiation préalable dans le visible, en présence de l'oxygène de l'air, de la surface fonctionnalisée initialement sous forme DHP. On observe une

augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de  $20_f^+$ /ITO indiquant une restauration du composé initial par voie thermique. Après 5 heures de chauffage à 45°C, on n'observe plus d'évolution dans le spectre UV-visible et le spectre de départ est retrouvé quantitativement. La réaction retour par voie thermique de la forme CPDO<sub>2</sub> à la forme DHP de la monocouche greffée sur la surface ITO peut donc être considérée quantitative.

La stabilité de la monocouche « à sec » a également été testée en réalisant plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture du cycle photochrome, en présence de l'oxygène de l'air, par irradiation directe de la surface fonctionnalisée avec de la lumière visible ( $\lambda > 630\text{nm}$ , 60 minutes) et de la lumière UV ( $\lambda = 254\text{ nm}$ , 2 minutes), à température ambiante. On observe une dégradation continue mais mesurée de la couche. Par exemple, une diminution de 30% de l'absorbance à  $\lambda = 341\text{ nm}$  est observée après 6 cycles consécutifs effectués à sec et sous l'atmosphère de l'air (**Figure 132**). Nous supposons que  $^1\text{O}_2$  réactif, produit au cours de la réaction retour ainsi que l'irradiation UV prolongée du motif pyridine du composé greffé peuvent conduire à la dégradation de celui-ci.<sup>25</sup>

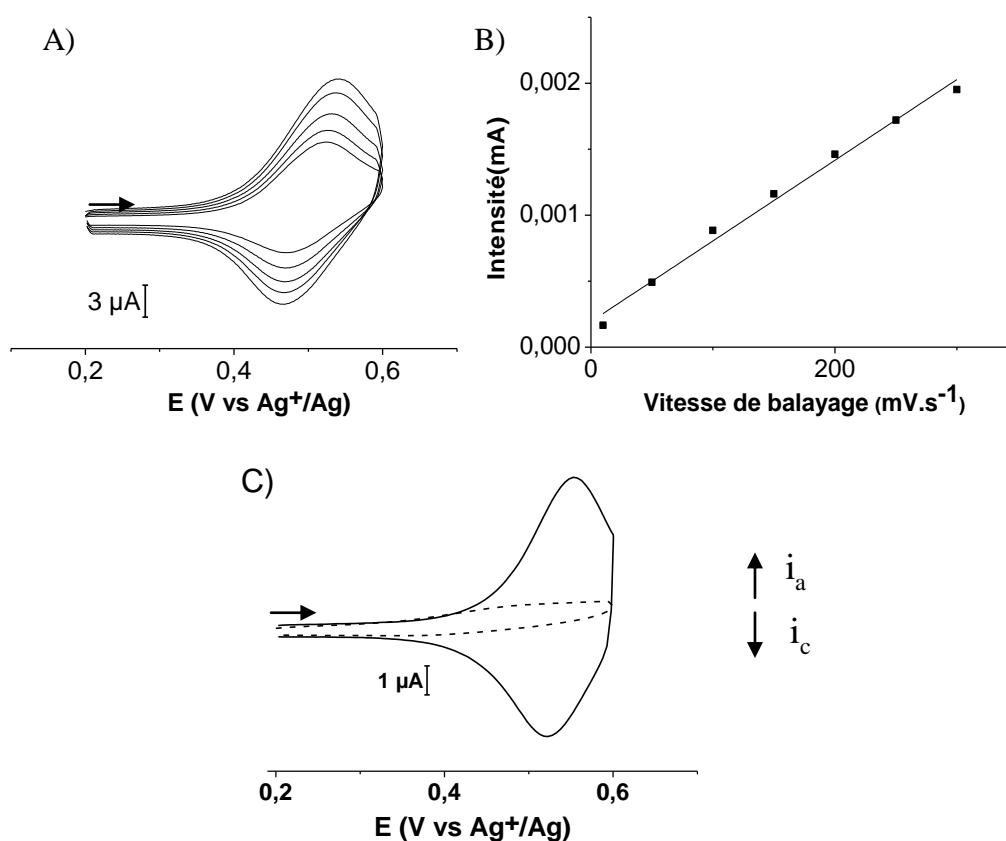


**Figure 132.** Suivi de l'absorbance à la longueur d'onde 341 nm pendant 6 cycles consécutifs d'ouverture du cycle photochrome de la monocouche par lumière visible ( $\lambda > 630\text{nm}$ , 60 min) et de fermeture ( $\lambda = 254\text{ nm}$ , 2 min) sous l'atmosphère de l'air.

## 5.2. Caractérisation électrochimique de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre $20_f^+$ /ITO et $20_o\text{O}_2^+$ /ITO

Le balayage en potentiel lors de l'enregistrement de la courbe voltammétrique caractéristique de la surface fonctionnalisée  $20_f^+$ /ITO a été limité à la première vague d'oxydation réversible

du cœur DHP afin de préserver la couche fonctionnalisée de sa dégradation par suroxydation. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3, la deuxième oxydation du cœur DHP du dérivé  $19_f^+$  est irréversible (**Figure 127**). Le voltammogramme (**Figure 133**) caractéristique de la surface fonctionnalisée plongée dans une solution électrolytique  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$ , montre une vague d'oxydation réversible à  $E_{1/2} = +0,53 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag } 10^{-2} \text{ M}$ ) proche de celle observée en solution avec le composé de référence  $19_f^+$ . La forme de cette vague ( $\Delta E_p \sim 0 \text{ V}$  à faible vitesse de balayage) est caractéristique d'un comportement électrochimique Nernstien des espèces électroactives immobilisées avec une variation linéaire de l'intensité maximale du pic en fonction de la vitesse de balayage (**Figure 133**).<sup>24</sup>



**Figure 133.** A) Voltammogrammes enregistrés dans une solution  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$  de  $20_f^+/\text{ITO}$  à différentes vitesses de balayage. B) la variation de l'intensité maximale de la vague d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage. C) Voltammogrammes de  $20_f^+/\text{ITO}$  (ligne) et  $20_f\text{O}_2^+/\text{ITO}$  (pointillé, après irradiation de  $20_f^+/\text{ITO}$  sous atmosphère de l'air,  $\lambda > 630 \text{ nm}$ , 60 min) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{TBAP } 0,1 \text{ M}$ ,  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , ITO  $1 \text{ cm}^2$ , E vs  $\text{Ag}^+/\text{Ag } 10^{-2} \text{ M}$ ).

Après irradiation avec de la lumière visible en présence d'oxygène de l'air, une disparition totale de cette vague d'oxydation caractéristique de la forme DHP a été observée (**Figure 133**). Ce résultat est similaire à celui obtenu avec le composé de référence  $19_f^+$  en solution dans la zone de potentiels explorés où aucune réponse électrochimique du composé endoperoxyde n'est observée.



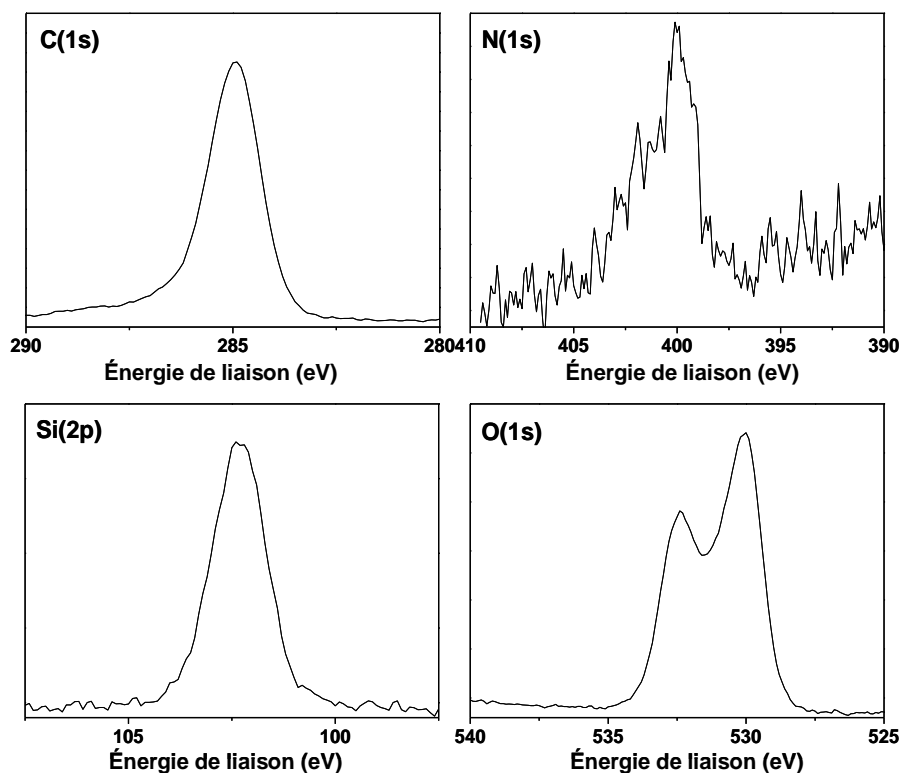
La réaction retour par voie thermique a été également étudiée par voltammétrie cyclique. Après 5 heures de chauffage à 45°C, le voltammogramme de la forme fermée de départ a été intégralement restauré suggérant un retour quantitatif de la forme CPDO<sub>2</sub> à la forme DHP de **20<sub>f</sub><sup>+</sup>/ITO**.

Le taux de recouvrement de la surface par **20<sub>f</sub><sup>+</sup>** a été vérifié par voltammétrie cyclique par intégration de la vague d'oxydation en appliquant la relation  $\Gamma = Q/(nFA)$  ; où  $\Gamma$  représente le taux de recouvrement de la surface,  $n$  le nombre d'électron impliqué dans le processus,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  l'aire de l'électrode et  $Q$  la charge totale. Le taux de recouvrement de la surface a été estimé de  $(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur est en accord avec celle calculée par spectroscopie UV-visible.

### **5.3. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la monocouche élaborée et étude des réactions de conversion entre **20<sub>f</sub><sup>+</sup>/ITO** et **20<sub>o</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>/ITO****

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet de déterminer la composition chimique de la surface fonctionnalisée sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Sur les spectres XPS enregistrés on observe la signature des atomes Si (El (énergie de liaison) = 102,3 eV, 2p), C (El = 285,0 eV, 1s), N (El = 399,9 eV, 1s), et O (El = 530,1 à 532,5 eV, 1s) confirmant le greffage du composé **20<sub>f</sub><sup>+</sup>** sur la surface d'ITO (**Figure 134**).<sup>26</sup>

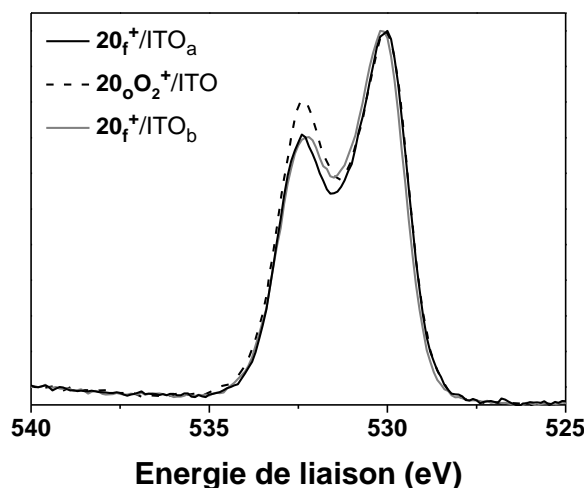
Le massif attribué à O (1s) peut être déconvolué en deux composantes. La première composante à 530,1 eV est due aux oxydes In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> du substrat d'ITO. La seconde composante à 532,5 eV est due aux groupements hydroxyle présents sur la surface d'ITO pré-traité par un mélange oxydant (NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O) (voir partie expérimentale) et les groupements méthoxy appartenant à **20<sub>f</sub><sup>+</sup>**.



**Figure 134.** Spectres XPS des bandes de C (1s), N (1s), Si (2p) et O (1s) du composé  $20_f^+$ /ITO.

Les réactions de photooxygénation et de libération de l'oxygène ont été suivies par des mesures XPS en se focalisant sur l'évolution des massifs caractéristiques de l'oxygène. Les spectres XPS du composé greffé  $20_f^+$ /ITO ont été enregistrés avant et après irradiation visible ( $\lambda > 630\text{nm}$ , 60 min), sous atmosphère aérobie. La réaction retour de la forme  $20_o\text{O}_2^+$ /ITO à la forme  $20_f^+$ /ITO a été effectuée par voie thermique à  $25^\circ\text{C}$ .

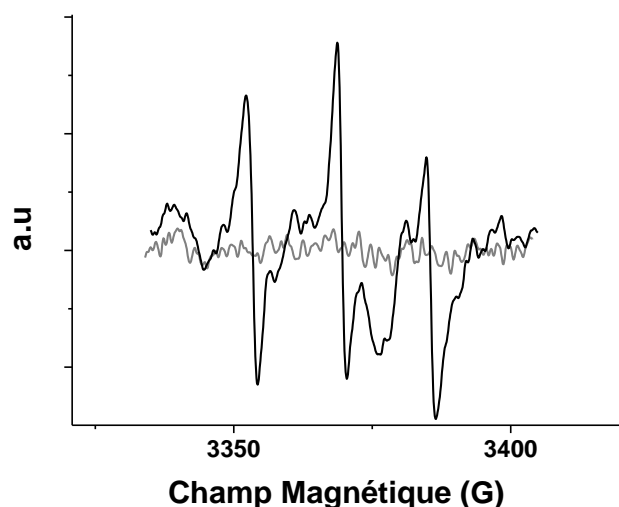
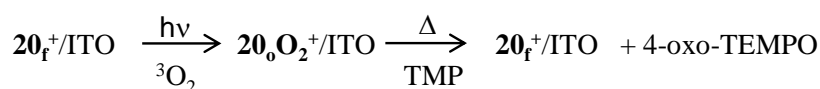
Lors de l'irradiation visible en présence d'oxygène, l'intensité de la composante située à 532,5 eV augmente. Le rapport entre les deux principaux pics à 530,0 eV et 532,5 eV augmente de 0,73 ( $20_f^+$ /ITO) à 0,89 ( $20_o\text{O}_2^+$ /ITO) en raison d'une contribution supplémentaire due à la liaison oxygène-oxygène qui reflète la formation de l'endoperoxyde  $20_o\text{O}_2^+$ /ITO sur la surface ITO.<sup>27</sup> Après libération thermique de l'oxygène (12 h à  $25^\circ\text{C}$ ), le spectre XPS initial de  $20_f^+$ /ITO est rétabli (**Figure 135**).



**Figure 135.** Spectres XPS des bandes O (1s) des composés  $20_f^+/\text{ITO}_a$  (la forme de départ),  $20_o\text{O}_2^+/\text{ITO}$  et  $20_f^+/\text{ITO}_b$  formé par retour thermique.

#### 5.4. Etude par RPE du processus de relargage de $^1\text{O}_2$ lors de la conversion de $20_o\text{O}_2^+/\text{ITO}$ en $20_f^+/\text{ITO}$

Comme pour le composé de référence  $19_f^+$  étudié en solution, le relargage thermique de l'oxygène singulet par la surface fonctionnalisée préalablement irradiée sous atmosphère oxygénée a été testé par spectroscopie de RPE en utilisant le même piègeur d'oxygène singulet, le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-piperidone (TMP). La surface  $20_f^+/\text{ITO}$  est irradiée avec de la lumière visible ( $\lambda > 630 \text{ nm}$ , 10 min) en présence d'oxygène pour donner  $20_o\text{O}_2^+/\text{ITO}$ . La monocouche est ensuite trempée dans une solution aqueuse de TMP (1 M, 3 mL) et chauffée à  $45^\circ\text{C}$  afin de libérer l'oxygène singulet. Des spectres RPE ont été enregistrés avant et après chauffage. Avant chauffage, aucun signal RPE n'est détecté alors que le spectre RPE de la solution après chauffage présente un signal qui correspond au radical libre 4-oxo-TEMPO généré par relargage de l'oxygène singulet par le composé  $20_o\text{O}_2^+/\text{ITO}$  chauffé (**Figure 136**). Ce résultat est identique à celui obtenu en solution avec le système de référence  $19_f^+/19_o\text{O}_2^+$ .



**Figure 136.** Spectres RPE du radical nitroxyde généré à partir d'une solution aqueuse de TMP 1 M en présence de  $20_oO_2^+/ITO$  formé par irradiation de  $20_f^+/ITO$  ( $\lambda > 630\text{nm}$ , 60 min) en présence de l'oxygène de l'air. En gris le spectre initial. En noir après relaxation thermique en absence de la lumière.

## 6. Conclusion

Nous avons synthétisé deux nouveaux dérivés du di-t-Bu-DHP qui présentent un groupement pyridinium-propyl ( $19_f^+$ ) ou pyridinium-propyl-silane ( $20_f^+$ ). Le composé  $20_f^+$  présente une entité silane permettant son ancrage ultérieur sur la surface d'un oxyde métallique. Le dérivé  $19_f^+$  a été utilisé comme un composé de référence étudié en solution.

Pour ces deux composés étudiés, les réactions de conversion sous atmosphère aérobie entre leurs formes DHP et CPDO<sub>2</sub> se sont avérées réversibles. L'irradiation dans le visible des composés  $19_f^+$  et  $20_f^+/ITO$  sous l'atmosphère de l'air conduit à la formation quantitative du composé correspondant sous la forme CPDO<sub>2</sub>. Cette forme étant thermodynamiquement la moins stable, la réaction retour est rendue possible non seulement par voie photochimique (irradiation dans l'UV) mais également par chauffage.

Ce système photocommutable réversible permet de stocker l'oxygène moléculaire et de le libérer sous son état singulet. Ces processus qui mobilisent l'oxygène sont réversibles et sont effectifs sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un photosensibilisateur externe de l'oxygène. De plus, le système étudié fait appel à la lumière rouge de faible énergie.

Nous avons également montré que les propriétés de stockage/relargage de l'oxygène sont conservées en couche mince déposée sur surface d'ITO. Le matériau peut alors être décrit

comme un matériau commutable capable de fournir de l'oxygène singulet à la demande. Toutes ces propriétés rendent ce type de système particulièrement attractif en vue de l'exploiter dans des domaines tels que la lithographie ou la thérapie photodynamique (PDT).

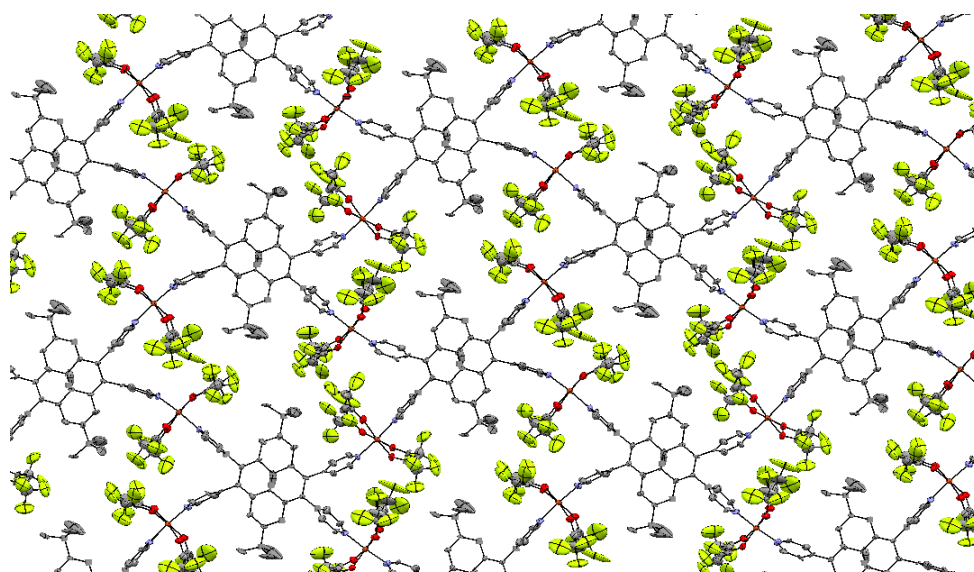
## 7. Références bibliographiques du chapitre VII

- 1 D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 395.
- 2 P.R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 3181.
- 3 C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1685.
- 4 M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233–234, 351.
- 5 E. L. Clennana, A. Pace, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 6665.
- 6 B. B. Fischer, E. Hideg, A. Krieger-Liszkay, *Antioxid. Red. Sig.*, **2013**, 18, 2145.
- 7 P. R. Ogilby, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, 9, 1543.
- 8 W. Fudickar and T. Linker, *Langmuir*, **2010**, 26, 4421.
- 9 W. Fudickar, A. Fery and T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9386.
- 10 E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4151.
- 11 D. E. Dolmans, D. Fukumura, R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer*, **2003**, 3, 380.
- 12 N. L. Oleinick, R. L. Morris, I. Belichenko, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2002**, 1, 1.
- 13 A. P. Castano, P. Mroz, M. R. Hamblin, *Nat. Rev. Cancer*, **2006**, 6, 535.
- 14 C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1685.
- 15 L. Hou, X. Zhang, T. C. Pijper, W. R. Browne and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 910.
- 16 W. Fudickar, A. Fery and T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9386.
- 17 A. Igarashi, H. Konno, T. Tanaka, S. Nakamura, Y. Sadzuka, T. Hirano, Y. Fujise, *Toxicology Letters*, **2003**, 145, 133.
- 18 S. Cobo, F. Lafalet, E. Saint-Aman, C. Philouze, C. Bucher, S. Silvi, A. Credi and G. Royal, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13886.
- 19 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli, G. Royal, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 20 H. B. Klevens, and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 470.
- 21 K. Y. Lee, and J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 7, 1011.
- 22 É. Hidega, Z. Deáka, M. Hakala-Yatkinb, M. Karonenc, A. W. Rutherfordd, E. Tyystjärvib, I. Vassa, A. Krieger-Liszkay, *Biochim. Biophys. Acta*, **2011**, 1807, 1658.
- 23 A. L. Bramblett, M. S. Boeckl, K. D. Hauch, B. D. Ratner, T. Sasaki and J. W. R. Jr, *Surf. Interface Anal.*, **2002**, 33, 506.
- 24 J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis and B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **2006**, 3930.
- 25 M. M. Fang, N. Yan, and Y. M. Zhang, *Huan Jing Ke Xue*, **2012**, 33, 488.
- 26 C.N.R. Rao, V. Vijaykrishnan, G.U. Kulkarni, M.K. Rajumon, *App. Surf. Sci.*, **1995**, 84, 285.
- 27 S. Ray and A. G. Shard, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 8659.

## Conclusion Générale

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration de nouveaux systèmes moléculaires photochromes multifonctionnels dont les propriétés de commutation sont étudiées lorsque les composés sont en solution ou immobilisés sur un substrat. Les systèmes étudiés comportent une unité fonctionnelle photochrome dérivée du composé diméthylidihydropyrène (DHP) que nous avons utilisé comme plateforme synthétique.

En premier lieu, le composé photochrome diméthylidihydropyrène tétrasubstitué par des unités pyridinium a été synthétisé. Celui-ci présente, en plus des propriétés optiques de commutation, des propriétés de fluorescence d'émission et d'excitation contrôlées par l'état d'isomérisation et par la concentration en solution ainsi qu'une communication électronique intramoléculaire entre les quatre groupements pyridinium positionnés autour du noyau DHP. Le développement visé désormais consiste à imaginer des assemblages moléculaires intégrant ces unités DHP tétrasubstituées associées à des ions métalliques. Des travaux préliminaires ont ainsi conduit à l'obtention d'une structure cristallographique d'un métallopolymère de cuivre à base du dérivé DHP substitué par quatre unités pyridine (**Figure 137**).



**Figure 137.** Structure cristallographique d'un métallopolymère de cuivre obtenu à partir du dérivé DHP tétrasubstitué par des unités pyridine.

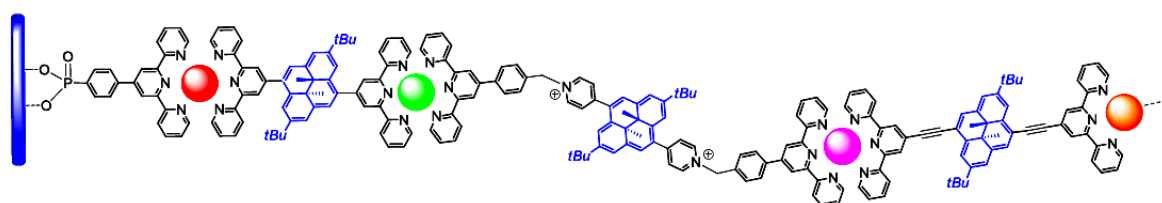
Dans un second chapitre, nous nous sommes consacrés à la préparation de trois différentes dyades formées par association d'un composé photochrome et d'une entité porphyrinique (Zn(TPP)). Cette association est réalisée via une coordination axiale des dérivés DHP substitués par un dérivé pyridinique à Zn(TPP). On constate une amélioration des propriétés de photoisomérisation du système photochrome par rapport à celles des ligands libres

correspondant, avec une augmentation des rendements quantiques de la réaction de photoouverture des complexes générés in situ. Ces systèmes moléculaires de type donneur-accepteur peuvent être vus comme des briques élémentaires de choix pour le développement de nouveaux matériaux intelligents présentant des applications dans le domaine de l'électronique en considérant leur immobilisation sur une surface.

En poursuivant nos investigations sur les systèmes associant une unité DHP et un complexe métallique, nous avons préparé des ligands organiques associant l'unité di-t-Bu-DHP et un groupe terpyridine adapté à la complexation des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ . Les différents ligands préparés diffèrent par la nature du bras espaceur (phényle ou benzyl-pyridinium) liant l'unité photochrome et le groupe terpyridine. Les complexes métalliques de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  correspondant et à bras espaceur de type phényle ne présentent aucune propriété de photochromisme exploitable, probablement en raison de la présence du lien phényle au niveau du ligand qui augmente par délocalisation la stabilité du système  $\pi$ . Une inhibition de l'absorption lumineuse par le centre métallique n'est également pas à exclure. En revanche, les complexes métalliques à pont benzyl-pyridinium sont susceptibles de subir, sous irradiation dans le visible, une ouverture du noyau DHP avec des cinétiques améliorées. L'efficacité du processus de commutation des complexes élaborés dépend donc fortement de la nature du bras espaceur. Ces assemblages ont trouvé leur application dans la mise au point d'un système quadristable rédox- et photocommutable qui nous a permis de concevoir un circuit logique de type NOR et AND.

Cette étude a trouvé son prolongement dans le développement d'une architecture macromoléculaire de type polymère de coordination. Le ligand ditopique préparé présente deux unités terpyridine à bras espaceur benzyl-pyridinium autour du cœur DHP. Les métallopolyères sont préparés en solution d'acétonitrile en mélangeant in situ les ligands ditopiques et l'ion métallique en quantité stoechiométrique. Ces polymères solubles présentent des coefficients de diffusion 3 à 10 fois inférieurs à celui du ligand libre. Le nombre moyen d'unités répétitives constituant le polymère à base de  $\text{Fe}^{2+}$  est estimé entre 50 et 1160. Les différents assemblages formés en solution présentent des propriétés photochromes avec des processus de conversion réversibles et quantitatifs entre les formes DHP et CPD. Cependant, l'effet rédox des sous-unités constituées par les complexes de fer et de cobalt ralentit légèrement l'ouverture du noyau DHP tandis que le métallopolyère à base de  $\text{Zn}^{2+}$ , rédox inactif, ne modifie pas la vitesse de conversion du ligand. D'autre part, les images AFM des

métallopolymères préparés en solution puis déposés sur une surface de mica montrent qu'ils se présentent sous forme de sphères de diamètre compris entre 10 et 30 nm selon l'ion métallique considéré. La mise en œuvre de ces polymères de coordination auto-assemblés dans des dispositifs ou des matériaux fonctionnels a consisté à considérer leur immobilisation sur une surface ITO par assemblage multicouche séquentiel ou "couche par couche". L'étude de la photoconversion de ces films minces par spectroscopie UV-visible montre que des taux de conversion élevés sont atteints pour l'assemblage à base de  $Zn^{2+}$  tandis que pour ceux à base de  $Fe^{2+}$  ou  $Co^{2+}$  aucune isomérisation significative n'est observée en raison de l'effet inhibiteur des centres métalliques complexés. De plus, les propriétés de conduction électrique des films minces élaborés ont été étudiées en préparant une jonction de type Ti-métallopolymère photochrome-ITO. La conduction électrique varie en fonction de l'état de l'unité photochrome (fermé ou ouvert). Nous avons en perspective de préparer des polymères hétérométalliques immobilisés sur surface d'ITO (**Figure 138**).



**Figure 138.** Représentation schématique d'une électrode fonctionnalisée par une chaîne hétérométallique contenant plusieurs ligands photochromes.

Nous avons également abordé la fonctionnalisation de surface par des systèmes photochromes en considérant des nanotubes de carbone. L'immobilisation a été rendue possible en substituant les dérivés DHP par un groupe pyrène qui peut se greffer sur les nanotubes par  $\pi$ -stacking ou par électropolymérisation. Les propriétés photochromes de ces électrodes modifiées ont été testées par voltammétrie cyclique et seul le dérivé DHP substitué par un groupement pyridinium- $CH_2$ -pyrène, immobilisé par  $\pi$ -stacking sur les nanotubes conserve la capacité de conversion réversible entre les formes DHP et CPD en couche mince. Toutefois, ces réactions d'interconversion restent non quantitatives et une amélioration du processus de photocommutation pourrait être envisageable en introduisant une unité pyridinium supplémentaire sur le noyau DHP. Dans le cas des couches minces électrodéposées, le balayage en potentiel nécessaire au processus d'électropolymérisation s'accompagne d'une dégradation du cœur DHP photochrome.



Dans un dernier chapitre, nous avons étudié les interactions entre le dioxygène et les systèmes photochromes dérivés du DHP. Nous avons en particulier considéré la fabrication d'un film mince portant l'unité DHP sur une surface d'ITO et générateur d'oxygène singulet à la demande, sans utilisation de photosensibilisateur externe. L'efficacité des dérivés DHP à produire et libérer de l'oxygène singulet, sous le contrôle de la lumière ou de la chaleur a été préalablement vérifiée en solution homogène et nous avons montré que ces propriétés de stockage/relargage de l'oxygène sont conservées en couche mince. Sous l'action de la lumière visible et en présence de l'oxygène de l'air, le dérivé DHP joue le rôle de sensibilisateur de  $^3\text{O}_2$  et subit une réaction de photooxygénation. L'espèce photogénérée sous forme de CPDO<sub>2</sub> libère thermiquement  $^1\text{O}_2$ . Nous envisageons d'étendre ce travail à l'étude de multicouches associant l'unité photochrome à un complexe métallique en enrichissant le ligand ditopique que nous avons développé. L'élaboration d'un système multicouches devrait permettre d'améliorer la capacité de génération de  $^1\text{O}_2$  en augmentant le nombre d'unités DHP immobilisées. Une voie possible d'application est la photothérapie dynamique.

## **Chapitre VIII: Partie Expérimentale**

## 1. Solvents and reagents

Carbon tetrachloride, cyclohexane, toluene, chloroform, dichloromethane, hexane, diethyl ether, ethyl acetate, tetrabutylammonium perchlorate, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone, tetrakis-triphenylphosphine-palladium(0), 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, azobisisobutyronitrile, 4-(bromomethyl)pyridine hydrobromide, ammonium hexafluorophosphate, cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate, iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate, zinc(II) tetrafluoroborate hydrate, iodopropane, (3-iodopropyl)trimethoxysilane, dibromide, iodomethane, 1-bromomethylpyrene and pyrene-1-boronic acid (Sigma-Aldrich) N,N-dimethylformamide, methanol (Fischer), N-bromosuccinimide, acetonitrile (Alfa Aesar) tetrahydrofuran (THF, Acros) were purchased and used as received except THF that was distilled over sodium/benzophenone under argon. Water was purified by reverse osmosis with an Elgastat purification system (5 M $\Omega$ .cm). All evaporations were carried out under reduced pressure with a rotary evaporator, and all organic extracts were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as appropriate. Silica gel (SiGel) refers to Merck silica gel, 60-200  $\mu$ m. Indium Tin Oxide (ITO) coated glass (30  $\Omega$  on glass 1.1 mm, precut 10 x 30 mm) was obtained from SOLEM S.A. (Palaiseau, France).

## 2. Spectrometry and spectroscopy

### 2.1. Nuclear Magnetic resonance

<sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 MHz or 500 MHz spectrometer in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub> or CD<sub>3</sub>CN (2 mg mL<sup>-1</sup>, total volume = 0.7 mL). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts (ppm) are referenced to residual solvent peaks. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts ( $\delta$ ) in ppm. The abbreviations used are: s = singlet, d = doublet, t = triplet. 2D-DOSY experiments were carried out at 298 K on a 500 MHz Bruker Avance I NMR spectrometer employing a 5 mm TXI probe equipped with z-gradients. 2D-DOSY experiments were acquired using a LED experiment with bipolar pulses. Gradients were linearly sampled in 50 points. 16 scans were acquired on 8192 data points. The gradient pulse length was  $d/2 = 1.5$  ms and the D diffusion delay was adapted to the sample for values in the 150- 250 ms range. The DOSY spectra were obtained by applying an Inverse Laplace Transform (ILT) along the diffusion axis, using the Gifa algorithm embedded into the commercial software NMR notebook (NMRTEC, Illkirch). Careful spline polynomial correction was applied along the F2 dimension before the ILT processing.

## 2.2. Mass spectrometry analysis

Mass spectrometry analyses (ESI or ApCI positive mode) and high resolution mass spectrometry analyses were carried out at the DCM mass spectrometry facility with an Esquire 3000 Plus (Bruker Daltonics) and ESI-QToF (XEVO G2-S QToF – WATERS), respectively.

## 2.3. UV-visible spectroscopy

UV-visible absorption spectra were recorded using a Varian Cary 50 Scan UV-visible spectrophotometer equipped with a temperature controller unit. The measurements over the spectral range from 200 to 800 nm were carried out in quartz cells having an optical path length of 1 cm or 0.1 cm.

## 2.4. Emission spectroscopy

Emission spectra were recorded in CH<sub>3</sub>CN at room temperature on a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer. Samples were placed in 1 cm path length quartz cubes. Luminescence lifetimes measurements were performed after irradiation at  $\lambda = 400$  nm obtained by the second harmonic of a titanium: sapphire laser (picosecond Tsunami laser spectra physics 3950-M1BB and 39868-03 pulse picker doubler) at a 800 kHz repetition rate. Fluotime 200 from AMS technologies was used for the decay acquisition. It consists of a GaAs microchannel plate photomultiplier tube (Hamamatsu model R3809U-50) followed by a time-correlated single-photon counting system from Picoquant (PicoHarp300). The ultimate time resolution of the system is close to 30 ps. Luminescence decays were analyzed with Fluofit software available from Picoquant.

Emission quantum yields  $\Phi$  were measured at room temperature in acetonitrile solutions ( $\lambda_{exc} = 430$  nm) using the optically dilute method. [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bpy = 2,2'-bipyridine) in air equilibrated aqueous solution was used as quantum yield standard ( $\Phi = 0.028$ )<sup>1</sup> according to the Equation:

$$\Phi_s = \Phi_{ref} (I_s/I_{ref})(A_{ref}/A_s) (\eta_s/\eta_{ref})^2 \quad (1)$$

Where s and ref denote the sample and reference, respectively, I is the integrated emission intensity, A is the absorption at the excitation wavelength and  $\eta$  is the refractive index of the solvent.<sup>2</sup>

## 2.5. Electron paramagnetic resonance

EPR spectra were obtained using an EMX Bruker spectrometer equipped with an X-band ER4102ST Bruker cavity. Singlet oxygen trapping experiments were carried out by EPR using 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone hydrochloride (TMP).

## 2.6. X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy measurements were performed using a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 system fitted with a micro-focused, monochromatic Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ) 200 W X-ray source. The X-ray spot size was 500  $\mu\text{m}$ . The samples were stuck on sample holders using conductive double-sided adhesive tape and pumped overnight in the fast entry lock at  $\sim 5 \times 10^{-8}$  mbar prior to transfer to the analysis chamber. The pass energy was set at 100 and 40eV for the survey and the narrow scans, respectively. Data acquisition and processing were achieved with the Avantage software, version 4.67. Spectral calibration was determined by setting the main C (1s) component at 285eV. Atomic percentages have been determined using this software and taking into account photoemission cross sections, analyzer transmission, and variation of electron mean free paths with kinetic energy.

## 2.7. Crystallography

Single crystal X-ray diffraction data have been collected at 200 K on a Bruker AXS Enraf-Nonius Kappa CCD diffractometer using the Mo-K $\alpha$  radiation from an Incoatec microsource. Intensity data have been collected for Lorentz-polarization effects and absorption with the OLEX2 package. Structures solutions and refinements have been performed with the OLEX2 software by direct methods. All non hydrogen atoms have been refined by full matrix least squares with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms have been introduced at calculated positions as riding atoms. Crystallographic structures have been drawn using the Mercury 3.1 software.

## 3. Photo-opening isomerization quantum yields measurement

2,7-Di-*t*-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene (di-*t*-Bu-DHP) was used as a secondary standard to determine the photo-opening isomerization quantum yield of the compounds.

The photoisomerization quantum yield of this secondary standard has been firstly determined using potassium ferrioxalate actinometer as a primary standard to determine the photoisomerisation quantum yield of this secondary standard,  $\Phi_{c/o} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ .

The change in absorption upon irradiation at 480 nm (band-pass filter) during specific time periods for 2,7-di-*t*-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene was compared to the change in absorption for the actinometer irradiated at the same wavelength. The monitored wavelengths were 235, 476 and 643 nm for 2,7-di-*t*-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene. The compounds were dissolved in acetonitrile; the concentration was such that the absorbance at 480 nm was higher than 1.9. The solution of the primary actinometer was 0.15 M in a 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. After each irradiation, 8 μL of the irradiated solution was placed into a 2 mL volumetric flask. A 100 μL amount of sodium acetate buffer solution (pH = 3.5) and 16 μL of 0.01 M 1,10-phenanthroline aqueous solution were then added, and the volume was completed with distilled water. The photoreduction of the actinometer was followed at 510 nm. The absorption spectra for each compound were recorded after each irradiation time without further handling, and the total time was such that the isomerization of the compound was less than 10%.<sup>3</sup> The ring opening quantum yields Φ<sub>S</sub> were calculated according to the equation below:

$$\Phi_S = (\Phi_{\text{ref}} \epsilon_{\text{ref}} \Delta A_s V_s t_{\text{ref}}) / (\epsilon_s \Delta A_{\text{ref}} V_{\text{ref}} t_s) \quad (2)$$

Where Φ<sub>ref</sub> is the quantum yield of the standard, ε is the molar extinction coefficient and ΔA is the change in absorbance at the monitoring wavelength, V is the volume of solution and t is the irradiation time. Subscripts ref and s refer to the standard and to the investigated compound respectively.

#### 4. Electrochemistry

Electrochemical measurements have been conducted in a glove box or under air atmosphere according to the considered experiment, using a standard one-compartment, three-electrode electrochemical cell using a Bio-logic SP300 potentiostat. CH-instrument vitreous carbon (Ø = 3 mm) or platinum (Ø = 2 mm) working electrodes were used for CV experiments. A platinum wire has been used as the counter electrode. An ALS Co. Ltd Ag<sup>+</sup>/Ag electrode ([Ag<sup>+</sup>] = 10<sup>-2</sup> M in CH<sub>3</sub>CN) has been used as a reference. This reference electrode was calibrated with respect to the formal potential of the Ferrocenium/Ferrocene (Fc<sup>+</sup>/Fc) couple in CH<sub>3</sub>CN, which was estimated at + 0.07 V under our experimental conditions. All the experiments were carried out at room temperature, in millimolar anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN or 1,2-dichlorobenzene solutions containing tetra-*n*-butylammonium perchlorate (0.1 M or 0.5 M) as supporting electrolyte. An automatic ohmic drop compensation procedure was systematically implemented prior to recording CV data.

Voltamperometry with a rotating disc electrode (RDE) was carried out with radiometer equipment (CTV101 radiometer analytical) at a rotation of  $600 \text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$  using a glassy carbon disc (active surface area  $0.07 \text{ cm}^2$ ). Electrodes were polished with  $1 \mu\text{m}$  diamond paste (Mecaprex Presi) before each recording. ITO substrates were used as working electrodes with a surface of ca.  $1 \text{ cm}^2$  for voltammetry experiments on thin films.

UV-visible spectroelectrochemical experiments were carried out with a photodiode array UV-visibleNIR spectrometer MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss). The light sources were halogen CLH 500 (20 W) and deuterium CLD 500 lamps with an optical fiber 041.002-UV SN 012105 or using an additional 1 mm quartz immersion probe (Hellma) and an automatic shutter.

## 5. Self-assembled monolayer preparation

Indium doped tin oxide (ITO) coated glass slides with  $25\text{-}30 \Omega$  surface resistivity and deposited on a glass of 1.1mm were purchased from Solems (France). The ITO substrates were cleaned following the procedure described by Rovira et al.<sup>4</sup> They were firstly degreased in ultra-sonic bath using a solvent series with increased polarity: dichloromethane, acetone and then ethanol for fifteen minutes each. The substrates were rinsed with pure ethanol and dried under a nitrogen stream. Secondly, the substrates were treated in an oxidising bath of  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:5) at  $80^\circ\text{C}$  for 30 minutes and washed thoroughly with millipore distilled water, rinsed with ethanol and then dried under nitrogen stream. Once the substrate cleaned, the monolayer is formed by immersing the ITO surface during 12 hours in a 1mM solution of  $20_f^+$  in acetonitrile. The substrate is rinsed thoroughly with acetonitrile before use.

## 6. Coordinative layer by layer supramolecular assembly of thin films

The procedure used for the building of the films is schematized in chapter V. ITO coated surfaces were used as substrates. They were cleaned by rinsing them with large amounts of ethanol and dried under an air stream then treated using ultraviolet-ozone for 15 min. The first anchoring layer was spontaneously formed by dipping the ITO surfaces overnight and at room temperature into a 1 mM chloroform solution of (4-([2,2':6',2''-terpyridine]-4'-yl)benzyl)phosphonic acid. The substrates were then washed with large amounts of ethanol and dried under an air stream. Using the layer-by-layer method (LbL), the subsequent self-assembled layers onto the previously pre-functionalized ITO surfaces were formed by alternative dipping the pre-functionalized ITO surfaces into ethanol solutions (0.1 M) of the metal ions as their tetrafluoroborate salts and into diluted 1:1 (vol:vol) chloroform:ethanol

solutions of terpyridine derivatives (1 mM) in ambient air. The dipping time was 2 min in each solution (unless stated otherwise). Between each dipping step, the functionalized surface was carefully rinsed and sonicated with ethanol. The dipping and rinsing steps were performed at room temperature

## 7. Irradiation procedures

All the irradiation experiments realized were performed under inert atmosphere except for  $19_f^+$  and  $20_f^+$ .

Visible irradiation experiments have been carried out with a 500 W Xe–Hg lamp, using a cut-off filter:  $\lambda > 430$  nm or  $\lambda > 630$  nm according to the considered experiment. The samples have been placed at a distance of 15 cm from the visible lamp in different cells (classical UV-visible quartz cells, NMR tubes) that corresponded to the kind of coupled experiments. All samples were kept at 8°C using a cryostat equipped with a cell holder (quartz cell) or in an ice/water bath (0°C, NMR tube) in order to limit the thermal conversion back.

The back isomerization investigated by UV irradiations at room temperature using a hand-held chromatography lamp (7W) with a wavelength of 254 nm or 366 nm, according to the considered experiment. Samples were placed at a distance of 3 cm of the UV lamp.

ITO functionalized substrates characterized by UV-visible spectroscopy were irradiated, in a schlenk degassed by freeze-pump-thaw techniques on a vacuum line or under air atmosphere for  $20_f^+$ /ITO, with Fiber-Lite® DC950H 150-watt quartz halogen regulated illuminator, using a cut-off filter:  $\lambda > 430$  nm or  $\lambda > 630$  nm according to the considered experiment at room temperature.

For the electrochemical experiments, the samples were irradiated in Jaram glove box with Fiber-Lite® DC950H 150-watt quartz halogen regulated illuminator, using a cut-off filter:  $\lambda > 430$  nm or  $\lambda > 630$  nm according to the considered experiment at room temperature.

The irradiation times in the visible or UV region at each cycle were chosen in order to reach the maximum conversion between photostates. Assuming that this point does not strongly depend on the concentration in DHP or CPD derivatives in a given concentration range, the minimum times were determined from separated UV-visible experiments, then 2 more minutes for the visible irradiations and 1 more minute for the UV irradiation were added in order to ensure that the maximal conversion between species was reached.



## 8. Thermal closing process

Key kinetic parameters corresponding to the thermal conversion process from the open form to the closed forms were estimated by UV-Visible spectroscopy measurements conducted at different temperatures.

A  $1.10^{-5}$  M solution of the photochromic species in  $\text{CH}_3\text{CN}$  was irradiated with visible light (at  $\lambda > 630$  nm) to afford the opened form in quantitative yield. The evolution of the absorption at  $\lambda_{\text{max}}$  was monitored over time at different temperatures (308K, 318K and 328K). The conversion of the UV-visible data to a concentration was done using Lambert Beer law (3) where  $A$  is the absorption,  $\epsilon$  is the molar absorptivity,  $l$  is the path length and  $c$  is the concentration. The total concentration ( $c_{\text{total}}$ ) is obtained in the initial scan (before irradiation) and corresponds to the completely closed compound.

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

$$A = \epsilon_{\text{DHP}}lc_{\text{DHP}} + \epsilon_{\text{CPD}}lc_{\text{CPD}} \quad (4)$$

$$c_{\text{total}} = c_{\text{DHP}} + c_{\text{CPD}} \quad (5)$$

$$\text{and } \chi_{\text{CPD}} = (c_{\text{CPD}}/c_{\text{total}}) \quad (6)$$

The thermal isomerisation process is characterized by a first order kinetic, leading to the kinetic equation:  $v = -d[\text{CPD}]/dt = k[\text{CPD}]$  (7) which gives the integrated equation:  $\ln[\text{CPD}] = -kt + \ln[\text{CPD}]_0$  (8). The rate constant ( $k$ ) can be obtained from the slope of the graph:  $\ln[\text{CPD}]$  or  $\ln(\chi_{\text{CPD}})$  vs time.

The half-lives ( $t_{1/2}$ ) of the CPD forms at the temperatures, in which the thermal conversion was measured, can be determined using the equation:  $t_{1/2} = \ln 2/k$  (9).

The activation energy of the process ( $E_a$ ) can be determined from the Arrhenius equation:  $\ln(k) = \ln(A_f) - E_a/RT$  (10) using rate constants  $k$  measured at different experimental temperatures ( $A_f$  being the frequency factor).

## 9. Atomic force Microscopy

The surface topography was determined by atomic force microscopy (AFM) under ambient air. The topographical features of the sample surfaces were scanned using an AFM soft tapping with Picoplus mode (Molecular Imaging Scientec, les Ulis, France). The tapping mode was performed using a sharp silicon cantilever [Tap150Al-G by Budget Sensor (Sofia, Bulgaria) with Aluminium Reflex Coating]. The cantilever was recorded with a resonance frequency of 150 kHz and a stiffness constant of  $5 \text{ Nm}^{-1}$ . The RMS roughness values of the

scans were calculated using the Gwyddion 2.19 program covered by GNU General Public License.

## 10. Dynamic light scattering (DLS)

Light scattering measurements were performed using an ALV/CGS-8FS/N069 goniometer with an ALV/LSE-5004 multiple  $\tau$  digital corrector with a 125 ns initial sampling time and a 35mW red HeNe linearly polarized laser operating at  $\lambda = 632.8$  nm. Nanoparticle suspensions were loaded into 10 mm diameter quartz cells thermostatted at  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Data were collected using the digital ALV correlator control software at observation angles relative to the transmitted beam of  $90/150^\circ$  (scattering vector moduli  $1.87 \times 10^{-2}/2.56 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) for a counting time of typically 180 s.

Relaxation time distributions were determined using Contin analysis of the autocorrelation functions. Polydispersity values were calculated from the Cumulant analysis of the DLS auto-correlations ( $g^{(2)}-1$ ).

Diffusion coefficients were obtained from Equation 11 where  $D$  = diffusion coefficient,  $\tau$  =

relaxation time and  $q$  = modulus of the scattering vector:  $D = \frac{1}{\tau \cdot q^2}$  (11)

Hydrodynamic diameters,  $D_h$ , were calculated using the Stokes-Einstein equation (Equation 12) where  $K_B$  = Boltzmann constant,  $T$  = temperature and  $\eta$  = medium viscosity, and  $D$  =

diffusion coefficient:  $D_h = \frac{k_B T}{3\pi D \eta}$  (12)

The percentage of small nanoparticles was calculated using Equation (13), assuming that the nanoparticles behave like hard spheres in water and have the same density, where  $N_{\text{small}}$  refers to the number of small nanoparticles (fast relaxation mode),  $\tau_{\text{small}}$  is the relaxation time corresponding to the small nanoparticles, and  $S_{\text{small}}$  is the surface area under the peak related to the small nanoparticles.<sup>5</sup>

$$\frac{N_{\text{small}}}{N_{\text{big}}} = \left( \frac{\tau_{\text{big}}}{\tau_{\text{small}}} \right)^3 \left( \frac{S_{\text{small}}}{S_{\text{big}}} \right) \quad (13)$$

## 11. Conductivity Studies

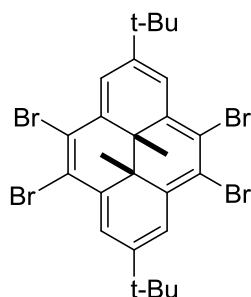
The Ti-poly( $\text{13fM}^{4+}$ )/ITO junctions were assembled by deposition of a titanium film onto the functionalized ITO surface using electron beam physical vapour deposition. I-V curves were measured by a Keithley 4200-SCS programmable electrometer. The voltage ramp was applied

as a staircase function with steps of 50 mV and with an interval of at least 5 s between steps. These parameters were chosen based on the estimated resistive-capacitive (RC) time constants of the junctions ( $C_{\text{junction}} \sim 10^{-10}$  F). For the same thin film, several measurements were made by varying the distance between the titanium patterns. The current values obtained for the same film are fairly close and therefore reproducible.

## 12. Syntheses

The synthesis of 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (di-t-Bu-DHP) from 4-tertbutyl-toluene was performed following slight modifications of the procedure described by Mitchell.<sup>7</sup> 4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**4<sub>f</sub>**), 2,7-di-tert-butyl-4-(4-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**5<sub>f</sub>**), 2,7-Di-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridin-yl)benzyl-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**8<sub>f</sub>**), 4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11<sub>f</sub>**) and 2,7-di-tert-butyl-4,9-di(4-pyridil)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**12<sub>f</sub>**) were synthesized, using the syntheses previously described by our group.<sup>8,9</sup> All the DHP derivatives have been obtained as a racemic mixture of trans isomers as there is no asymmetric step in the synthetic route. 4'-(4-Bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine was synthesized following the protocol published by Johansson et al.<sup>11</sup>

### 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**1<sub>f</sub>**)



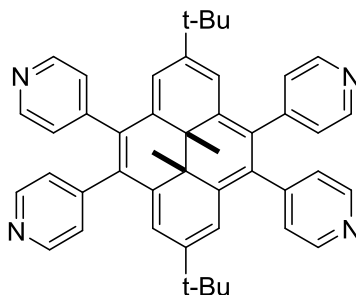
A solution of Br<sub>2</sub> (2,05g, 12,8mmol) in CCl<sub>4</sub> (160ml) was added dropwise to a solution of dihydropyrene (1,10 g, 3,2 mmol) in CCl<sub>4</sub> (200mL) at 0°C over 1h. The mixture was stirred for an additional 1h and then poured into ice-water. The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) and the organic layer was washed with water, dried (MgSO<sub>4</sub>), and concentrated. Recrystallisation in hexane yielded (2.01 g, 95%) as green crystals.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ /ppm: 8.96 (4H, s), 1.71 (18H, s, t-Bu), -3.50 (6H, s, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ /ppm: 125.24, 31.92, 14.49.

HRMS: m/z calc. for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>4</sub> 655.8925, found: 659.8942. Product reference 13.

**2,7-di-tert-butyl-4,5,9,10-(4-pyridyl)-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (2<sub>f</sub>)**



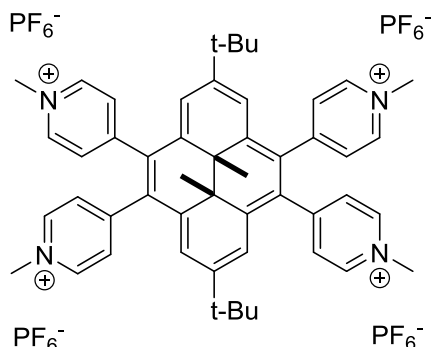
A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tertbutyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**1<sub>f</sub>**) (0.100 g, 0.2 mmol), 4-pyridinylboronic acid (100 mg, 0.82 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (2 mL) of sodium carbonate (200mg, 1.9 mmol) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium (70 mg, 0.06 mmol) were added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 48 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution is washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude solid product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted tetrabromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to methanol: ethyl acetate 20:80 (vol:vol) to afford as a dark brown solid (yield 80%, 137 mg).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>) δ/ ppm: 8.75 (d, 4H), 8.56 (d, 4H), 8.24 (s, 4H), 7.66 (d, 4H), 7.15 (d, 4H), 1.38 (s, 18H, t-Bu), -3.29 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 149.28, 149.15, 148.95, 134.32, 127.23, 126.78, 121.72, 31.57, 15.60.

MS (ESI<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>+H<sup>+</sup> 653.36 [M+H]<sup>+</sup>, found 653.3.

**2,7-di-tert-butyl-4,5,9,10-(N-methylpyridin-4-yl)-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ( $3_f(\text{PF}_6)_4$ )**



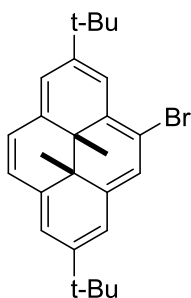
20 mg of  $2_f$  (0.047 mmol) were dissolved in 7 mL of degassed acetonitrile. 2 mL of  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.032 mol) was then rapidly added and the solution was refluxed for 5 days. Upon cooling down to room temperature, the precipitate formed (iodide salt) was filtered off, washed with diethyl ether and dissolved in 1-2 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$ . The hexafluorophosphate salt of was then precipitated upon addition of a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . The brown powder was then collected by filtration, washed with cold water and dried under vacuum (yield 36%, 22 mg).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 8.76 (d, 4H), 8.53 (d, 4H), 8.40 (d, 4H), 7.74 (d, 4H), 4.38 (s, 12H), 7.34 (s, 4H), 1.47 (s, 18H), -3.23 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 131.81, 123.89, 31.37, 15.81.

MS (ESI $^+$ ):  $m/z$  1147.4  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ , 501.2  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ .

**4-bromo-2,7-di-tert-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( $4_f$ )**



To a precooled ( $-40^\circ\text{C}$ ) solution containing 2,7-di-tert-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (di-*t*-Bu-DHP) (0.350 g, 1.02 mmol) in 190 mL of dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was slowly added (1 hour) with stirring under an argon atmosphere a precooled ( $-40^\circ\text{C}$ ) solution containing *N*-bromosuccinimide (0.181 g, 1.02 mmol) in dry DMF (35 mL). After addition, the solution was kept under stirring 1 hour at room temperature. Cyclohexane (80 mL) and water were then added. The organic phase was collected, washed with brine, dried over

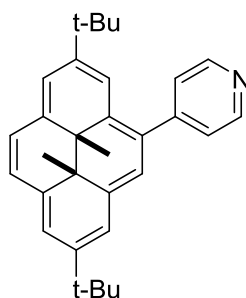
anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:1, vol:vol) as eluent to afford 4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**4f**) as dark green crystals (0.410 g, yield 90 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.81 (d, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.54 (d, 2H, J = 1.7 Hz), 8.48 (bs, 1H), 8.47 (s, 2H), 1.71 (s, 9H, t-Bu), 1.68 (s, 9H, t-Bu), -3.91 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), -3.92 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 146.9, 137.3, 137.0, 131.6, 126.0, 123.6, 123.5, 122.7, 121.8, 121.3, 121.1, 120.3, 115.6, 36.3, 36.0, 32.1, 31.95, 31.87, 29.7, 14.7, 13.9.

CI MS m/z: 423 [M+H]<sup>+</sup>. Product reference 8.

### 2,7-di-tert-butyl-4-(4-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**5f**)



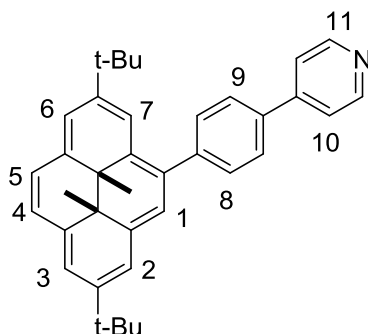
4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**4f**) (0.100 g, 0.236 mmol) and 4-pyridinylboronic acid (0.032 g, 0.26 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled THF (6 mL). A solution of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) in water (2 mL) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium(0) (0.035 g, 0.03 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted monobromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 75 mg (yield 75%) of **5f** as a dark brown solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.86 – 8.81 (m, 2H), 8.62 (s, 1H), 8.60 – 8.54 (m, 3H), 8.49 (s, 2H), 8.46 (s, 1H), 7.82 – 7.79 (m, 2H), 1.70 (s, 9H), 1.61 (s, 9H), -3.85 (s, 3H), -3.86 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 150.71, 149.62, 146.44, 146.29, 137.36, 136.83, 136.16, 132.89, 131.50, 125.99, 123.97, 123.29, 121.57, 121.35, 121.20, 119.13, 36.17, 35.99, 31.90, 31.79.

HRMS:  $m/z$  calc. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}+\text{H}^+$  422,2841  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found: 422,2842. Product reference 9.

**2,7-di-tert-butyl-4-((4-pyridyl)phenyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (6<sub>f</sub>)**



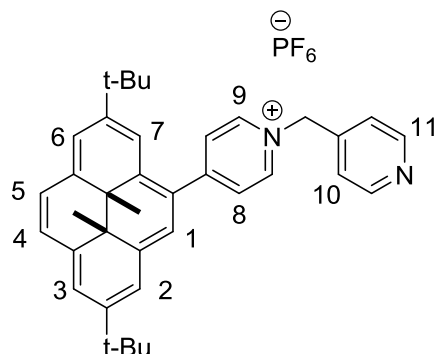
4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (0.100 g, 0.236 mmol) and 4-(pyridin-4-yl)phenyl boronic acid (52 mg, 0.26 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled THF (6 mL). A solution of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) in water (2mL) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium (35 mg, 0.03 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted monobromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 100 mg (yield 85%) of **6<sub>f</sub>** as a dark brown solid.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.77 – 8.73 (m, 2H, 11), 8.69 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H, 1), 8.56 (s, 1H, 6), 8.55 (s, 2H, 2 and 7), 8.52 (s, 1H, 3), 8.47 (s, 2H, 4 and 5), 8.01 – 7.89 (m, 4H, 8 and 9), 7.74 – 7.70 (m, 2H, 10), 1.70 (s, 9H, t-Bu), 1.62 (s, 9H, t-Bu), -3.81 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), -3.83 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 150.41, 136.39, 131.94, 126.87, 124.79, 123.19, 122.95, 121.78, 121.24, 121.18, 121.01, 119.98, 32.08, 32.00, 14.99, 14.57.

HRMS:  $m/z$  calc. for  $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N} + \text{H}^+$  498.3161  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found: 498.3176.

**2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4-methylpyridyl)pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ( $7_f(\text{PF}_6)$ )**



To a solution of 4-(bromomethyl)pyridine hydrobromide (0.100 g, 0.395 mmol) in water (2 mL) a solution of NaOH (0.015 g, 0.395 mmol) in water (2 mL) was added. The solution was extracted with nitromethane (3x20 mL). Combined organic layers were added to solution of **5<sub>f</sub>** (0.030 g, 0.071 mmol) in nitromethane (40 mL) at 90 °C. Heating was continued for 15 h. After the solution was cooled, the solvent was removed in vacuo to leave a solid residue, which was subjected to flash chromatography (SiO<sub>2</sub>, acetonitrile/water/MeOH/NaCl<sub>aq</sub> 1.5 M, 5:1:1:1). The ligand containing fractions were combined, and the solvents were removed in vacuo. The residue was dissolved in MeOH (1 mL), and a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> was added until no further precipitation was observed. This mixture was filtered off to yield **7<sub>f</sub>**PF<sub>6</sub> (0.016 g, yield 35%).

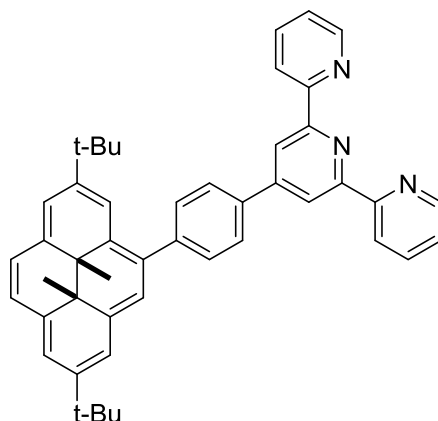
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 8.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, 9), 8.79 (m, 4H, 7; 6; 2 and 3), 8.74 (s, 2H, 12), 8.66 (m, 3H, 1; 4 and 5), 8.52 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, 8), 7.46 (s, 2H, 11), 5.83 (s, 2H, 10), 1.70 (s, 9H, t-Bu), 1.65 (s, 9H, t-Bu), -3.83 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), -3.87 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 151.37, 144.59, 130.29, 124.68, 123.92, 123.65, 36.76, 31.60.

HRMS: *m/z* calc. for [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 513.3270, found: 513.3265.



**2,7-Di-tert-butyl-2,2':6',2''-terpyridin-yl)benzyl-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**8<sub>f</sub>**)**



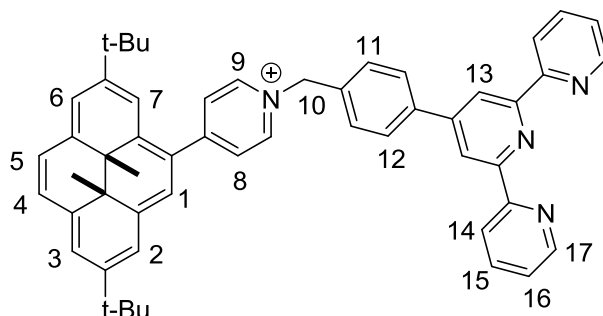
4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**4<sub>f</sub>**) (0.100 g, 0.236 mmol) and 4'-(4-Pinacolatoboronphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine<sup>10</sup> (0.110 g, 0.26 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled toluene (6 mL). A solution of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) in water (2 mL) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium(0) (35 mg, 0.03 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted monobromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 62 mg (yield 40%) of **8<sub>f</sub>** as a dark brown solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 8.85 (s, 2H), 8.76 (d, 2H), 8.69 (d, 2H), 8.58 (br s, 3H), 8.51 (s, 1H), 8.42 (br s, 3H), 7.92-8.00 (m, 4H), 7.70 (d, 2H), 7.35-7.39 (m, 2H), 1.68 (s, 9H), 1.65 (s, 9H), -3.73 (s, 3H), -3.57 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 157.3, 155.1, 150.1, 149.6, 146.5, 139.3, 138.5, 137.8, 137.2, 136.9, 131.3, 129.6, 128.4, 126.5, 124.3, 122.9, 122.3, 121.7, 121.3, 121.1, 120.9, 120.5, 120.3, 117.3, 115.3, 36.9, 36.2, 32.1, 31.7, 29.3, 14.5, 14.0.

CI MS m/z: 652.8 [M+H]<sup>+</sup>. Product reference 8.

**2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene tetrafluoroborate ( $9_f^+$ )**



A degassed solution of 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (57 mg, 0.142 mmol) in 5 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added dropwise to a degassed solution of  $5_f$  (50 mg, 0.18 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 mL). The resulting solution was stirred and refluxed under an inert atmosphere for 12 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Diethyl ether was then added and  $9_f(\text{Br})$  precipitated. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated  $\text{KPF}_6$  solution,  $9_f(\text{PF}_6)$  precipitated as a red powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum. Finally the ligand was subjected to an anion exchange procedure to afford the targeted pyridinium salt  $9^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  isolated as a red powder (yield 42%, 41 mg).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 8.94 (d, 2H,  $J = 6.5$  Hz, 9), 8.82 (m, 8H, 6, 13, 7,2,3 and 17), 8.75 (m, 3H, 5, 14), 8.67 (m, 2H, 4 and 1), 8.53 (d, 2H,  $J = 6.5$  Hz, 8), 8.12 (d, 2H,  $J = 8$  Hz, 12), 8.01 (t, 2H, 15), 7.82 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, 11), 7.50 (t, 2H, 16), 5.94 (s, 2H, 10), 1.69 (s, 9H, t-Bu), 1.64 (s, 9H, t-Bu), -3.85 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), -3.89 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 160.2, 157.4, 156.6, 150.4, 150.2, 150.1, 148.4, 144.68, 140.8, 140.1, 138.3, 138.0, 137.1, 135.2, 134.8, 131.2, 130.6, 129.2, 127.9, 126.1, 125.4, 125.01, 124.7, 124.2, 123.1, 122.1, 119.5, 118.9, 64.07, 37.2, 36.7, 31.9, 31.8, 31.48, 30.27, 15.42, 15.08.

HRMS:  $m/z$  calc. for  $\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{N}_4^+$ :743.4108 [ $\text{M}-\text{BF}_4$ ] $^+$ , found: 743.4099.

**Preparation of  $\text{M}(\mathbf{8})_2^{2+}$  and  $\text{M}(\mathbf{9})_2^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$  or  $\text{Zn}$ ).**

Six metal complexes have been prepared using the following experimental procedure:  $2 \cdot 10^{-5}$  mol of ligand ( $8_f$  or  $9_f^+$ ) is dissolved in 10 ml of deaerated acetonitrile. Ligand  $8_f$  being poorly soluble in acetonitrile, few drops of dichloromethane are added to the mixture.  $10^{-5}$  mol of tetrafluoroborate metal salt previously solubilised in 1 mL of acetonitrile is then added to the

ligand solution and the mixture is refluxed for 2 h at 70°C. After cooling to room temperature, the solution is concentrated using a rotary evaporator up to 1 ml and the complex is precipitated by addition of 15 ml of diethyl ether. The solution is filtered and the solid is washed with 5 ml of diethyl ether. The resulting powder is then dried under reduced pressure.

**Co(8f)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**: 8.1 mg (yield 53%), brown powder.

HRMS: m/z calc. for C<sub>94</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>Co<sup>2+</sup>: 680.8274 [M - 2BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, found: 680.8276.

**Fe(8f)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**: 10.1 mg (yield 66%), brown powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: -3.79 (s, 6H), -3.77 (s, 6H), 1.69 (s, 18H), 1.74 (s, 18H), 7.19 (t, 4H), 7.33 (s, 2H), 7.35 (s, 2H), 8.01 (t, 4H), 8.31(s, 2H), 8.34 (s, 2H), 8.63(s, 4H), 8.64 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.74 (m, 6H), 8.77 (s, 4H), 8.80 (s, 2H), 8.86 (s, 2H), 9.43 (s,4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 160.2, 157.7, 154.1, 150.6, 149.3, 146.4, 138.6, 137.8, 137.2, 136.9, 131.3, 129.6, 128.4, 126.5, 124.3, 122.9, 122.3, 121.7, 121.3, 121.1, 120.9, 120.5, 120.3, 118.3, 116.3, 36.9, 36.2, 32.7, 31.7, 29.8, 14.5, 14.0.

HRMS: m/z calc. for C<sub>94</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>Fe<sup>2+</sup>: 679.3285 [M - 2BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, found: 679.3284.

**Zn(8f)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**: 8.1 mg (yield 53%), brown powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: -3.80 (s, 6H), -3.78 (s, 6H), 1.67 (s, 18H), 1.73 (s, 18H), 7.48 (t, 4H), 7.94 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 8.25 (m, 4H), 8.50(s, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.59 (s, 4H), 8.68 (s, 2H), 8.72 (m, 4H), 8.76 (s, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.83 (m, 4H), 9.19 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 158.6, 156.7, 155.1, 153.6, 150.2, 146.4, 140.6, 138.8, 137.3, 136.9, 132.3, 130.6, 128.4, 126.5, 124.3, 123.1, 122.3, 121.3, 121.1, 120.9, 120.5, 120.3, 118.3, 116.3, 36.9, 36.2, 32.7, 31.7, 29.9, 14.8, 14.3.

HRMS: m/z calc. for C<sub>94</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>Zn<sup>2+</sup>: 683.3254 [M - 2BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, found: 683.3253.

**Co(9f)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, 4 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**:15.8 mg (yield 90 %) dark red powder.

HRMS: m/z calc. for C<sub>106</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>Co<sup>4+</sup>: 386.4384 [M-4BF<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, found: 386.4388.

**Fe(9f)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, 4 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**:13.6 mg (yield 72%), dark violet powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: -3.84 (s, 6H), -3.79 (s, 6H), 1.69 (s, 18H), 1.71 (s, 18H), 6.03 (s, 4H), 7.11 (t, 4H), 7.20 (d, 4H), 7.93 (t, 4H), 8.01 (d, 4H), 8.48 (d, 4H), 8.67 (m, 14H), 8.83 (m, 8H), 9.01 (d, 4H), 9.23 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 161.3, 158.4, 157.6, 155.5, 150.3, 150.2, 148.4, 145.7, 140.9, 140.3, 139.4, 138.1, 137.1, 136.2, 134.8, 130.6, 129.2, 127.98, 126.1, 125.4, 125.2, 124.8, 124.5, 123.2, 122.5, 119.6, 118.9, 64.1, 37.6, 36.6, 32.2, 31.8, 31.4, 15.4, 15.2.

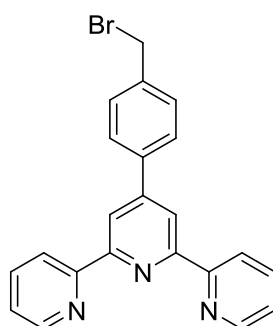
HRMS: m/z calc. for C<sub>106</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>Fe<sup>4+</sup>: 385.6890 [M - 4BF<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, found: 385.6897.

**Zn(9f)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, 4 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**: 5.1 mg (yield 27%), brown powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: -3.85 (s, 6H), -3.80 (s, 6H), 1.68 (s, 18H), 1.71 (s, 18H), 5.99 (s, 4H), 7.42 (t, 4H), 7.84 (d, 4H), 7.92 (d, 4H), 8.19 (t, 4H), 8.34 (d, 4H), 8.65 (m, 14H), 8.82 (m, 8H), 8.96 (d, 4H), 9.01 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 160.7, 159.1, 157.3, 154.5, 151.3, 150.9, 148.6, 144.7, 141.9, 140.7, 139.4, 138.1, 137.1, 136.2, 134.8, 130.6, 129.2, 127.98, 126.1, 125.4, 125.2, 124.8, 124.5, 123.2, 122.5, 119.6, 118.5, 64.1, 37.6, 36.3, 32.6, 31.9, 31.6, 15.3, 15.1.

HRMS: m/z calc. for C<sub>106</sub>H<sub>102</sub>N<sub>8</sub>Zn<sup>4+</sup>: 387.6874 [M - 4BF<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, found: 387.6880.

#### 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (10)



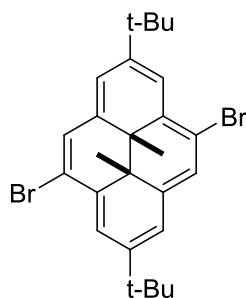
4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (2 g, 6.18 mmol), N-bromosuccinimide (1.12 g, 6.29 mmol) and 2-2'-Azoisobutyronitrile (45 mg, 0.27 mmol) were dissolved into 40 mL of degassed CCl<sub>4</sub>. The mixture was then stirred under reflux in an inert atmosphere for 4 hours. It was cooled down to room temperature and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and an orange solid precipitated. The yellow-orange crude was recrystallized in a 1:2 (vol: vol) acetone: ethanol mixture. The crystals were collected, washed 3 times with a cold 1:2 acetone: ethanol mixture and dried under vacuum. 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine was obtained as white crystals (yield 82%, 1.81 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.73 (m, 4H), 8.65 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.73 (m, 4H), 7.91 (m, 4H), 7.56 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.38 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1 Hz, 2H), 4.58 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 156.07, 155.95, 149.50, 149.09, 138.62, 138.57, 136.94, 129.63, 127.76, 123.89, 121.38, 118.82, 32.96.

MS, m/z: 324.15, 404.05, 401.05, 405.06. Product reference 11.

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



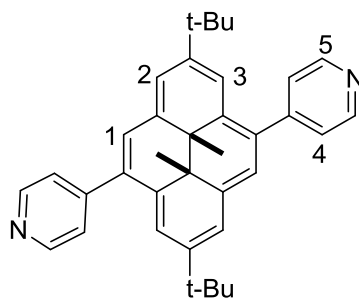
To a solution containing 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (DHP) (0.400 g, 1.16 mmol) in 140 mL of dry DMF and 20 mL of  $\text{CCl}_4$  at  $-60^\circ\text{C}$  was slowly added (1 hour) with stirring under argon atmosphere a solution containing N-bromosuccinimide (0.430 g, 2.44 mmol) in dry DMF (40 mL) at  $-60^\circ\text{C}$ . After addition, the solution was stirred 1 hour at  $-40^\circ\text{C}$  and then 1 hour more at room temperature. Cyclohexane (80 mL) was added and the mixture was poured into a mixture of water/ice (300 mL). The green organic phase was collected, washed with brine, dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. The product was separated from a small amount of the more soluble, 4,10-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b-10c dihydropyrene, by fractional recrystallization from hexane, as dark green crystals (0.145 g, yield 50%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 8.83 (d,  $J = 1.1$  Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.49 (bs, 2H), 1.70 (s, 18H, t-Bu), -3.80 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 148.17, 137.22, 132.42, 126.93, 121.94, 121.54, 116.48, 36.32, 32.15, 31.85 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.26.

HRMS:  $m/z$  calc. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Br}_2$  ( $^{79}\text{Br}_2$ ) 500.0714, found: 500.0715. Product reference 12.

#### 2,7-di-tert-butyl-4,9-di(4-pyridil)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**12f**)



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11f**) (0.100 g, 0.2 mmol), 4-

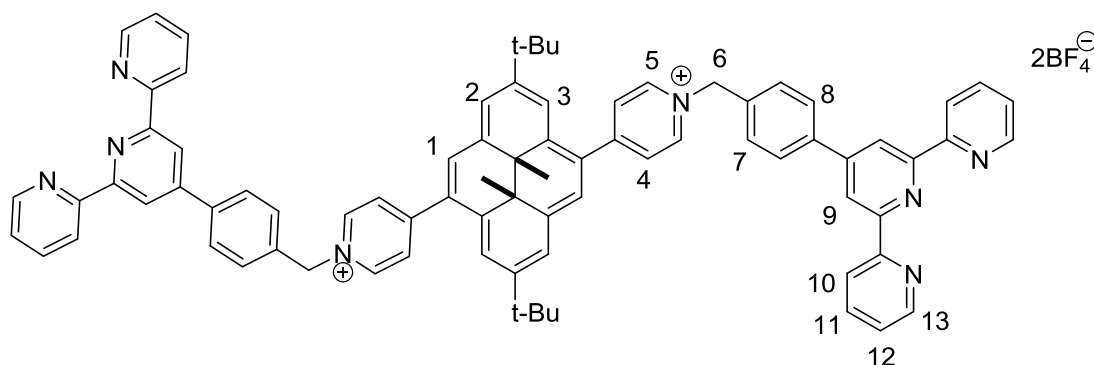
pyridinylboronic acid (52 mg, 0.42 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (2 mL) of sodium carbonate (0.1 g, 0.95 mmol) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium(0) (35 mg, 0.03 mmol) were added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 48 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude solid product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted dibromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane: ethyl acetate 50:50 (vol:vol) to afford **12<sub>f</sub>** as a dark brown solid (75 mg, yield 75%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.85 (m, 4H, 5), 8.64 (s, 2H, 3), 8.60 (s, 2H, 2), 8.48 (s, 2H, 1), 7.78 (m, 4H, 4), 1.61 (s, 18H, 2 t-Bu), -3.68 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 150.49, 149.90, 147.41, 137.02, 133.02, 133.28, 132.31, 126.07, 124.75, 122.31, 120.01, 36.36, 31.89, 30.37, 15.03.

HRMS: m/z calc. for C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>: 499.3107 [M+H]<sup>+</sup>, found: 499.3105. Product reference 12.

**2,7-di-tert-butyl-4,9-di-(N-(4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene tetrafluoroborate (13<sub>f</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)**



To a degassed suspension of **12<sub>f</sub>** (50 mg, 0.1 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (20 mL), 4'-(4-bromomethylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (100 mg, 0.25 mmol) was added. The resulting mixture was stirred and refluxed, under an inert atmosphere for 12 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Diethyl ether was then added and **13<sub>f</sub>(Br)<sub>2</sub>** precipitated. The product was then subjected to an anion exchange procedure using an ion-exchange resin

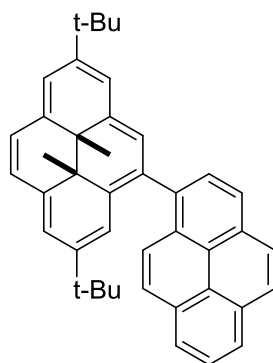
(Amberlite IRA-93) loaded with  $\text{HBF}_4$  to afford the targeted pyridinium salt  $\mathbf{13}_f(\text{BF}_4)_2$ , isolated as a red powder (yield 78%, 105 mg).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 8.99 (d, 4H,  $J = 7$  Hz, 5), 8.93 (s, 2H, 2), 8.85 (m, 4H, 9), 8.83 (s, 2H, 3), 8.76 (m, 8H, 10 and 13), 8.75 (s, 2H, 1), 8.54 (d, 4H,  $J = 7$  Hz, 4), 8.14 (d, 4H,  $J = 8.12$  Hz, 8), 8.03 (m, 4H, 11), 7.85 (d, 4H,  $J = 8.12$  Hz, 7), 7.50 (m, 4H, 12), 5.98 (s, 4H, 6), 1.68 (s, 18H, t-Bu), -3.59 (s, 6H, 2 - $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 159.92, 157.28, 156.54, 151.07, 150.36, 150.05, 144.94, 140.87, 138.91, 135.08, 134.73, 131.33, 130.75, 130.12, 129.22, 125.28, 123.39, 122.10, 121.44, 119.45, 64.35, 49.91, 37.20, 31.68, 31.39, 15.39.

HRMS:  $m/z$  calc. for 286.1472,  $[\text{M}+2\text{H}]^{4+}$ , found: 286.1465.

### 2,7-di-tert-butyl-4-(pyren-1-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( $\mathbf{14}_f$ )



4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (50 mg, 0.118 mmol) and pyrene-1-boronic acid (58 mg, 0.22 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled THF (6 mL). A solution of sodium carbonate (50 mg, 0.47 mmol) in water (2 mL) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium (17 mg, 0.015 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted monobromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 50 mg (yield 80%) of  $\mathbf{14}_f$  as a dark green solid.

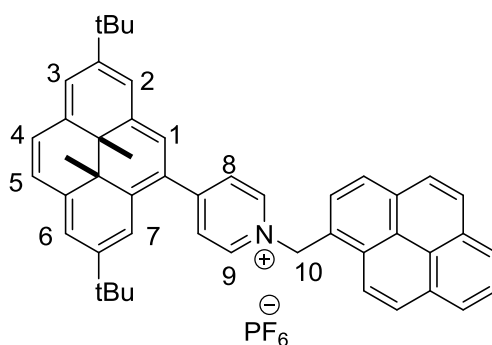
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ / ppm: 8.63 (s, 4H), 8.55 (dt,  $J = 14.7, 5.7$  Hz, 7H), 8.40 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 8.36 – 8.33 (m, 1H), 8.31– 8.13 (m, 11H), 8.07–7.97 (m, 4H), 7.86 (ddd,  $J =$

42.5, 21.3, 7.2 Hz, 3H), 1.73 (s, 18H), 1.42 (d,  $J = 6.3$  Hz, 9H), 1.38 (s, 9H), -3.55 (d,  $J = 5.3$  Hz, 6H), -3.67 (s, 3H), -3.70 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 138.73, 137.87, 133.83, 133.65, 131.81, 131.39, 130.76, 130.16, 129.97, 129.44, 129.01, 127.84, 127.77, 127.44, 127.30, 127.22, 126.94, 126.46, 126.25, 126.08, 125.98, 125.42, 125.32, 125.23, 125.18, 125.08, 124.97, 124.69, 124.54, 124.25, 123.20, 123.10, 121.05, 120.86, 32.14, 31.95, 15.21, 14.82.

MS ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z$  544.4  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 2,7-di-tert-butyl-4-(N-((1-methylpyren-yl)pyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ( $\mathbf{15_f}(\text{PF}_6)$ )



To a degassed solution of  $\mathbf{5_f}$  (50 mg, 0.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL), 1-Bromomethylpyrene (42 mg, 0.14 mmol) was added. The resulting mixture was stirred and refluxed, under an inert atmosphere for 12 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Pentane was then added and  $\mathbf{15_f}(\text{Br})_2$  precipitated. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated  $\text{KPF}_6$  solution,  $\mathbf{15_f}(\text{PF}_6)$  precipitated as a red powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum (yield 80%, 62 mg).

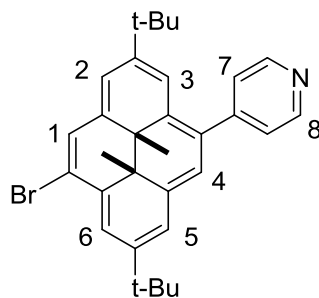
$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 8.86 (s, 2H), 8.81 – 8.70 (m, 4H), 8.61 (s, 4H), 8.40 (s, 7H), 8.28 (s, 3H), 8.18 (s, 1H), 6.58 (s, 2H, 10), 1.67 (s, 9H, t-Bu), 1.60 (s, 9H, t-Bu), -3.87 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), -3.92 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 150.41, 136.39, 131.94, 126.87, 124.79, 123.19, 122.95, 121.78, 121.24, 121.18, 121.01, 119.98, 32.08, 32.00, 14.99, 14.57.

MS ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z$  636.4  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ .



**4-bromo-2,7-di-tert-butyl-9-(4-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (16f)**



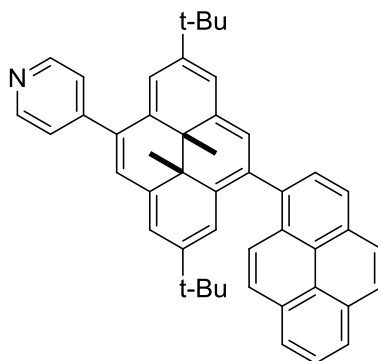
A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,9-dibromo-2,7-di-tertbutyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11f**) (0.05 g, 0.1 mmol), 4-pyridinylboronic acid (13 mg, 0.1 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (2 mL) of sodium carbonate (0.05 g, 0.48 mmol) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium (17 mg, 0.015 mmol) were added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 48 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution is washed with water (3 x 50 mL). The organic phase was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude solid product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted dibromide derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane: ethyl acetate 80:20 (vol:vol) to afford **16f** as a dark brown solid (25 mg, yield 40%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.88 – 8.83 (m, 3H, 8; 6), 8.69 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, 1), 8.62 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H, 4; 2), 8.52 (s, 1H, 5), 8.48 (s, 1H, 3), 7.80 (dd, *J* = 4.5, 1.6 Hz, 2H, 7), 1.75 – 1.72 (m, 9H), 1.61 (s, 9H), -3.69 (s, 3H), -3.73 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 149.54, 147.99, 137.83, 132.45, 132.38, 128.71, 128.63, 126.81, 126.12, 125.06, 123.01, 122.06, 121.18, 32.00, 31.81, 14.91, 14.55.

HRMS: *m/z* calc. for C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>Br<sup>+</sup> 500.1953, found 500.1957.

**2,7-di-tert-butyl-4-(pyren-1-yl)-9-(4-pyridyl)trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**17<sub>f</sub>**)**



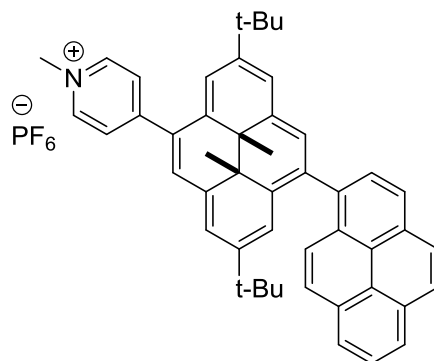
4-bromo-2,7-di-tert-butyl-9-(1-pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene **16<sub>f</sub>** (50 mg, 0.10 mmol) and pyrene-1-boronic acid (50 mg, 0.20 mmol) were dissolved in degassed and freshly distilled THF (6 mL). A solution of sodium carbonate (0.042 g, 0.4 mmol) in water (2mL) and tetrakis-triphenylphosphine-palladium (17 mg, 0.015 mmol) were then introduced under an inert atmosphere. The mixture was refluxed for 48 h. The suspension was then cooled down to room temperature and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The solid residue was washed with water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20 mL). The organic phases were collected and combined, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. After having eluted the first fraction which was the unreacted DHP derivatives, the polarity of the eluent was gradually increased up to cyclohexane:ethyl acetate 50:50 (vol:vol) allowing to afford 40 mg (yield 80%) of **17<sub>f</sub>** as a dark green solid. Two conformational isomers distinguished by <sup>1</sup>H NMR were obtained with a ratio 50: 50.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 8.84 (d, J = 6.3 Hz, 4H), 8.64 (s, 2H), 8.57 (s, 2H), 8.56 – 8.49 (m, 4H), 8.46 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 8.32 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 8.29 – 8.25 (m, 2H), 8.22 – 8.04 (m, 10H), 7.99 – 7.88 (m, 4H), 7.86 – 7.82 (m, 4H), 7.82 – 7.77 (m, 2H), 7.72 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 1.56 (s, 18H), 1.35 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), -3.45 (s, 6H), -3.58 (s, 3H), -3.61 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ/ppm: 150.41, 136.39, 131.94, 126.87, 124.79, 123.19, 122.95, 121.78, 121.24, 121.18, 121.01, 119.98, 32.08, 32.00, 14.99, 14.57.

MS (ESI<sup>+</sup>): m/z 622.4 [M+H]<sup>+</sup>.

**2,7-di-tert-butyl-4-(pyren-1-yl)-9-(N-methylpyridin-4-yl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene hexafluorophosphate ( $\mathbf{18_f(PF_6)}$ )**



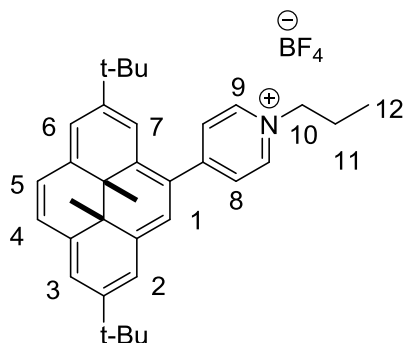
To a degassed solution of  $\mathbf{17_f}$  (115 mg, 0.185 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), methyl iodide (11.5  $\mu\text{L}$ , 0.185 mmol) was added. The resulting mixture was stirred and refluxed, under an inert atmosphere for 2 hours. The red solution was cooled down to room temperature. It was concentrated under reduced pressure to one fourth of the initial volume. Pentane was then added and  $\mathbf{18_f(Br)_2}$  precipitated. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated  $\text{KPF}_6$  solution,  $\mathbf{18_f(PF_6)}$  precipitated as a red powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum (87 mg, yield 60%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ / ppm: 8.85 (s, 4H), 8.81 (m, 7H), 8.74 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.54 (s, 4H), 8.50 – 7.90 (m, 26H), 7.73 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H), 7.61 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 4.46 (s, 5H), 1.70 (s, 16H), 1.43 (s, 6H), 1.37 (s, 10H), -3.33 (s, 2H), -3.35 (s, 3H), -3.45 (s, 3H), -3.52 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm: 137.32, 131.92, 130.12, 128.69, 127.82, 127.41, 127.25, 126.90, 126.45, 126.19, 125.67, 125.42, 125.27, 125.08, 124.89, 124.42, 123.62, 123.34, 122.09, 119.29, 57.92, 31.85 – 31.69, 18.72.

MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  636.4 [ $\text{M-PF}_6$ ]<sup>+</sup>.

**2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4-propyl)pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate ( $\mathbf{19_f(BF_4)}$ )**



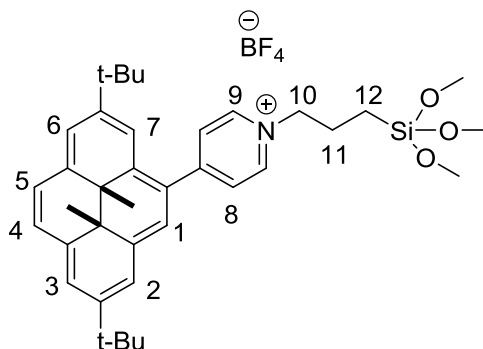
40 mg of  $\mathbf{5_f}$  (0.095 mmol) were dissolved in 20 mL of degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 1.5 mL of I(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (15.3 mmol) were then added and the solution was refluxed for two hours under inert atmosphere. After cooling the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was then dissolved in 2 mL of methanol. It was reprecipitated by addition of 40 mL of pentane. The precipitate (iodide salt) was filtered off, washed with diethyl ether. The product was then subjected to an anion exchange procedure using an ion-exchange resin loaded with BF<sub>4</sub><sup>-</sup> to afford to  $\mathbf{19_f^+}$ , BF<sub>4</sub><sup>-</sup> isolated as a red powder (39 mg, yield 75%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ /ppm: 8.80 (s, 1H, 7), 8.79 (d, J = 5.2 Hz, 2H, 9), 8.77 (d, J = 3.1 Hz, 2H, 3; 2), 8.75 (s, 1H, 6), 8.66 (d, J = 7.9 Hz, 1H, 4), 8.64 (s, 1H, 5), 8.62 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 1), 8.47 (d, J = 6.7 Hz, 2H, 8), 4.58 (t, J = 7.4 Hz, 2H, 10), 2.18 – 2.16 (m, 2H, 11), 1.70 (s, 9H, t-Bu), 1.66 (s, 9H, t-Bu), 1.10 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 12), -3.84 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), -3.89 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ /ppm: 150.07, 148.38, 144.56, 139.88, 138.07, 137.13, 134.63, 130.40, 128.16, 126.00, 125.07, 124.63, 124.14, 123.01, 118.97, 63.32, 37.16, 36.78, 32.04, 31.87, 31.44, 30.32, 25.40, 15.46, 15.02, 10.81.

HRMS: m/z calc. for [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 464.3317, found: 464.3321.

**2,7-di-tert-butyl-4-(N-(4-propyl)pyridyl)-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene hexafluorophosphate (20<sub>f</sub>(BF<sub>4</sub>))**



40 mg of **5<sub>f</sub>** (0.095 mmol) were dissolved in 9 mL of degassed acetonitrile. 0.5 mL of I(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.3 mmol) was then rapidly added and the solution was refluxed for two hours under inert atmosphere. Upon cooling the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was then dissolved in 2 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and reprecipitated by addition of 40 ml of pentane. The product was then subjected to an anion exchange procedure using an ion-exchange resin (AmberliteIRA-93) loaded with HBF<sub>4</sub> to afford the targeted pyridinium salt, isolated as a red powder (32 mg, yield 50%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm: 9.28 (d, J = 6.5 Hz, 2H, 9), 8.75 (d, J = 9.5 Hz, 2H, 7; 2), 8.70 (d, J = 4.5 Hz, 2H, 3; 6), 8.60 (q, J = 7.9 Hz, 2H, 4; 5), 8.58 (s, 1H, 1), 8.49 (d, J = 6.3 Hz, 2H, 8), 4.95 (t, J = 3.7 Hz, 2H, 10), 3.63 (s, 9H, 3 -OCH<sub>3</sub>), 2.32 (dd, J = 15.3, 7.6 Hz, 2H, 11), 1.71 (s, 9H, t-Bu), 1.67 (s, 9H, t-Bu), 0.86 (m, 2H, 12), -3.79 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), -3.85 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ ppm: 150.85, 149.79, 146.59, 146.44, 137.51, 136.99, 136.32, 133.05, 131.67, 126.14, 124.12, 123.45, 121.72, 121.50, 121.35, 119.29, 36.32, 36.13, 32.06, 31.95, 30.26, 29.78, 27.07, 14.95, 14.54.

HRMS: m/z calc. for [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 584.3560, found: 584.3558.

### 13. References

- 1 N. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 2697.
- 2 D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1107.
- 3 K. Ayub, R. Li, C. Bohne, R. Vaughan Williams and R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4040.
- 4 C. Simao, M. Mas-Torrent, J. Casado-Montenegro, F. Odon, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13256.
- 5 L. Korchia, C. Bouilhac, V. Lapinte, C. Travelet, R. Borsali, J.-J. Robin, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 6029.
- 6 M. Tashiro, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3701.

- 7 R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Chen, Y. Wang, S. A. Weerawarna, P. W. Dibble, M. J. Marsella, A. Almutairi & Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2974.
- 8 N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10581.
- 9 D. Roldan, S. Cobo, F. Lafalet, N. Vilà, C. Bochot, C. Bucher, E. Saint-Aman, M. Boggio-Pasqua, M. Garavelli and G. Royal, *Chem. – Eur. J.*, **2015**, 21, 455.
- 10 C. J. Aspleya and J. A. Gareth Williams, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1136.
- 11 O. Johansson, M. Borgstro, R. Lomoth, M. Palmblad, & J. Bergquist, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2908.
- 12 D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5974.
- 13 D. B. Kimball, M. M. Haley, R. H. Mitchell, T. R. Ward, S. Bandyopadhyay, R. V. Williams, J. R. Armantrout, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8798.

### **Résumé:**

Ce travail concerne la préparation et la caractérisation des systèmes moléculaires photocommutables multifonctionnels incorporant l'unité photochrome diméthylidihydropyrène/cyclophanediène (DHP/CPD) et leur mise en œuvre dans des matériaux et dispositifs.

Un dérivé DHP tétrasubstitué par des unités pyridinium, étudié en solution, possède des propriétés exploitables de photocommutation d'absorption, de fluorescence et de communication électronique intramoléculaire. La coordination axiale de certains dérivés de type DHP-pyridyle à une entité métallique porphyrinique améliore les propriétés de photoisomérisation du système photochrome par rapport à celles des ligands libres correspondants. D'autre part, l'association du motif DHP à des complexes métalliques contenant la terpyridine confère au système résultant des propriétés rédox supplémentaires. Parmi les deux familles de complexes élaborés, les systèmes à pont pyridinium reliant le noyau DHP au complexe métallique présentent des propriétés de commutation exploitables pour la conception d'un système quadristable rédox- et photocommutable. Ces systèmes modèles ont été insérés dans une architecture macromoléculaire de type polymère de coordination photocommutable élaboré en solution ou immobilisé sur une surface. Les films assemblés autour du complexe de  $Zn^{2+}$  présentent des propriétés de conductance commutables suivant l'état de l'unité photochrome. Des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des dérivés DHP substitués par un groupement pyridinium- $CH_2$ -pyrène constituent des nouveaux nanomatériaux photo- et thermocommutables. Enfin, un film mince comportant une unité DHP greffée sur ITO, constitue un générateur de  $^1O_2$  à la demande. En présence d'oxygène moléculaire, le dérivé DHP joue le rôle de sensibilisateur de  $^3O_2$  et subit une réaction de photooxygénation. L'espèce photogénérée sous forme de CPDO<sub>2</sub> libère thermiquement  $^1O_2$ .

**Mots clés:** commutateur moléculaire, photochromisme, polymères de coordination, dispositifs électroniques, diméthylidihydropyrène, matériaux commutables, oxygène singulet.

### **Abstract:**

This work deals with the design of molecular multifunctional photoswitchable systems incorporating dimethyldihydropyrène (DHP) photochromic unit and with their implantation and characterization in switchable devices.

We show that a tetra pyridinium-appended DHP derivative displays interesting photoswitchable optical properties, emission and excitation fluorescence and electronic communication. Combining DHP pyridine-substituted ligand with porphyrin complex via axial coordination enhances the photoinduced DHP ring-opening reaction. Additionally, associating photoresponsive DHP unit with electron-responsive transition metal complexes confers additional redox properties to the resulting hybrid system. The DHP core photoisomerization proceeds much more efficiently when the metal complexes and the DHP moiety are connected through pyridinium-bridge vs phenyl bridge. The resulting systems are used for the conception of new multi-addressable photo- and redox- switches. These assemblies are applied for the design of photoswitchable coordination polymers developed in solution or immobilized onto ITO. Photochromic films based on  $Zn^{2+}$  exhibit conductance properties that can be tuned optically and thermally according to the photostate of the photochromic unit. The DHP core associated with a pyrene entity and immobilized onto carbon nanotube electrode via  $\pi$ -stacking acts as a switchable material. Finally, we report the possibility of controlling  $^1O_2$  production by light irradiation or by heating, of an ITO surface functionalized by pyridinium-substituted DHP derivatives. In the presence of dioxygen, this DHP derivative plays the role of an  $O_2$  sensitizer. The photogenerated  $^1O_2$  reacts with the open-ring isomer to afford the corresponding endoperoxyde species which then releases  $^1O_2$  thermally.

**Keywords:** molecular switches, photochromism, dimethyldihydropyrène, coordination polymers, electronic devices, switchable materials, singlet oxygen.