



HAL
open science

Développement de systèmes π -conjugués aux propriétés de fluorescence induite par l'agrégation (AIE).

Maxime Roger

► To cite this version:

Maxime Roger. Développement de systèmes π -conjugués aux propriétés de fluorescence induite par l'agrégation (AIE).. Matériaux. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : 2022UMONS005 . tel-03775516

HAL Id: tel-03775516

<https://theses.hal.science/tel-03775516v1>

Submitted on 12 Sep 2022

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 L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt UMR5253

Développement de systèmes π -conjugués aux propriétés de fluorescence induites par l'agrégation (AIE)

Présentée par Maxime ROGER

Le 23 février 2022

Sous la direction du Pr. Philippe GERBIER et du Pr. Sébastien CLEMENT

Devant le jury composé de

Joëlle RAULT-BERTHELOT, Directrice de Recherche CNRS, Université de Rennes 1

Philippe BLANCHARD, Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers

Didier GIGMES, Directeur de Recherche CNRS, Aix-Marseille Université

Kathleen MOINEAU-CHANE CHING, Directrice de Recherche, Université Paul Sabatier Toulouse III

Sébastien RICHETER, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Membre Invité

Philippe GERBIER, Professeur, Université de Montpellier

Sébastien CLEMENT, Professeur, Université de Montpellier

Directeur de thèse

Co-encadrant



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Liste des abréviations

A

A :	Accepteur
Abs :	Absorbance
ACQ :	Aggregation Caused Quenching / Extinction de l'émission par l'agrégation
Agr :	Agrégé
AIE :	Aggregation Induced Emission / Emission induite par l'agrégation
AEE :	Aggregation Enhanced Emission / Emission exaltée par l'agrégation
AIEn :	Aggregation Induced Emission Luminogen / Luminogène à émission induite par l'agrégation
An :	Anthracène
Asc/Na :	L-ascorbate de sodium
ATR-FTIR :	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform InfraRed

B

bPE-TPS :	1,1-bis(phényléthynyl)-2,3,4,5-tetraphénylsilole
BTD :	benzo[1,2,5]thiadiazole
BT-DPB :	1,4-bis(bithiényl)-2,3-diphénylbuta-1,3-diène
BT-SnBu₃ :	5- <i>n</i> -tributylstannyl-2,2'-bithiophène

C

CARE :	Cycloaddition-retroélectrocyclisation
CES :	Chromatographie d'exclusion stérique/ Size Exclusion Chromatography
CH₃CN :	Acétonitrile
ROP :	Ring opening polymerization / Polymérisation par ouverture de cycle
CT :	Charge transfer / Transfert de charge
CV :	Cyclic voltammetry / Voltammétrie cyclique

D

D :	Donneur
DBA :	Diphénylanthracène
DCM :	Dichlorométhane
DCMC :	4-dicyano-méthylènechromène
DCQM :	Dicyanoquinodiméthane
DFT :	Density functional theory

Liste des abréviations

DLS :	Dynamic Light Scattering / Diffusion dynamique de la lumière
DMF :	N,N-diméthylformamide
DNR :	Désexcitation non radiative
DOSY :	Diffusion ordered spectroscopy
DPA :	Diphénylanthracène
DPB :	Diphénylbuta-1,3-diène
DPS :	Diphénylsilole

E

EDOT :	3,4-éthylènedioxythiophène
EDOT-DPB :	1,4-bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-2,3-diphénylbuta-1,3-diène
EDOT-SnMe₃ :	2,5-n-tributylstannyl-3,4-éthylènedioxythiophène
E_g :	Gap HOMO - LUMO
E_{ox} :	Potentiel d'oxydation
E_{ox onset} :	Potentiel de seuil d'oxydation
E_{red} :	Potentiel de réduction
E_{red onset} :	Potentiel de seuil de réduction
EZI :	E/Z isomerization / Isomérisation E/Z

F

F₄-TCNQ :	2,3,5,6-tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane
-----------------------------	--

H

HAP :	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HNiPr₂ :	Diisopropylamine
HPS :	1,1,2,3,4,5-hexaphénylsilole
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital / Orbitale moléculaire de plus haute énergie
HR-MS :	High resolution mass spectrometry / Spectrométrie de masse haute résolution

I

ICT :	Internal charge transfer / Transfert de charge interne
ISC :	Intersystem crossing / Croisement intersystème

L

LASER :	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation / Amplification de la lumière par émission stimulée de radiation
LED :	Light Emitting Diode / Diode électroluminescentes

Liste des abréviations

LUMO :	Lowest Unoccupied Molecular Orbital/ Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
MALDI :	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
M_n :	Number average molecular weight / Masse molaire moyenne en nombre
M_w :	Weight average molecular weight / Masse molaire moyenne en masse

N

NLO :	Non Linear Optical / Optique non linéaire
NMR :	Nuclear Magnetic Resonance / Résonance magnétique nucléaire

O

OLED :	Organic Light-Emitting Diode / Diode électroluminescente organique
---------------	--

P

PAI :	Photoacoustic imaging / imagerie photoacoustique
PDT :	Photodynamic therapy / Thérapie photodynamique
PLI :	Photoluminescence Intensity / Intensité de photoluminescence
Poly(BT-DPB) :	poly(1,4-bis(bithiénylène)-2,3-diphénylbuta-1,3-diène)
Poly(DPBs) :	Poly(2,3-diphénylbuta-1,3-diène)
Poly(EDOT-DPB) :	Poly(1,4-bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-2,3-diphénylbuta-1,3-diène)
Poly(T-DPB) :	Poly(1,4-dithiophène-2,3-diphénylbuta-1,3-diène)
POx :	Poly(2-oxazoline)
PnPrOx-N₃ :	Poly(2-n-propyl-2-oxazoline) azide ω-fonctionnelisé
PS :	Photosensibilisateur
PTC :	Photothermal conversion / Conversion photo-thermique
PTT :	Photothermal therapy / Thérapie par hyperthermie photoinduite

Q

QM :	Quinoline malononitrile
-------------	-------------------------

R

RACI :	Restriction to access of conical intersection / Restriction de l'accès à l'intersection conique
RADS :	Restriction of access to dark state / Restriction de l'accès aux états non radiatifs
RIR :	Restriction of Intramolecular Rotation / Restriction des rotations intramoléculaires
RIV :	Restriction of Intramolecular Vibration / Restriction des vibrations intramoléculaires

Liste des abréviations

RIM :	Restriction of Intramolecular Movement / Restriction des mouvements intramoléculaires
ROS :	Reactive oxygen species / Espèces oxygénées réactives
RPE :	Résonance paramagnétique électronique
r.t. :	Room temperature / Temperature ambiante
RVC :	Restriction of vibronic coupling / Restriction des couplages vibroniques

S

S_n :	Etat singulet
SCE :	Saturated calomel electrode / Electrode au calomel saturé
Sil :	Silole
Sil-EDOT :	1,1-diméthyle-2,5-bis(3,4-éthylènedioxythiophène)-3,4-diphénylsilole
Sil-BT :	1,1-diméthyle-2,5-bis(bithényle)-3,4-diphénylsilole
Sil-T :	1,1-diméthyle-2,5-dithiényl-3,4-diphénylsilole
Sol :	Solution
SPCR :	Suppression of photochemical reaction / Suppression des réactions photochimiques

T

TCAQ :	Tétracyanoanthraquinone
TCBD :	Tétracyanobutadiène
TCNE :	Tétracyanoéthylène
TCNQ :	7,7,8,8-Tétracyanoquinodiméthane
T_{cp} :	Cloud point temperature / Température de point trouble
TD-DFT :	Time-dependent density functional theory
T-DPB :	1,4-dithiophène-2,3-diphénylbuta-1,3-diène
T_n :	Etat triplet
TPA :	Triphénylamine
TPE :	1,1,2,2-tétraphényléthène
TOF :	Time of flight / Temps de vol
TPS :	2,3,4,5-tétraphénylsilole
T-SnBu₃ :	2-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)thiophène

U

UV-Vis :	Ultraviolet-visible
ZnCl₂, TMEDA :	dichloro(N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine)zinc

Symboles

λ :	Longueur d'onde (nm)
ϵ :	Coefficient d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Φ :	Rendement quantique
\mathfrak{D} :	Dispersité

Avant-propos

La luminescence correspond à une émission de lumière, c'est un phénomène assez rare dans la nature qui a été observé depuis plusieurs siècles et qui s'oppose à l'incandescence par le fait que la lumière produite paraît froide alors que celle produite par une flamme ou un filament d'ampoule électrique paraît chaude. Les progrès réalisés dans la compréhension et l'exploitation de ce phénomène ont permis le développement de nombreuses branches de la Science et l'émergence de nouvelles technologies. C'est le cas, par exemple, de l'optoélectronique avec les diodes électroluminescentes (LED, « Light-Emitting Diode ») et les LASER (« Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation »), mais aussi, dans un domaine bien plus récent, la théranostique, qui combine à la fois le diagnostic des pathologies et leur thérapie. Bien que les causes de la luminescence soient multiples, la production de lumière s'effectue toujours via un phénomène de relaxation radiative depuis un état excité vers son état fondamental. Ce mécanisme est loin d'être un cas général et de nombreux processus peuvent l'altérer ou l'éteindre. En particulier dans le domaine de la photoluminescence, la grande majorité des molécules photoactives cessent d'être émissives à l'état solide alors qu'elles présentent une forte émission en solution. Ce phénomène où l'extinction de l'émission est induite par l'agrégation (ACQ, « Aggregation-Caused Quenching ») résulte de l'apparition de certaines interactions intermoléculaires à l'état agrégé permettant la relaxation des molécules par des voies non radiatives. Ce comportement a grandement compromis l'utilisation de ces matériaux moléculaires pour une utilisation dans les dispositifs électroluminescents. C'est avec le développement de molécules dans lesquelles l'émission est préservée à l'état solide que l'électroluminescence organique a pris son essor. Parmi ces molécules, un certain nombre ont même un comportement totalement inverse de celui généralement observé. Leur fluorescence est pratiquement nulle en solution alors qu'elle devient intense à l'état agrégé. Ce phénomène pourtant observé depuis des dizaines d'années n'a été publié qu'à partir de 2001 par B. Z. Tang qui l'a nommé émission induite par l'agrégation (AIE, « Aggregation-Induced Emission »).¹ Depuis et sous l'impulsion de ces premières études, le nombre de recherches autour de ce concept ne cesse de croître (Figure 1).

Ainsi, l'effet AIE a notamment été exploité dans le domaine des nanotechnologies appliquées à la médecine comme l'imagerie, la thérapie photodynamique (PDT, « photodynamic therapy ») ou par la combinaison des deux dans la théranostique, qui exploite généralement un état moléculaire agrégé.² Les molécules aux propriétés AIE permettent, en outre, de contourner l'effet ACQ des luminophores conventionnels dans les dispositifs OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes), les fibres optiques ou encore les concentrateurs solaires.³ Certains d'entre eux sont aussi capables de réagir à des stimuli externes tels que la force, le pH ou la température pouvant être intégrés au sein de capteurs « intelligents ».⁴ Face à la demande croissante de molécules dotées de la propriété AIE, appelées

« **AIEgens** », de nombreuses recherches se sont portées à la fois sur la compréhension du phénomène et sur le développement de nouvelles structures capables d'enrichir la gamme de fluorophores disponibles.⁵ L'objectif de cette thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à développer de nouvelles molécules **AIEgens** qui pourront être exploitées par la suite dans les domaines entre autres de l'optoélectronique ou du biomédical.

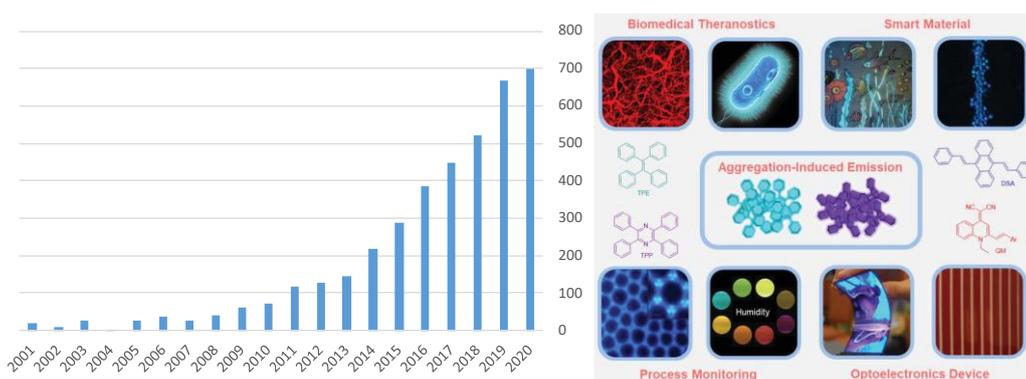


Figure 1. Histogramme représentant le nombre de publication comportant le terme « Aggregation Induced Emission » selon PubMed.gov (octobre 2020) et représentation de quelques structures et domaines d'application des **AIEgens**.⁶

Références

1. J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2001, 1740-1741.
2. F. Hu, S. Xu and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1801350.
3. M. Yu, R. Huang, J. Guo, Z. Zhao and B. Z. Tang, *PhotoniX*, 2020, **1**, 11.
4. J. Zhang, B. He, Y. Hu, P. Alam, H. Zhang, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2008071.
5. J. Mei, N. L. Leung, R. T. Kwok, J. W. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11718-11940.
6. S. Xu, Y. Duan and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1903530.

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU PHENOMENE DE FLUORESCENCE INDUIT PAR L'AGREGATION (AIE).....	15
<hr/>	
I. Phénomène de luminescence.....	15
1. Principes généraux.....	15
2. La photoluminescence.....	15
3. Les spectres d'émission.....	18
4. Introduction aux molécules fluorescentes.....	20
II. Phénomène d'émission induite par l'agrégation (AIE « Aggregation-Induced Emission »).....	21
1. Introduction et historique.....	21
2. Mécanismes d'activation de l'AIE.....	25
a. Activation de l'AIE par la restriction des mouvements de rotation intramoléculaire (RIR) : premières études de cas avec les siloles.....	26
b. Activation de l'AIE par la restriction des mouvements de rotation intramoléculaire (RIR) : extension à d'autres motifs et mise en compétition avec d'autres phénomènes (EZI).....	29
c. Activation de l'AIE par la restriction des vibrations intramoléculaires (RIV).....	34
d. Autres causes d'activation de l'AIE.....	35
e. Empêcher l'effet ACQ.....	36
III. Design moléculaire des AIEgens.....	37
1. Transformer un fluorophore conventionnel en fluorophore AIE.....	37
2. Etendre le rôle du groupement AIEgen.....	41
a. Extension de la conjugaison d'un système π	42
b. Accès à des systèmes donneur-accepteur (D- π -A).....	43
IV. Détourner l'effet AIE.....	46
1. Favoriser le croisement inter-système (ISC).....	46
2. Favoriser la relaxation non radiative (conversion photo-thermale).....	49
V. Plan de thèse.....	51
VI. Références.....	53

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET ETUDES DE NOUVEAUX FLUOROPHORES DERIVES DU 2,3-DIPHENYLBUTADIENE (DPB)	57
--	-----------

I. Introduction	57
1. Synthèse des 1,1,4,4-tétraarylbutadiènes (1,1,4,4-TArB).....	58
2. Synthèse des 1,2,3,4-tétraarylbutadiènes (1,2,3,4-TArB).....	59
3. Synthèse des 1,1,2,3,4,4-hexaarylbutadiènes (HarB)	59
4. Objectifs	60
II. Synthèses, structures et propriétés optiques des siloles incorporant des groupements thiényles	61
1. Synthèse et caractérisation des précurseurs siloles	61
2. Structures moléculaires des précurseurs siloles	64
3. Propriétés optiques des précurseurs siloles	64
4. Calculs DFT des précurseurs siloles	67
III. Synthèse, structures et propriétés optiques des 2,3-diphénylbutadiènes (DPBs) incorporant des groupements thiényles	70
1. Synthèse et caractérisation des DPBs	70
2. Structures moléculaires des DPBs	71
3. Propriétés optiques des DPBs	72
4. Calculs DFT des DPBs	75
5. Etude de l'effet AIE des DPBs	77
IV. Propriétés électrochimiques et d'électropolymérisation	78
1. Etude des monomères DPBs	78
2. Etude des polymères poly(DPBs)	83
V. Conclusion	87
VI. Références	89

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET ETUDES DE STRUCTURES AIEGENS COMPORTANT UN SYSTEME DONNEUR-ACCEPTEUR	93
--	-----------

I. Introduction.....	93
II. Synthèse, caractérisation et propriétés optiques du précurseur TPE-alcyne..	96
1. Synthèse et caractérisation du précurseur TPE-alcyne	96
2. Propriétés optiques du TPE-alcyne	99
a. Spectre d'absorption et d'émission.....	99
b. Etude des propriétés d'émission du TPE-alcyne après agrégation	100
c. Influence du pH sur l'émission du TPE-alcyne	101
3. Etude des propriétés électrochimiques	102
4. Calculs.....	103
III. Synthèse et caractérisation des cycloadduits TPE-TCNE, TPE-TCNQ et TPE-F₄-TCNQ	104
1. Synthèse des TPE-adduits par réaction de CARE [2+2]	104
2. Caractérisation des TPE-adduits	105
IV. Propriétés optiques des TPE-adduits	109
1. Propriétés d'absorption UV-Visible des TPE-adduits	109
2. Propriétés d'émission des TPE-adduits	110
V. Propriétés électrochimiques des TPE-adduits.....	112
VI. Calculs	114
VII. Conclusion.....	117
VIII. Références.....	119

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE MATÉRIAUX THERMOSENSIBLES FLUORESCENTS
PAR COUPLAGE TERMINAL D'UNE POLY(2-OXAZOLINE) AVEC UN AIEGEN 121**

I. Introduction.....	121
1. Les polymères thermosensibles.....	122
2. Introduction aux poly(2-R-2-Oxazoline)s (POx).....	126
3. Objectifs	128
II. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés optiques des AIEgens.....	131
1. Synthèse des dérivés de tétraphényléthylène (TPE-prop) et de la quinoline malononitrile (QM-prop).....	131
2. Caractérisation du TPE-prop et de la QM-prop.....	132
3. Propriétés optiques du TPE-prop et de la QM-prop	135
III. Synthèse et caractérisation de la PnPrOx-N₃ et des PnPrOx-AIEgens	138
1. Synthèse des poly(2-oxazoline)s (POx).....	138
2. Caractéristique du PnPrOx-N ₃	141
3. Synthèse et caractérisation des PnPrOx-AIEgens.....	143
a. Réaction de couplage de la PnPrOx-N ₃ avec les AIEgens par CuAAc.....	143
b. Caractérisations des PnPrOx-AIEgens.....	145
IV. Propriétés des PnPrOx-AIEgens en solution.....	148
1. Température de point trouble (T _{cp}).....	148
2. Influence de la température sur la taille des polymères	150
V. Propriétés photophysiques des PnPrOx-AIEgens.....	151
1. Influence du solvant : effet AIE	151
2. Influence de la température sur les propriétés d'émission	153
VI. Conclusion.....	154
VII. References.....	156

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	161
PARTIE EXPERIMENTALE	169
<hr/>	
I. Materials	169
1. Solvents	169
2. Reagents	169
3. Chromatography	170
II. Methods	170
1. Infrared spectroscopy	170
2. Solution NMR spectroscopy	170
3. Solid-state MAS NMR spectroscopy	171
4. Mass spectrometry	171
5. Size Exclusion Chromatography (SEC)	171
6. UV-Visible absorption spectroscopy	171
7. Photoluminescence spectroscopy	172
8. Electrochemical studies	173
9. X-ray diffraction data	173
10. Dynamic Light Scattering (DLS)	174
11. Electronic Resonance Pramagnetic (EPR)	174
III. Experimental section	174
IV. References	194

Chapitre I : Introduction au phénomène de fluorescence induit par l'agrégation (AIE)

I. Phénomène de luminescence

1. Principes généraux

La luminescence est un phénomène dans lequel de la lumière est produite par un processus de relaxation radiative depuis un état excité vers son état fondamental. Plusieurs causes peuvent conduire à ce phénomène suivant le mode d'excitation qui est impliqué. La qualification de la luminescence dépend généralement du mode d'excitation qui en est à l'origine. Ainsi, la lumière donnera lieu à de la photoluminescence alors que la chaleur donnera lieu à de la thermoluminescence (Tableau 1).

Tableau 1. Types de luminescence et leur mode d'excitation associé.

Luminescence	Mode d'excitation
Thermoluminescence	Thermique
Chimioluminescence	Réaction chimique
Bioluminescence	Processus biologique
Electroluminescence	Electrique
Triboluminescence	Mécanique
Photoluminescence	Photon

La plupart du temps, la luminescence n'est pas un processus altératif quand le mode d'excitation est de type physique (lumière, électricité, pression, ...). Au contraire, lorsqu'il est de type chimique ou biologique, le luminophore perd définitivement sa propriété luminescente après avoir émis de la lumière. Toutefois, même lorsque le mode d'excitation est de type physique, soit théoriquement respectueux de la structure du luminophore, celui-ci gagne généralement en réactivité favorisant ainsi dans certains cas des réactions inter- ou intramoléculaires. La structure du luminophore est alors altérée et la luminescence s'éteint progressivement souvent de manière irréversible.

2. La photoluminescence

La photoluminescence, ou pour être plus précis, la fluorescence d'un composé fut décrite pour la première fois par Sir John Frederick William Herschel (1792-1871) avec le sulfate de quinine en 1845.¹ Sous certaines conditions d'incidence lumineuse, une solution de ce composé exposée à la lumière du soleil montre une vive coloration bleu ciel alors qu'elle est transparente et incolore quand

on l'observe en transmission. Ce phénomène intrigant révélera sa vraie nature bien plus tard grâce aux travaux de nombreux scientifiques, dont ceux de Sir George Gabriel Stokes (1819-1903)² et, plus tard, d'Alexander Jablonski (1898-1980).³ Dans le cas de la photoluminescence, l'excitation du luminophore s'effectue par l'absorption d'un photon d'une longueur d'onde donnée suivie par l'émission d'un photon secondaire d'une longueur d'onde plus grande, donc de plus faible énergie. Ainsi, lors de la découverte de la fluorescence par Herschel, la solution de sulfate de quinine absorbe la lumière issue du domaine de l'ultraviolet émise par le soleil, donc hors du domaine visible, puis émet des photons secondaires autour de 450 nm, correspondant à la couleur bleu ciel.

Depuis les travaux publiés par Jablonski en 1935,³ les différents scénarios pouvant se produire à la suite de l'excitation d'un système après l'absorption d'un photon sont connus et représentés dans la **Figure 2**. Cette dernière montre les différents niveaux d'énergie électronique d'un système ainsi que leurs différents niveaux vibrationnels associés. Parmi eux, on trouve des états singulets dans lesquels le spin total du système vaut zéro (états S_0 , S_1 , S_2) et des états triplets dans lesquels le spin total vaut un (état T_1). Les différentes voies d'évolution énergétique du système sont indiquées par des flèches.

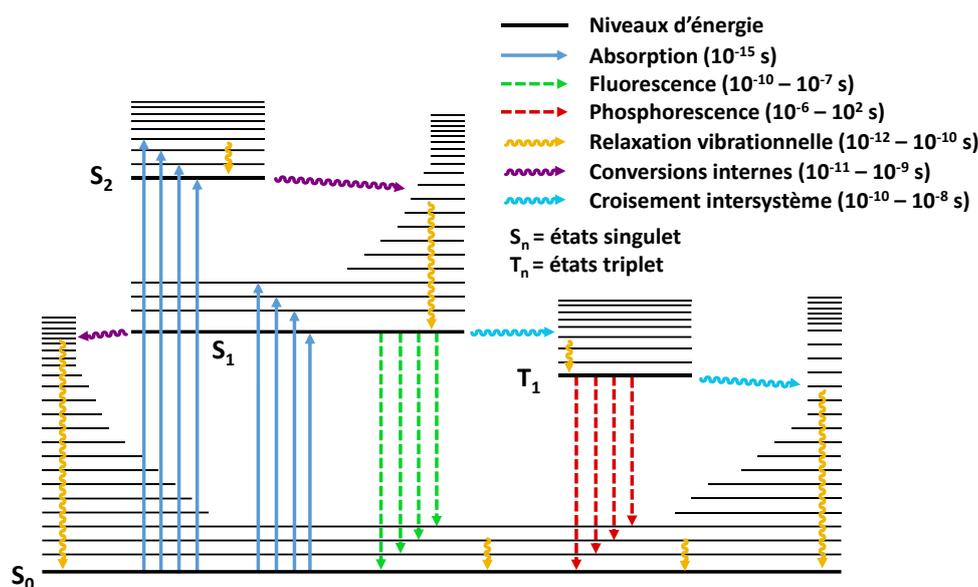


Figure 2. Diagramme énergétique simplifié de Perrin-Jablonski.

Une fois l'énergie absorbée par la molécule (flèches bleues verticales), elle passe de son état fondamental de plus basse énergie (S_0) vers un état excité de plus haute énergie (S_n), entraînant au passage la migration d'un électron de l'état S_0 vers un état S_n . Les règles de sélection impliquent que cette transition électronique se fait sans changement de multiplicité de spin du système. Elle se produit dans un temps très court, de l'ordre de 10^{-15} s, trop court pour que les positions des atomes soient modifiées (principe de Franck-Condon). Dans la majorité des cas, elle est suivie d'un réarrangement par conversion interne (flèches violettes ondulées) et de relaxation vibrationnelle (flèches jaunes

ondulées) des états S_n afin d'atteindre le niveau excité de plus basse énergie S_1 . Ces processus de conversion interne sont également très rapides de l'ordre de 10^{-12} s. C'est généralement à partir de cet état (S_1) que plusieurs voies de désexcitation sont possibles, toutes en compétition les unes par rapport aux autres :

- Les désexcitations radiatives (flèches vertes) :
Il s'agit du phénomène de fluorescence. Elles impliquent les transition $S_1 \rightarrow S_0$ et ont une durée de vie de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} s. De ce fait, les processus de conversion interne qui sont plus rapides sont tous finis quand cette transition a lieu.
- Le croisement intersystème (ISC, « intersysteme crossing ») (flèches bleues ondulées) :
Il correspond aux transitions $S_n \rightarrow T_n$ qui sont non radiatives. Ces transitions sont dites interdites car elles impliquent le changement de multiplicité de spin du système, mais peuvent devenir possibles grâce au couplage spin-orbite favorisé notamment par la présence d'atomes lourds dans la structure. Le retour à l'état fondamental par la transition $T_1 \rightarrow S_0$ peut se faire par voie non radiative à la suite d'un second ISC (flèches bleues ondulées) ou bien par voies de désexcitation radiative (flèches rouges). Cette dernière relaxation possède une durée de vie bien plus longue (10^{-6} - 10^2 s) que la fluorescence en raison du fait qu'elle s'accompagne d'un nouveau changement de multiplicité qui, à priori, correspond à une transition interdite par les règles de sélection. Ce processus correspond à la phosphorescence qui est en général, moins intense que la fluorescence.
- Les désexcitations non radiatives ou vibrationnelles (flèches jaunes ondulées) :
Il s'agit du mode le plus commun de désexcitation d'un système après absorption d'un photon qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur issu des mouvements intramoléculaires. Il s'opère quand il y a un recouvrement entre des niveaux vibrationnels des niveaux S_0 et S_1 . Cela explique notamment pourquoi la rigidité structurale d'une molécule qui implique une minimisation des niveaux vibrationnels et/ou rotationnels est importante pour observer la fluorescence d'une molécule.

Le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 2) s'applique en toute rigueur pour des solutions idéales d'un soluté pur dans lesquelles on considère que les interactions soluté-soluté et soluté-solvant sont nulles ou négligeables. Ceci présuppose donc des solutions diluées. En effet, les molécules à l'état excité peuvent interagir avec des molécules à l'état fondamental pour former des complexes excités, appelés excimères, qui modifient les caractéristiques d'émission à la fois en intensité et en énergie.

Elles peuvent aussi interagir avec des molécules présentes en solution par transfert d'énergie telles que le dioxygène dissout. Ces interactions, si elles se produisent, conduisent à la diminution, voire même à l'extinction de la luminescence (dit quenching) ainsi qu'à la génération d'espèces oxygénées réactives (ROS, « reactive oxygen species »). La formation de ces ROS est particulièrement

recherchée pour effectuer des réactions d'oxydation photochimiques qui sont mises à profit dans les techniques de PDT.⁴

3. Les spectres d'émission

Le phénomène de photoluminescence peut être caractérisé par son spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée. Généralement, le spectre obtenu est indépendant de la longueur d'onde d'excitation : c'est la règle de Kasha. Elle se définit par le fait que quel que soit le niveau excité S_n atteint par la molécule après l'absorption d'un photon, elle se désexcite rapidement par conversion interne jusqu'au niveau S_1 , d'où elle pourra finalement émettre un photon en revenant à l'état S_0 (Figure 2). Toutefois, la règle de Kasha connaît quelques exceptions, par exemple, certaines molécules peuvent également émettre depuis un état où l'excitation a entraîné un transfert de charge intramoléculaire (tel que les systèmes donneur-accepteur) provoquant une émission dite duale. Ces luminophores à émission duale font l'objet d'un grand intérêt ces dernières années.⁵ Une autre conséquence des phénomènes de conversion interne est que l'énergie du photon émis est nécessairement plus faible que celle du photon absorbé. En effet, lors de sa désexcitation radiative, la molécule opère une transition du niveau vibrationnel excité de plus basse énergie vers le niveau vibrationnel fondamental de plus haute énergie, puis rejoint le niveau fondamental en dispersant l'excès d'énergie sous forme de vibrations. Ceci a pour conséquence d'observer un décalage entre les spectres d'absorption et d'émission dont la différence entre les maxima est appelée déplacement de Stokes (Figure 3).

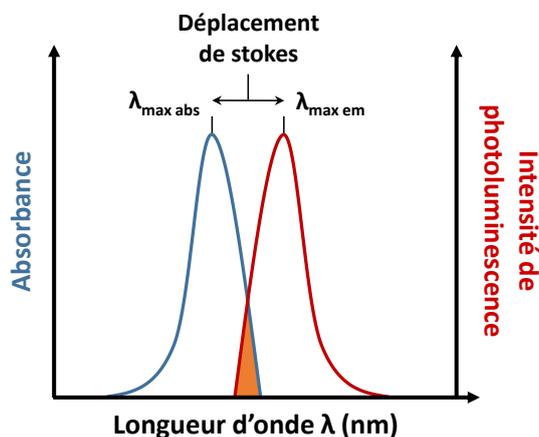


Figure 3. Représentation des spectres d'absorption (courbe bleue) et d'émission (courbe rouge) d'un luminophore.

Lorsque ce déplacement est très faible, une partie des deux spectres se recouvre (Figure 3, partie orange), entraînant un phénomène d'auto-absorption qui conduit à une diminution de l'intensité de luminescence. Du fait de la symétrie entre les phénomènes d'absorption et d'émission, les spectres correspondants apparaissent souvent comme étant l'image l'un de l'autre dans un miroir (« règle du miroir »). C'est le cas du pérylène (Figure 4A) dont on observe l'apparition de structures

dans le spectre appelées couplage vibronique. Comme il a été évoqué précédemment, le principe de Franck-Condon indique que la position des atomes n'est pas modifiée lors de l'absorption d'un photon et de l'excitation qui en résulte en raison de la rapidité du phénomène (10^{-15} s). Le maximum observé vers 430 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow 1^{\text{er}}$ niveau vibrationnel de S_1 (transition notée « 0-1 »), le second pic à 410 nm à la transition $S_0 \rightarrow 2^{\text{ème}}$ niveau vibrationnel de S_1 (transition notée « 0-2 ») et ainsi de suite (Figure 2). La rapidité avec laquelle se produit la désexcitation permet à nouveau d'appliquer le principe de Franck-Condon pour expliquer l'allure du spectre d'émission observé. Ainsi, un premier pic à 440 nm correspondant à la transition $S_1 \rightarrow 1^{\text{er}}$ niveau vibrationnel de S_0 (transition notée « 0-1 »), le second pic à 470 nm à la transition $S_1 \rightarrow 2^{\text{ème}}$ niveau vibrationnel de S_0 (transition notée « 0-2 ») et ainsi de suite. De tels couplages vibroniques ne sont rencontrés qu'avec des molécules possédant un squelette carboné très rigide comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans lesquels les modes vibrationnels sont assez restreints. Dans la majorité des fluorophores, le squelette carboné est plus flexible, on observe alors des pics plus larges et peu ou pas structurés.

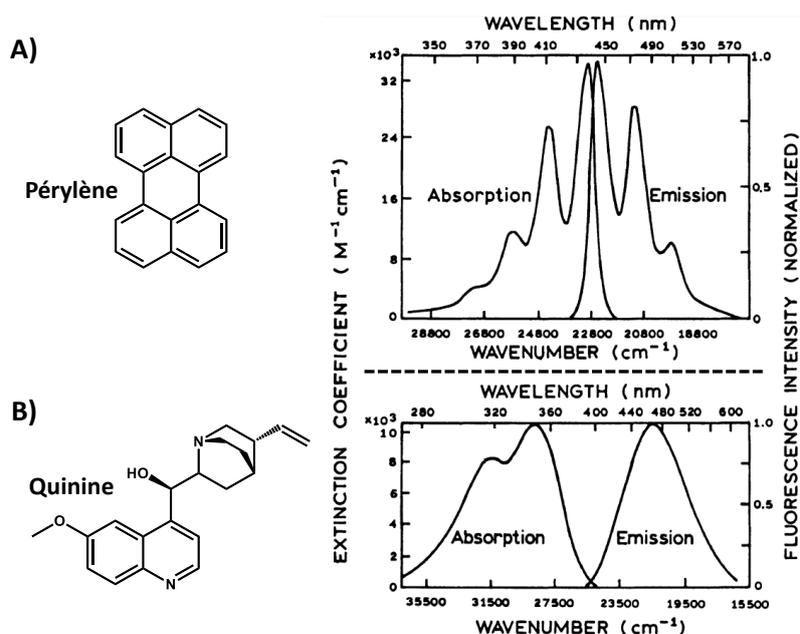


Figure 4. Spectres d'absorption et d'émission A) du pérylène et B) du sulfate de quinine (reproduit de la réf⁶).

Dans les systèmes moléculaires plus complexes que le pérylène où plusieurs chromophores peuvent coexister, la règle du miroir est rarement respectée. Ainsi, les spectres du sulfate de quinine (Figure 4B) présentent deux maxima en absorption, mais un seul maximum en émission. Le pic d'absorbance à 335 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ alors que le pic à 310 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ qui est plus haute en énergie. Par contre, l'émission ne résultant que de la transition $S_1 \rightarrow S_0$, un seul pic est observé à 450 nm. Malgré cela, on peut tout de même remarquer une certaine symétrie entre les spectres d'absorption et d'émission.

L'inverse peut parfois aussi se produire dans les cas où la vitesse de relaxation de la molécule devient du même ordre de grandeur que celle des mouvements moléculaires. Dans ce cas, si le principe de Franck-Condon est toujours respecté lors de l'excitation, il ne l'est plus lors de la relaxation car les positions des atomes ont changé. C'est le cas du 1,4-diphénylbenzène dont le spectre d'absorption présente un seul maximum vers 280 nm correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ alors que le spectre d'émission fait apparaître des structures faisant penser à des couplages vibroniques (Figure 5A). Cela indique que la structure du 1,4-diphénylbenzène est plus rigide à l'état excité qu'à l'état fondamental en raison d'une meilleure planéité des noyaux aromatiques (Figure 5B). Il faut toutefois noter que c'est plus souvent la situation inverse qui est rencontrée, le spectre d'émission étant moins structuré que le spectre d'absorption. Il n'en demeure pas moins que ce comportement a été observé au cours de mon travail de thèse.

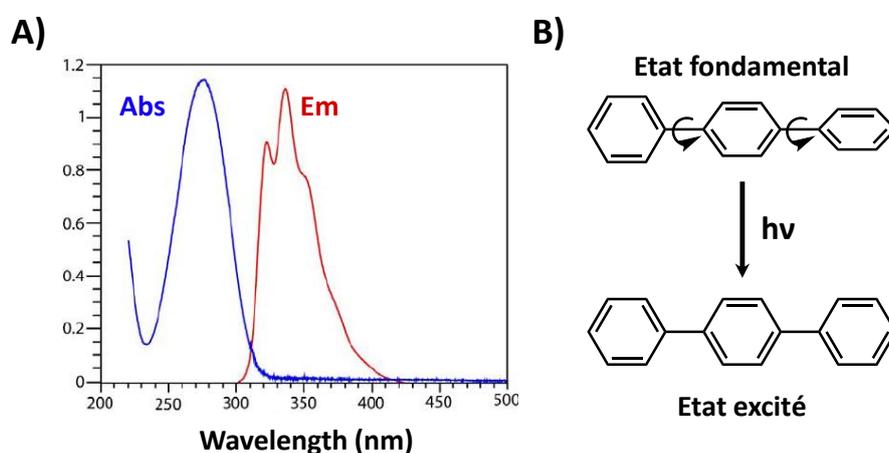


Figure 5. A) Spectres d'absorption UV-Visible en bleu et d'émission en rouge du 1,4-diphénylbenzène en solution dans le cyclohexane et B) Structures supposées du 1,4-diphénylbenzène à l'état fondamental et à l'état excité, la structure plus plane à l'état excité explique l'apparition de couplages vibroniques dans le spectre d'émission.

4. Introduction aux molécules fluorescentes

Dans l'immense majorité des cas, le phénomène de fluorescence pour une molécule organique, nécessite la présence d'un système π -conjugué au sein de sa structure. Cela provient du fait que les transitions π - π^* ont généralement des coefficients d'absorption élevés et possèdent une très bonne capacité à conduire à des désexcitations radiatives si la structure moléculaire le permet. En effet, la relaxation depuis S_1 vers S_0 peut également s'opérer via des processus vibrationnels non radiatifs (Figure 2). C'est pour cela qu'un grand nombre de molécules fluorescentes possèdent un squelette polycyclique π -conjugué rigide qui minimise les modes vibrationnels (Figure 6). En général, ces molécules sont émissives en solution diluée mais une forte perte d'intensité peut apparaître avec l'augmentation de la concentration (formation d'excimères) pouvant aller jusqu'à une extinction totale à l'état solide. Cette extinction peut également être observée lorsque les fluorophores se trouvent

sous forme de nanoparticules ou d'agrégats en suspension dans un liquide, on parle alors d'extinction induite par l'agrégation (ACQ, « Agregation-Caused Quenching »).⁷

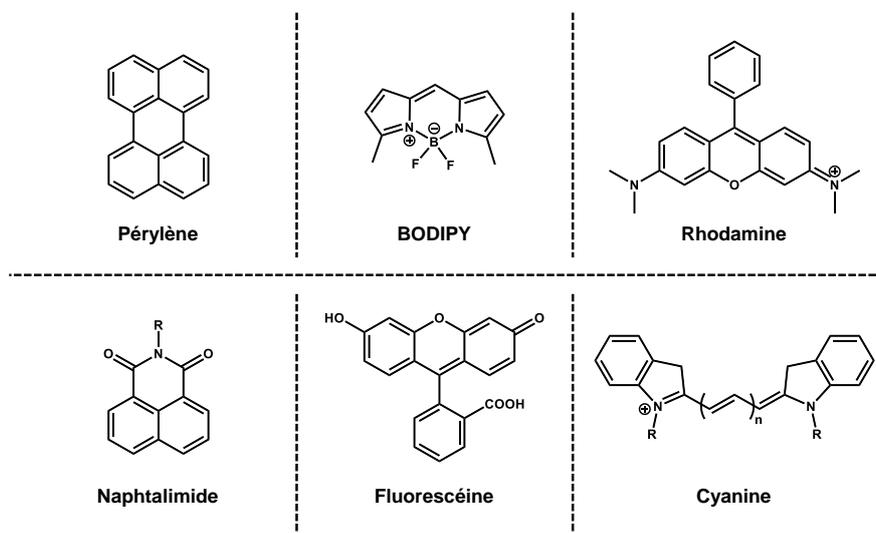


Figure 6. Représentation de quelques structures de fluorophores organiques avec des squelettes polycycliques π -conjugués.

Ce phénomène est une conséquence néfaste d'un squelette moléculaire plan et rigide alors que pourtant, il paraît être bénéfique pour observer la fluorescence. A l'état agrégé, du fait de leur géométrie, ces molécules vont pouvoir facilement s'empiler favorisant ainsi des recouvrements intermoléculaires entre leurs systèmes π (π -stacking). Ces recouvrements favorisent la formation d'excimères non émissifs au détriment des processus de relaxation radiatifs. L'effet ACQ a donc longtemps limité l'exploitation de ces fluorophores sous une forme solide, de film, de cristaux ou de nanoparticules. A titre d'exemple, l'effet ACQ est un problème majeur dans le choix de fluorophores pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques efficaces comme les OLEDs dans lesquels ils se trouvent sous la forme de films minces.⁸ De plus en plus de fluorophores échappent à cette règle et le développement récent de ces technologies en est la preuve où ils présentent en effet une émission importante à l'état agrégé. Dans ce cas, on parle alors du phénomène d'émission induite par l'agrégation ou AIE (« Aggregation-Induced Emission »).^{9,10}

II. Phénomène d'émission induite par l'agrégation (AIE « Aggregation-Induced Emission »)

1. Introduction et historique

En 2001, Ben Zhong Tang publie ses observations au sujet du comportement d'un dérivé silacyclopentadiène (silole) sur plaque de chromatographie sur couche mince (CCM) : « *During the purification process of the silole compound 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole (1), we noticed an intriguing phenomenon: when a drop of a solution of 1 was placed on a TLC plate, the wet spot could*

hardly be visualised with a UV lamp, but the dried spot (after solvent evaporation) was clearly visible upon UV illumination".¹¹ Ce comportement intrigant semble nouveau, pourtant E.H. Braye, W. Hübel et I. Caplier (1961) mentionnent déjà ce phénomène dans leur partie expérimentale avec un proche parent, le 1,1,2,3,4,5-hexaphénylsilole : « In the solid state it exhibits a strong blue fluorescence in ultraviolet light (emission max. 468 nm). ».¹² De même, dès le début des années 80, le laboratoire dans lequel j'ai effectué ma thèse, a synthétisé des siloles tout d'abord, en tant qu'analogues siliciés du cyclopentadiène pour la complexation de métaux de transition puis plus récemment, pour exploiter leurs propriétés de luminescence à l'état solide. Leur fluorescence à l'état solide sur les plaques CCM permettait alors de repérer les siloles de manière sûre.

Ce n'est pas tant le comportement du silole sur la plaque CCM qui était important, mais une autre propriété : « When a dilute ethanol solution of **1** was excited at 381 nm, almost no photoluminescence (PL) signals were recorded by a spectrofluorometer. (...) In contrast, when large amounts of water were added to its ethanol solutions (the final concentrations being kept unchanged at 10 mM), intense PL spectra were recorded under identical measurement conditions » (Figure 7).

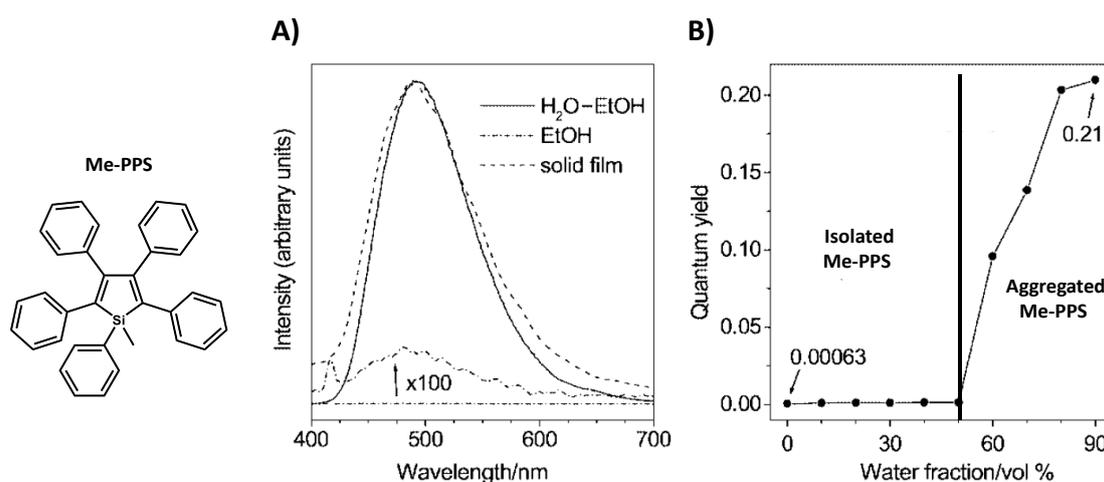


Figure 7. A) Spectre d'émission du silole **Me-PPS** dans un mélange 90 % eau-10% éthanol, éthanol absolu et en film mince ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$ (solutions), 325 nm (film)), B) Evolution du rendement quantique du **Me-PPS** en fonction du % d'eau dans un mélange éthanol-eau (données issues de la réf¹¹).

L'addition d'eau (qui est un mauvais solvant pour le silole) à la solution alcoolique provoque l'apparition d'une intense fluorescence à partir d'une fraction volumique de 50%, alors que le milieu se trouble à peine. La turbidité augmente jusqu'à précipitation du silole pour des fractions volumiques plus importantes en eau. Ce comportement est communément connu sous l'effet « Ouzo »¹³ et correspond à la nucléation des molécules de soluté en nano-objets qui s'agrègent au fur et mesure de l'addition d'eau. En référence à ces phénomènes et en opposition à l'ACQ, B. Z. Tang introduit le terme d'émission induite par l'agrégation (AIE, « Aggregation-Induced Emission ») qui a largement été repris par la suite dans le domaine scientifique.

Le comportement d'un fluorophore ACQ comme le pérylène avec un fluorophore AIE tel que le 1,1,2,3,4,5-hexaphénylsilole (HPS) est très parlant visuellement (Figure 8). Dans les deux cas, les fluorophores se trouvent dans des mélanges THF / eau avec une fraction volumique en eau variant de 0 à 90%. Le pérylène présente une fluorescence bleue jusqu'à 70% en eau, au-delà de cette teneur, le phénomène d'agrégation des molécules entraîne une brusque extinction de celle-ci. Exactement l'inverse est observé avec le 1,1,2,3,4,5-hexaphénylsilole (HPS) : il est non-émissif jusqu'à 70% d'eau puis une intense fluorescence bleu-verte apparaît suite à son agrégation pour des teneurs de 80% et 90% en eau.

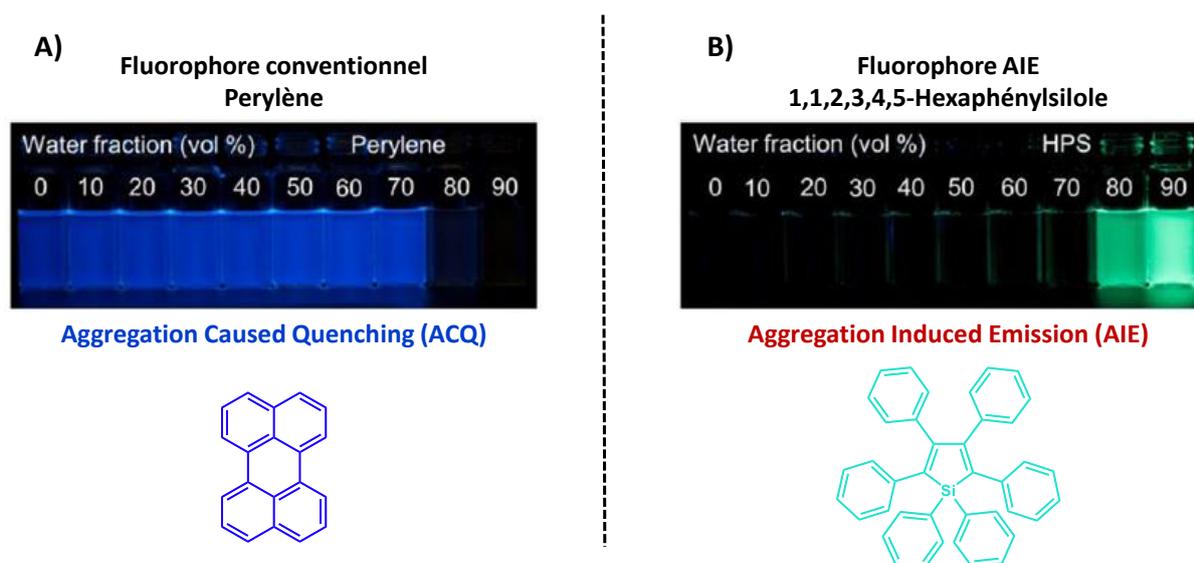


Figure 8. Comparaison de l'évolution de la fluorescence entre un fluorophore « ACQ » comme le pérylène et un fluorophore « AIE » comme le 1,1,2,3,4,5-hexaphénylsilole (HPS) en fonction de leur état en solution (images issues de la réf¹⁰).

Des travaux ultérieurs sur lesquels nous reviendrons, ont montré que c'est la restriction des mouvements intramoléculaires sous l'effet de contraintes environnementales qui est responsable de l'effet AIE (Figure 9).

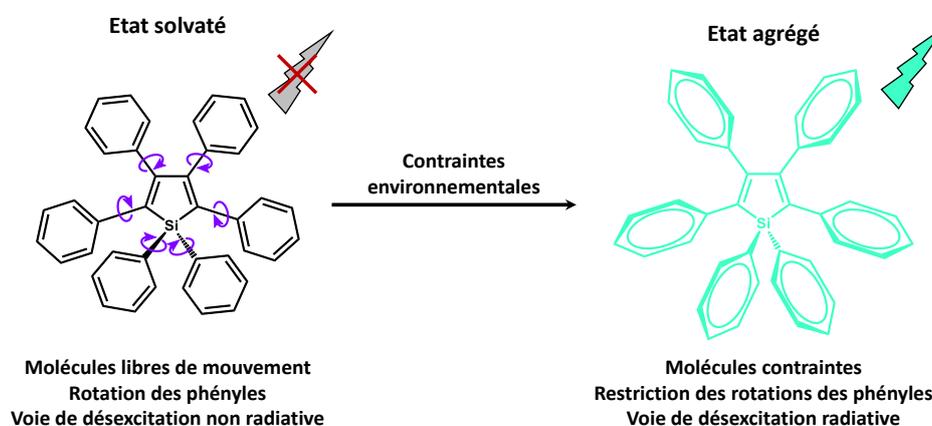


Figure 9. Schéma du processus AIE appliqué à l'HPS.

De nouveaux domaines d'application ont pu alors être envisagés, notamment en milieu biologique où le caractère hydrophobe intrinsèque des fluorophores conventionnels polycycliques conduit généralement au phénomène ACQ. De plus, au fur et à mesure de la découverte (ou à la redécouverte) de nouveaux fluorophores AIE, les propriétés de fluorescence (émission dans le rouge ou le proche IR, sensibilité à des stimuli, ...) ont pu être sélectivement étendues permettant d'élargir leurs domaines d'applications. Quelques éléments clés et applications sont présentés dans la **Figure 10**. Vingt ans après la première publication de B. Z. Tang *et al.*,¹¹ tous les domaines touchant de près ou de loin à la luminescence sont aujourd'hui concernés par l'AIE.



Figure 10. Historique de quelques points clés des AIEgens (adapté à partir de la réf⁹, avec les refs^{11, 14-36}).

Si on revient à la publication de B. Z. Tang *et al.* de 2001,¹¹ il tente surtout d'expliquer pourquoi le silole n'est pas sujet au phénomène ACQ. La disposition hélicoïdale des noyaux aromatiques autour du cœur émissif empêcherait le π -stacking des molécules à l'état agrégé, arrangement qui est préjudiciable à la fluorescence. De plus, sous l'effet de l'empilement moléculaire, les noyaux aromatiques adopteraient une conformation plus plane, donc plus conjuguée qu'en solution, ce qui est connu pour avoir un effet bénéfique sur les propriétés d'émission. Cependant, aucune information

n'est mentionnée à propos du fait qu'il ne soit pas émissif en solution. C'est en 2003 qu'il généralise le phénomène AIE par l'étude d'une série de 2,3,4,5-tétraphénylsiloles portant divers substituants sur l'atome de silicium et introduit une première explication au phénomène AIE.¹⁴ Ce sont les mouvements de rotation des noyaux aromatiques qui seraient responsables de la très faible fluorescence des siloles en solution, à cause de l'activation des voies de désexcitation vibrationnelles non radiatives (DNR). Sous l'effet des contraintes environnementales (agrégation, état solide, viscosité élevée du milieu, ...), les mouvements de rotation intramoléculaires des phényles seraient restreints. Ainsi, les voies de désexcitation radiatives seraient restaurées au détriment des DNR, d'où l'apparition de la fluorescence des siloles. Un nouveau terme s'ajoute alors au vocabulaire de l'AIE : la restriction des rotations intramoléculaires (RIR, « Restricted Intramolecular Rotation »). Pour être plus généraliste un autre allait bientôt suivre : la restriction des mouvements intramoléculaires (RIM, « Resticted Intramolecular Motion »).

2. Mécanismes d'activation de l'AIE

A la suite des deux premières publications de B. Z. Tang en 2001 et 2003 sur l'AIE,^{11, 14} trois grandes lignes semblent déjà se tracer pour définir le type de fluorophore AIE :

1. Un fluorophore AIE doit être au départ un fluorophore. En effet, le cœur silole est déjà un bon fluorophore et par exemple, les 2,5-diphénylsiloles sont déjà fluorescents en solution.
2. Un fluorophore AIE est un fluorophore possédant des groupements latéraux dont les mouvements de rotation en solution activent des voies de désexcitation non radiatives. Cela semble être le cas pour les siloles car l'ajout de deux phényles en positions 3 et 4 les rend pratiquement non émissifs en solution.³⁷ Par contre, cette règle n'est pas universelle. Par exemple, l'ajout de deux phényles en positions 9 et 10 à l'anthracène fait passer le rendement quantique de 60% à pratiquement 100% en solution.³⁸
3. Un fluorophore AIE est un fluorophore possédant des groupements latéraux empêchant aussi un arrangement moléculaire à l'état solide favorables aux interactions de type π - π . Ce principe s'observe avec la quinoline malononitrile (**QM**) où la présence du groupe éthylamine prévient l'établissement de ces interactions à l'état agrégé comparé à son analogue chromène qui possède simplement un atome d'oxygène.³⁹ La **QM** est donc AIE alors que le dérivé chromène est parfaitement ACQ, cette démarche peut aussi impliquer le greffage d'un groupement AIE comme le tétraphényléthène (**TPE**) sur un motif ACQ comme le pyrène.⁴⁰

Le premier point étant un prérequis pour ces molécules, seuls les points 2 et 3 seront développés.

a. Activation de l'AIE par la restriction des mouvements de rotation intramoléculaire (RIR) : premières études de cas avec les siloles

Les siloles sont rapidement devenus l'archétype des molécules AIE en raison des premières descriptions du phénomène sur ces structures. Hormis pour le 1,1-diméthylsilole (**1,1-DMS**) qui dimérise rapidement en solution par une réaction de Diels-Alder,⁴¹ les relations structure-propriétés d'émission des autres siloles ont été étudiés afin de déterminer expérimentalement l'origine de l'effet AIE et sont représentés dans la **Figure 11** et la **Figure 12**.

L'absence de gêne stérique chez le **DM-2,5-DPS** permet à la molécule de présenter une géométrie assez plane. A l'état cristallin, l'angle de torsion mesuré entre les noyaux aromatiques latéraux et le cœur silole ne fait que 14°. De ce fait, le système π est bien conjugué et confère au squelette carboné du **DM-2,5-DPS** une certaine rigidité. Il est à la fois fluorescent en solution dans le THF avec un maximum à 463 nm ($\Phi_f = 29\%$) et à l'état solide.⁴² A contrario, le **DP-2,4-DPS** pour lequel les deux noyaux aromatiques sont vicinaux, possède une fluorescence très faible à la fois en solution dans le THF avec un rendement quantique $\Phi_f = 0,02\%$ ($\lambda_{\max} = 392$ nm) et à l'état agrégé ($\Phi_f = 0.07\%$).⁴² L'analyse de sa structure par diffraction des rayons X montre que les deux noyaux aromatiques présentent un angle de torsion moyen de 45° avec le cœur silole et sont de ce fait peu conjugués avec ce dernier.

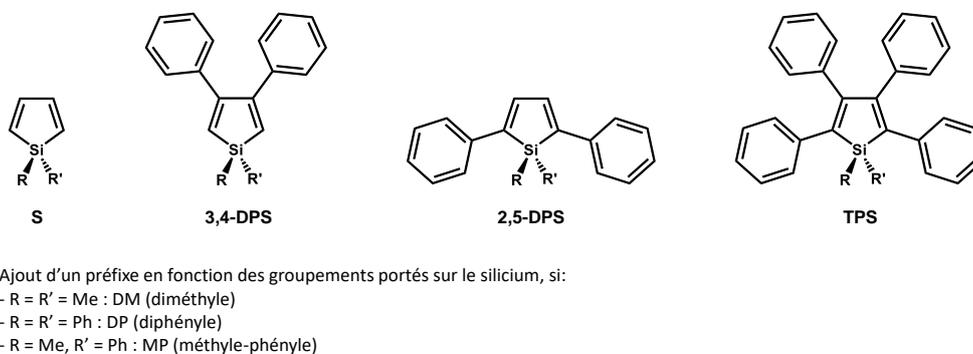


Figure 11. Structures chimiques des siloles et abréviations qui y sont associées (exemple : 1,1-diméthylsilole sera noté **DMS**, le 1,1,3,4-tétraphénylsilole : **DP-3,4-DPS**, etc).

Enfin, tous les 1,2,3,4-tétraphénylsiloles (**TPS**) ont un caractère AIE, les rendements quantiques en solution sont beaucoup plus faibles (**DMTPS** : 0,22%, **MPTPS** : 0,13% et **DPTPS** : 0,30%) que ceux observés à l'état solide (**DMTPS** : 76%, **MPTPS** : 85% et **DPTPS** : 78%).⁴³

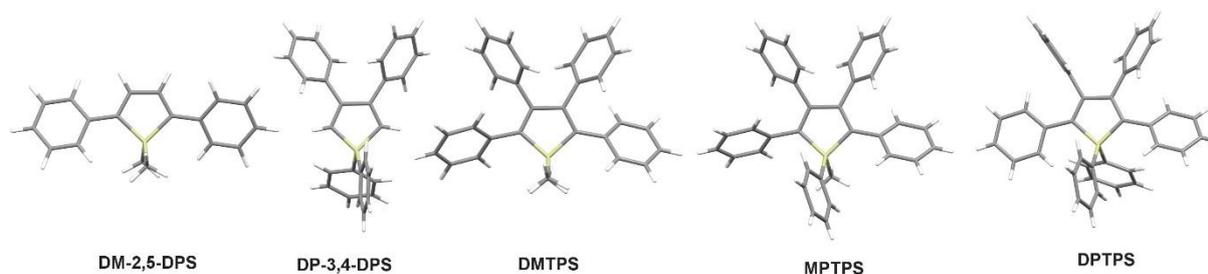


Figure 12. Structure RX de dérivés du silole (issues des réfs ^{14, 42-45}).

Le rôle des groupements phényles en positions 3 et 4 dans l'apparition du phénomène AIE est clairement démontré. En raison de gênes stériques importantes, ils sont obligés d'adopter une conformation très hors du plan du cycle silacyclopentadiénique. Ces derniers sont peu conjugués avec le cœur silole et plus libres de leurs mouvements en solution, ce qui active les voies de désexcitation vibrationnelles non radiatives. En revanche à l'état agrégé, le degré de liberté de la molécule est nettement diminué, les rotations sont alors fortement restreintes (RIR) d'où l'apparition de la fluorescence. Concernant le **DM-3,4-DPS**, l'effet AIE est très peu marqué, la faible extension du système π -conjugué est invoquée pour expliquer sa très faible fluorescence à l'état solide.⁴²

Une autre confirmation du rôle prépondérant des groupements phényles en positions 3 et 4 est donnée avec l'étude de trois dérivés du **DPTPS** : $\text{sil}_{2,4}$, $\text{sil}_{2,5}$ et $\text{sil}_{3,4}$, régioisomères les uns des autres.¹⁷ Ces derniers portent des groupements isopropyles encombrants en vue de restreindre les mouvements des rotateurs phényles en solution (Figure 13).

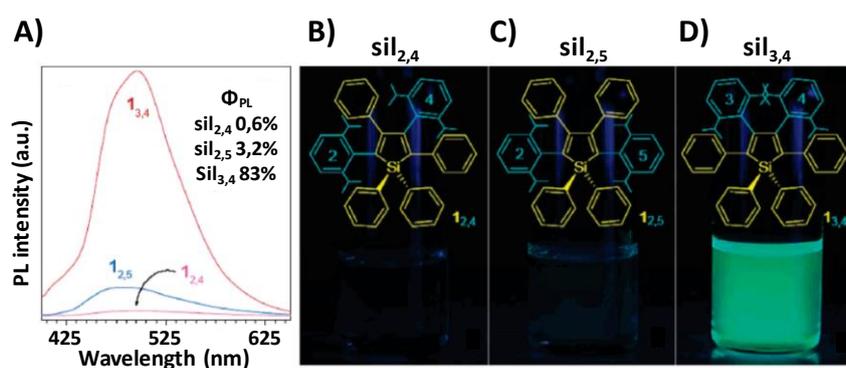


Figure 13. A) Mesure de la fluorescence des siloles $\text{sil}_{2,4}$, $\text{sil}_{2,5}$ et $\text{sil}_{3,4}$ dans l'acétone, B) Structure et images des siloles $\text{sil}_{2,4}$, $\text{sil}_{2,5}$ et $\text{sil}_{3,4}$ en solution sous irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) (données issues de la réf ¹⁷).

Seul le $\text{sil}_{3,4}$ présente une intense fluorescence en solution dans l'acétone ($\Phi_f = 83\%$) qui augmente légèrement à l'état agrégé. A l'opposé, les deux autres régioisomères présentent par contre un comportement AIE analogue de celui observé pour le **DPTPS**, avec notamment une augmentation de l'intensité d'un facteur 80 pour le $\text{sil}_{2,4}$. Il est intéressant de noter que le comportement du $\text{sil}_{3,4}$ rappelle celui du **DM-2,5-DPS** qui n'a pas de groupements phényles en positions 3 et 4. Afin de qualifier

le comportement observé, entre autre avec le **sil_{3,4}**, une nouvelle terminologie est utilisée pour caractériser ces fluorophores, de AIE à AEE pour leurs propriétés d'émission exaltée par l'agrégation (AEE, « Aggregation Enhanced Emission »).

Entre les situations extrêmes que sont un état solvaté et un état agrégé, la restriction des mouvements de rotation des noyaux aromatiques peut également être contrôlée par la viscosité du milieu. La mesure de l'intensité de la fluorescence du **DPTPS** dans des mélanges méthanol-glycérol à teneur croissante en glycérol est présentée dans la **Figure 14**.

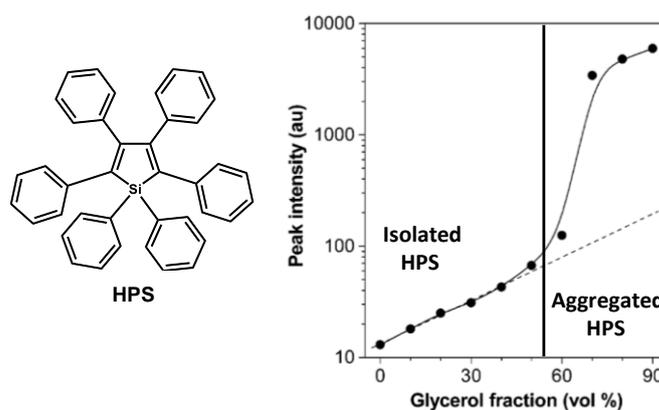


Figure 14. Intensité de la fluorescence du **DPTPS** en fonction de la fraction volumique du glycérol dans un mélange glycérol/méthanol de la solution, ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 407 \text{ nm}$) (données issues de la réf.¹⁴).

Le glycérol est un liquide visqueux dont la viscosité à 25°C est de 934 cp, environ 1720 plus élevée que celle du méthanol (0,544 cp). Une augmentation linéaire de l'intensité du pic d'émission est observée jusqu'à une fraction en glycérol de 50%. A cette valeur, l'intensité de la fluorescence est environ cinq fois plus importante que dans la solution initiale composée uniquement de méthanol. Le glycérol n'est pas un bon solvant pour le **DPTPS**. Cependant, des mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS, « Dynamic Light Scattering ») indiquent qu'à cette proportion, aucune agrégation n'a encore eu lieu. De ce fait, l'augmentation de l'intensité de fluorescence est uniquement liée au ralentissement des mouvements de rotation avec l'augmentation de la viscosité du milieu. C'est à partir de 60% de glycérol que l'on remarque un saut de l'intensité, qui correspond, cette fois-ci, au phénomène AIE causé par l'agrégation des molécules, à l'identique de ce qui est observé avec l'eau. Un comportement similaire à celui de l'augmentation de viscosité s'observe avec la diminution de la température (Figure 15).¹⁴ L'évolution des spectres de fluorescence d'une solution de 1,1-bis(phényléthynyl)-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**bPE-TPS**) dans le 1,4-dioxane en fonction de la température montre une brusque augmentation de l'intensité lumineuse en dessous de 0°C (Figure 15). Cette augmentation correspond à la solidification du solvant ($T_f = 11,8^\circ\text{C}$) mais il faut atteindre des températures notoirement plus basses pour atteindre un plateau.

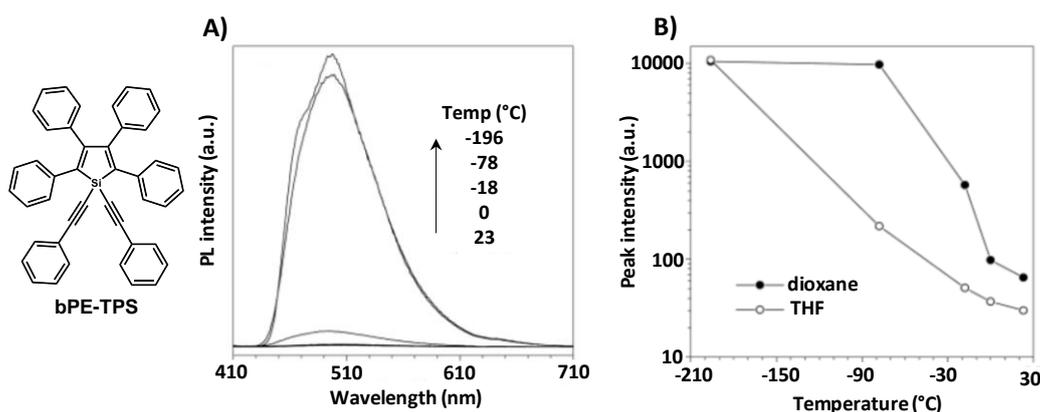


Figure 15. A) Spectres d'émission de **bPE-TPS** en solution dans le 1,4-dioxane en fonction de la température ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 407 \text{ nm}$) et B) évolution de l'intensité du maximum d'émission en fonction de la température (données issues de la réf ¹⁴).

Cet effet, qui repose exclusivement sur des RIR, est également observé lorsque les siloles sont dispersés moléculairement dans une matrice. Par exemple, la co-condensation sol-gel d'un **DMTPS** fonctionnalisé par des fonctions éthoxysilane ($\text{Si}(\text{EtO})_3$, **DMTPS-Sil**) avec un précurseur hybride organique-inorganique polyéthoxylé (**d-UPTES**) donne un matériau transparent. Lorsqu'il est placé sous irradiation à 365 nm, il présente une intense fluorescence et ceci, même à des concentrations où un phénomène ACQ est généralement observé pour les fluorophores conventionnels (Figure 16).⁴⁶

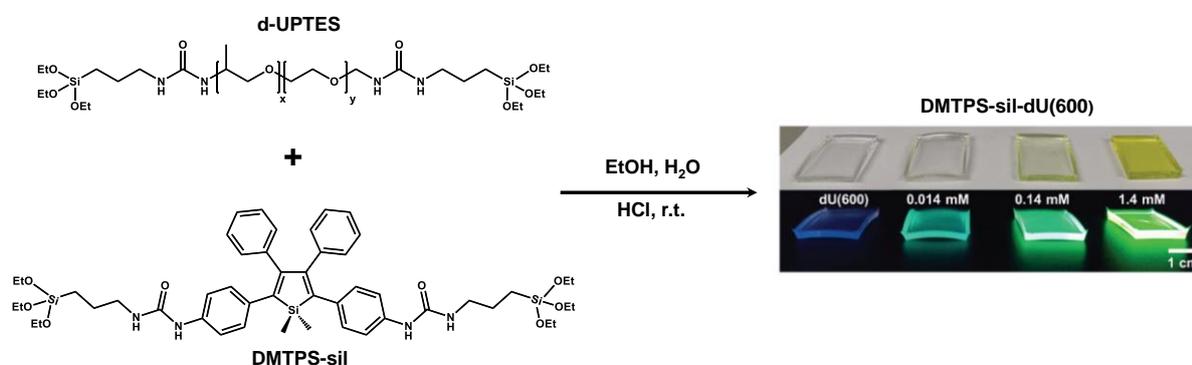


Figure 16. Mise à profit du comportement AIE des **DMTPS** pour la réalisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques hautement émissifs ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (adaptée de la réf⁴⁶).

b. Activation de l'AIE par la restriction des mouvements de rotation intramoléculaire (RIR) : extension à d'autres motifs et mise en compétition avec d'autres phénomènes (EZI)

Les études sur les siloles ont permis de définir les premières caractéristiques des molécules AIE. Il est nécessaire d'avoir un cœur émissif au sein d'une structure non plane afin d'empêcher les interactions π - π à l'état solide qui entraînent des désexcitations non radiatives. Les groupements phényles autour du noyau silacyclopentadiène semblent remplir cette fonction en adoptant une conformation hélicoïdale. Ces mêmes groupes permettent aussi l'activation de voies de désexcitation

non radiatives en agissant comme des rotors en solution supprimant le phénomène de fluorescence, et lorsque ces derniers sont bloqués par l'agrégation (RIR), la fluorescence est restaurée.

Dans cette logique, de nouveaux composés appelés **AIEgens** ont été (re)découverts et développés. Le tétraphényléthène (**TPE**) fait partie de la première génération des **AIEgens** ayant rejoint la famille des siloles en 2006.^{18, 47} Tout comme les **TPS**, il n'est pas émissif en solution mais le devient à l'état agrégé avec une intense fluorescence bleue. A l'instar des **TPS**, les groupements phényles adoptent une disposition hélicoïdale prévenant toute interaction défavorable à l'état solide (**Figure 17A**). De plus, l'origine de l'effet AIE semble également provenir de la restriction des mouvements de rotation des phényles (RIR) comme le montre l'effet de l'augmentation progressive de l'encombrement stérique (**Figure 17B et C**).⁴⁸

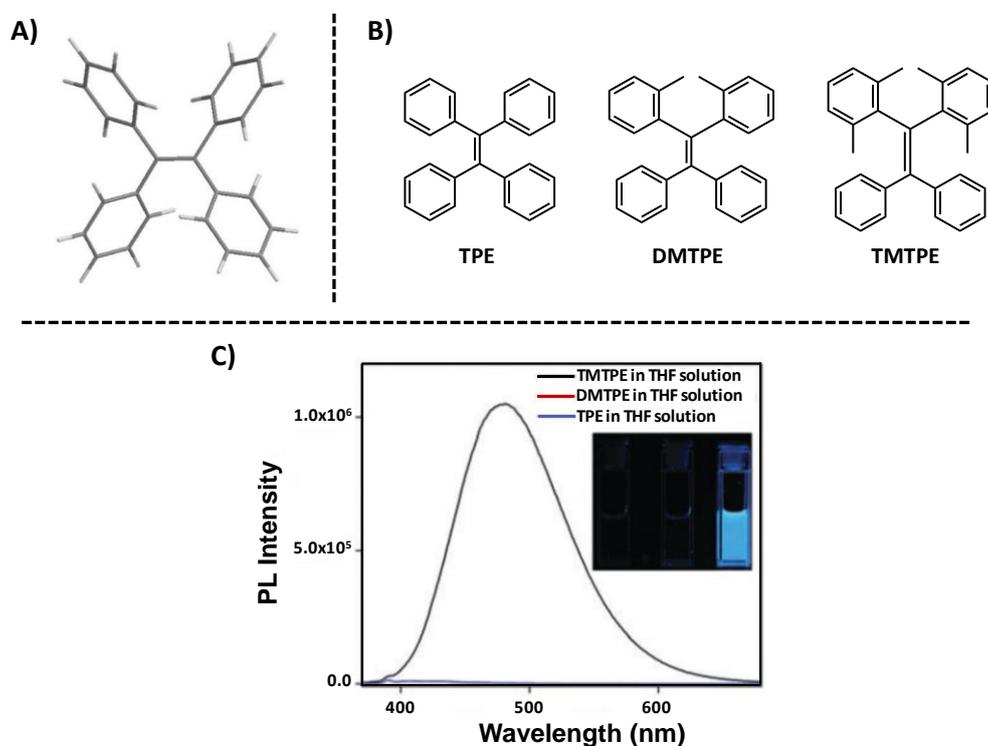


Figure 17. A) Structure du **TPE** montrant l'arrangement hélicoïdal des noyaux aromatiques, B) et C) Structure et spectres de fluorescence du **TPE**, **DMTPE** et **TMTPE** dans le THF ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf⁴⁸).

Dans la réalité, d'autres causes que les RIR peuvent entraîner l'effet AIE. En effet, une réaction photochimique peut également être responsable de la disparition de la fluorescence en solution. A ce titre, il convient de mentionner que le **TPE** est un analogue du stilbène qui est bien connu pour montrer un phénomène de photo-isomérisation *cis/trans* (EZI, « E/Z isomerization »),⁴⁹ suivi parfois d'une cyclisation⁵⁰ et peut donc être sujet aux mêmes types de réactions photoinduites (**Figure 18**).^{51, 52} Ainsi la photo-isomérisation du *trans*-stilbène qui est fluorescent en solution conduit au *cis*-stilbène qui ne l'est pas en raison de la gêne stérique qui apparaît entre les deux noyaux aromatiques. Ceci est

toutefois inapplicable au **TPE** pour lequel cette réaction ne change rien à la structure. Il n'en demeure pas moins que l'énergie du photon incident peut être consommée par ce type de réaction et qu'il serait donc logique que cela soit une cause de désexcitation du **TPE**.

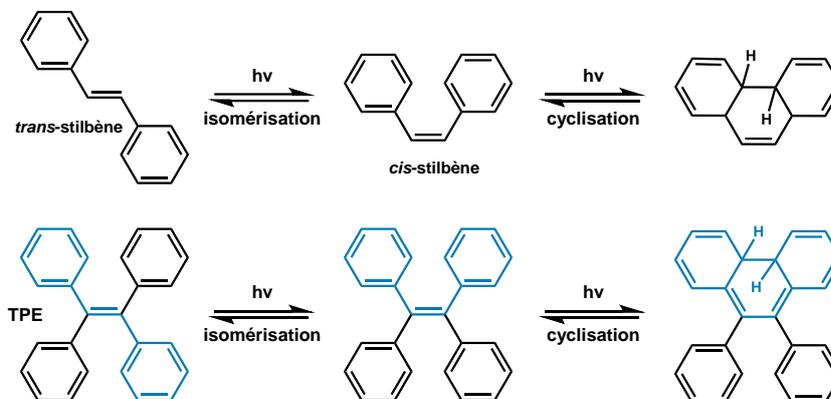


Figure 18. Réactions d'isomérisation et de cyclisation du stilbène et du **TPE**.

Cependant, dans les conditions d'analyse avec un spectrofluorimètre (temps d'analyse, puissance du faisceau), il a été montré que l'absence de fluorescence en solution résultait bien des mouvements des rotors et que l'effet de la photo-isomérisation pouvait être négligé.²⁵ Toutefois, un certain nombre d'expériences réalisées avec des dérivés du **TPE** porteurs de groupements donneur (X = OCH₃) et attracteur d'électrons (Y = F) indiquent que la situation peut être moins tranchée (Figure 19).⁵³

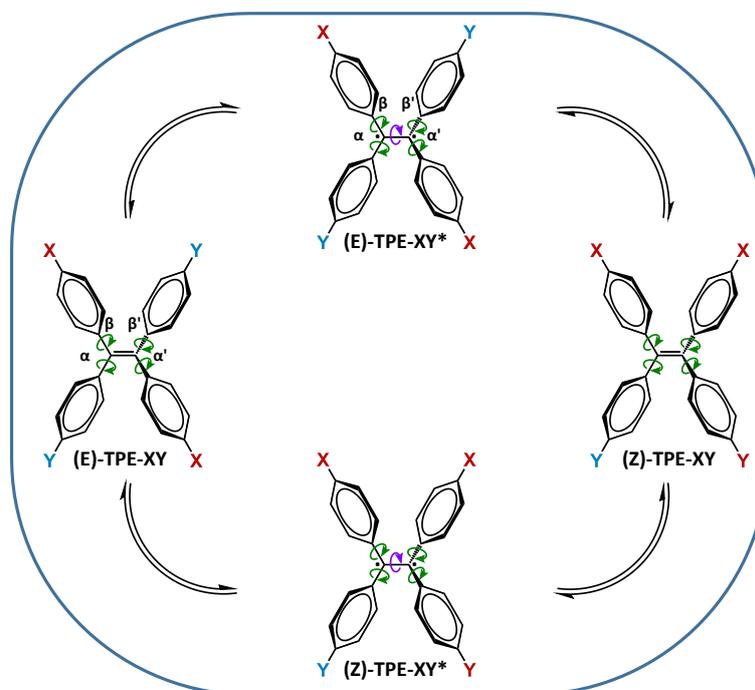


Figure 19. Compétition des processus EZI et RIR dans le comportement AIE de **TPE** fonctionnalisés avec des groupes électroactifs (adapté de la réf⁵³).

Dans certains cas, il a pu être démontré par spectroscopie RMN ^1H que le processus EZI était opérant même dans les conditions de mesure d'un spectre de photoluminescence. Un mélange d'isomères *E* et *Z* était récupéré en fin d'analyse alors qu'il n'y avait qu'un seul isomère initialement avant la mesure. Ainsi l'extinction de la fluorescence en solution peut être expliquée par l'intervention combinée de l'EZI et de la rotation des noyaux aromatiques. Une autre preuve des mécanismes AIE chez certains dérivés du TPE a été apportée par Zhang et *al.* en 2018 avec l'étude de deux dérivés bicycliques (Figure 20, *cis*-TPE et *gem*-TPE) dans lesquels le phénomène EZI est activé par des groupements méthoxy en position *para* du pont éthène.⁵⁴ On remarque que seul le *cis*-TPE est fluorescent en solution alors que le pontage des noyaux aromatiques doit, dans les deux cas, restreindre fortement leurs mouvements de rotation. De ce fait, le phénomène EZI seul peut expliquer l'extinction de la fluorescence en solution.

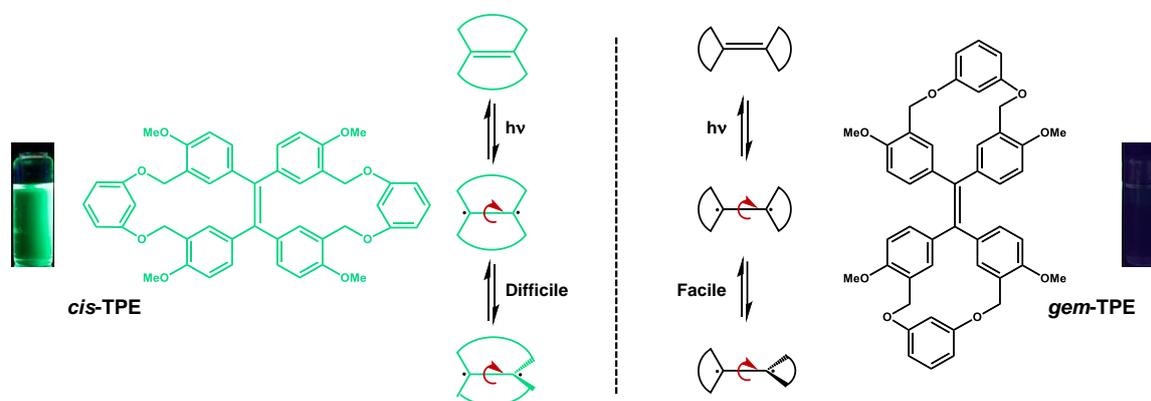


Figure 20. Structure et fluorescence du *cis*-TPE et du *gem*-TPE en solution dans le THF avec le mécanisme de photoisomérisation associé ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf⁵⁴).

Au travers de ces quelques exemples, on pourrait penser qu'il suffit simplement de greffer des groupements phényles judicieusement placés, pouvant tourner librement en solution autour d'un cœur émissif, pour obtenir un comportement AIE (*cf.* siloles). Néanmoins, même si cela est une stratégie régulièrement exploitée, ce n'est pas toujours valable et la modification de l'anthracène en est un parfait contre-exemple (Figure 21).

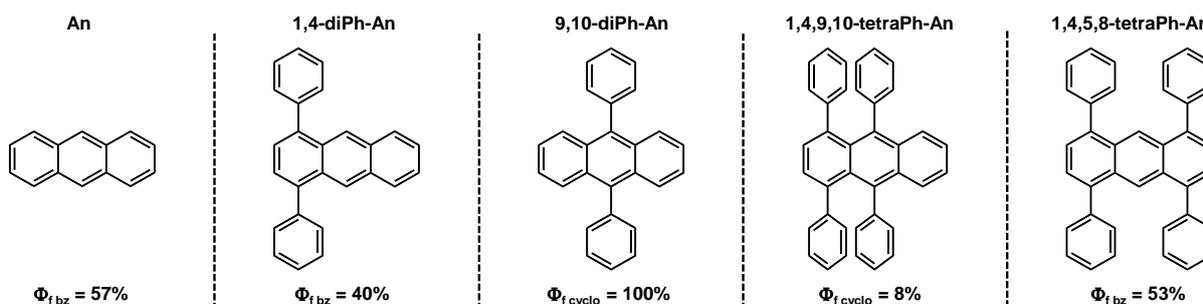


Figure 21. Rendements quantiques de dérivés phényles de l'anthracène (bz : benzène, cyclo : cyclohexane) (données issues de la réf⁵⁵).

L'anthracène possède un rendement quantique en solution dans le cyclohexane de 57%. Le fait de greffer deux noyaux aromatiques en positions 9 et 10 entraîne une augmentation significative du rendement quantique dans les mêmes conditions qui atteint alors près de 100%. En revanche, si ces groupements sont introduits en position 1 et 4, une diminution de 17% ($\Phi_f = 40\%$) est observé. Tout comme avec les siloles, l'effet maximum est observé pour le dérivé tétraphényl en positions 1, 4, 9 et 10 pour lequel le rendement quantique chute à 8% en solution. Le rendement quantique exceptionnel du cœur 9,10-diphénylanthracène (**DPA**) a été mis à profit pour synthétiser de nombreux dérivés très émissifs en solution (Figure 22).^{38, 56} Ces dérivés possèdent des rendements quantiques en solution dans le dichlorométhane proches de celui du **DPA**. D'autre part, ils sont également fluorescents à l'état solide avec toutefois des rendements quantiques plus faibles, le **NPADPA** étant celui qui possède le plus faible de la série : 33% en solution et 20% à l'état solide.

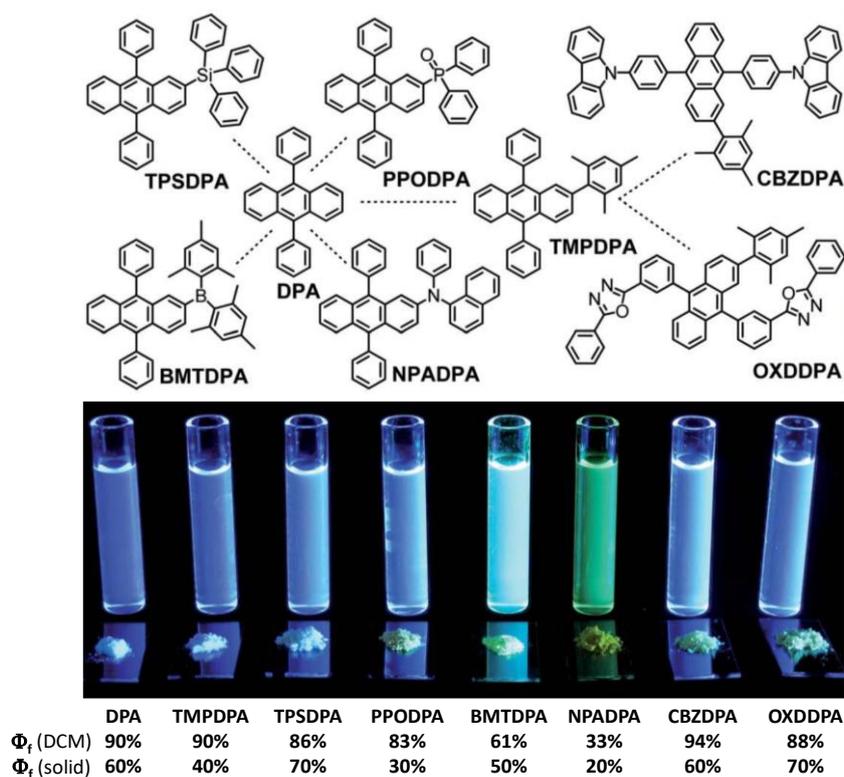


Figure 22. Structure de dérivés du **DPA** ainsi que leur fluorescence en solution dans le dichlorométhane et à l'état solide ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf³⁸).

Ainsi, le mécanisme AIE, c'est-à-dire l'apparition de la fluorescence par l'agrégation, souvent réduit uniquement à la restriction des mouvements n'est pas si trivial. Tout d'abord, les RIR et plus généralement les RIM n'affectent pas systématiquement la fluorescence des molécules de la même manière. L'association conjuguée d'un système luminogène avec un système AIE semble être une stratégie plus fiable pour généraliser ce phénomène.⁵⁷ Ces processus impliquent généralement des

mouvements intramoléculaires de rotation et ainsi par leur restriction, induite avec l'agrégation, les molécules favorisent leur retour à l'état fondamental via l'émission d'un photon. Les interactions intermoléculaires doivent également être limitées, en particulier, les interactions de type π - π qui induisent des transferts d'énergie néfastes à la fluorescence. Enfin, des mouvements plus subtils peuvent également donner naissance à l'effet AIE.

c. Activation de l'AIE par la restriction des vibrations intramoléculaires (RIV)

Dans les AIEgens comme les siloles et les **TPE**, l'apparition du phénomène implique essentiellement la restriction des mouvements de rotation des noyaux aromatiques (RIR). Cependant, les observations sur le 10,10',11,11'-tétrahydro-5,5'-bidibenzo[*a,d*][7]annulénylidène (**THBDBA**),²⁷ puis avec le cyclooctatétrathiophène (**COTh**, Figure 23),⁵⁸ ont mis en évidence que la restriction des mouvements de vibration (RIV, « Restriction Intramolecular Vibration ») peut aussi être à l'origine du processus AIE.

Le **THBDBA** peut être assimilé à un **TPE** rigidifié dont les rotations des phényles ont été bloquées par des pontages en position géminales comme avec le **gem-TPE** et possède par ailleurs, le même comportement en solution (Figure 20).

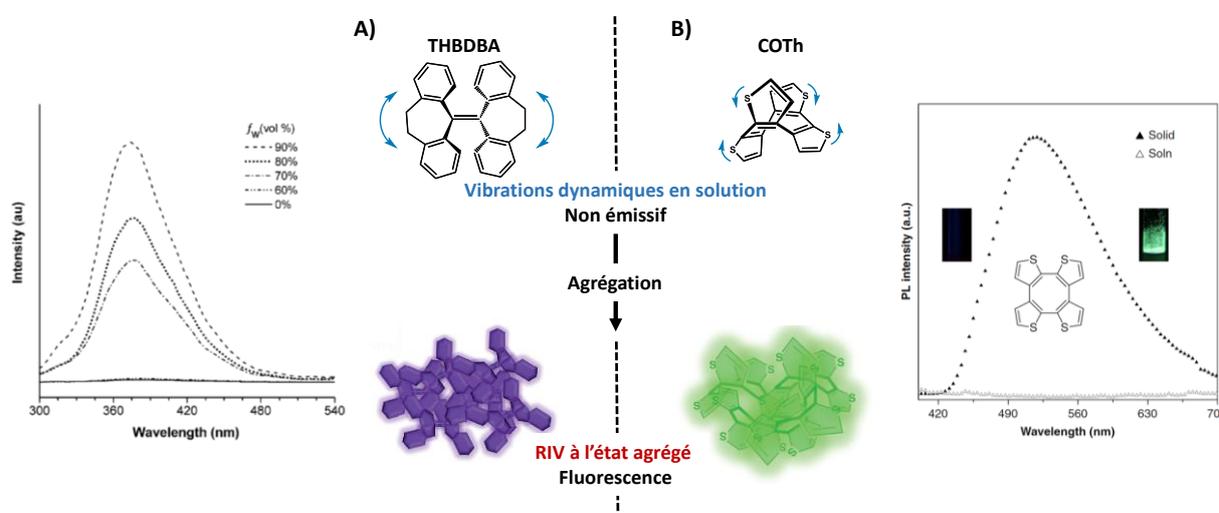


Figure 23. Structure et spectres d'émission A) du **THBDBA**²⁷ (THF/H₂O, $C = 20 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$) et B) du **COTh**⁵⁸ (état solide et en solution dans le THF, $C = 10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) dont l'effet AIE résulte des RIV (images issue de la réf⁵⁹).

Toutefois, contrairement à la conclusion à laquelle Zhang *et al.* sont arrivés à l'issue de leur étude des **cis-** et **gem-TPE**, c'est-à-dire que la fluorescence est éteinte en solutions par l'EZI,⁵⁴ B. Z. Tang attribue ce phénomène à des mouvements de vibration de la molécule. La disqualification du processus EZI par ce dernier est certainement motivée par le fait que sa contribution paraît négligeable chez les **TPE** ne portant pas de groupes attracteurs ou donneurs d'électrons.^{25, 53} C'est avec le **COTh** que l'activation du phénomène AIE par les RIV se confirme.⁵⁸ Il possède un comportement AIE malgré

l'absence totale de rotateur. A l'état fondamental, la molécule est non plane. A la suite de son excitation, elle adopte une configuration plane temporaire avant de retourner à son état fondamental. Cette alternance de conformation permet au **COTh** de se désexciter par voie non radiative.

d. Autres causes d'activation de l'AIE

L'emballlement de la course aux **AIEgens** a permis la mise en évidence d'une grande variété de phénomènes pouvant conduire à l'AIE.⁵⁷ D'une manière générale, c'est toujours la restriction des mouvements intramoléculaires : RIR pour les rotations et des RIV pour les vibrations qui en est le déclencheur. Néanmoins, d'autres mécanismes peuvent également opérer et sont mentionnés sans rentrer dans les détails dans la **Figure 24**.⁵⁷

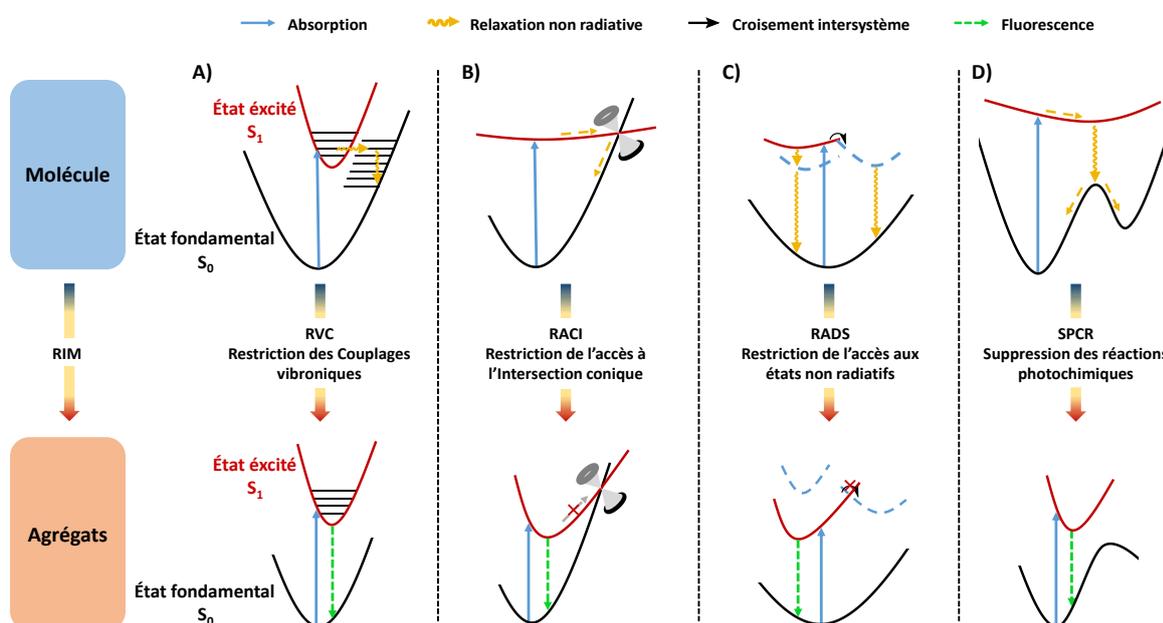


Figure 24. Différents mécanismes pouvant conduire à l'effet AIE par la restriction des mouvements moléculaires (RIM) ainsi que les surfaces d'énergie potentielle pour les voies de désexcitation radiatives et non radiatives à l'état moléculaire ou agrégé qui y sont associées (adaptée de la réf⁵⁷).

- A) Restriction des couplages vibroniques (RVC, « Restriction of Vibronic Coupling ») : dans ces cas, la RIM empêche les couplages vibroniques entre les états S_1 et S_0 qui conduit à la désexcitation non radiative par conversion interne.
- B) Restriction de l'accès à une intersection conique (RACI, « Restriction of Access to Conical Intersection ») : les RIM induisent l'augmentation de l'énergie nécessaire pour atteindre une intersection conique par laquelle le passage de S_1 vers S_0 est suivi d'une relaxation vibrationnelle.
- C) Restriction de l'accès aux états non radiatifs (RADS, « Restriction of Access to Dark State ») : les RIM empêchent le passage d'un état émissif vers un état non-émissif (dark state). Cela peut se produire lorsque les RIM entraînent l'interversion de niveaux énergétiques conduisant, par

exemple, d'une transition π^* - π radiative à une transition n - π^* non radiative ou vice-versa. D'autres phénomènes provoquant le basculement vers un « dark state » peuvent également être bloqués par les RIR comme le transfert d'électrons photo-induit (PET), le transfert de charge intramoléculaire (ICT) ou le croisement intersystème (ISC).^{60, 61}

D) Suppression des réactions photochimiques (SPCR, « Suppression of Photochemical Reaction ») : comme observé avec certains **TPE**, les RIM empêchent les réactions de photoisomérisation (EZI) qui peuvent éteindre la fluorescence.

e. Empêcher l'effet ACQ

Rendre un fluorophore non-émissif en solution peut donc se faire suivant différentes stratégies, mais, si on veut observer l'AIE, il est nécessaire qu'il fluoresce à l'état agrégé. Un arrangement hélicoïdal des noyaux aromatiques, permet dans un certain nombre de cas, d'atteindre ce double objectif, mais d'autres modifications de la structure moléculaire plus subtiles peuvent également avoir le même effet.

Afin d'illustrer ce paragraphe, nous avons choisi de nous limiter à la comparaison des dérivés de la quinoline malononitrile (**QM**) dont nous avons exploité les propriétés, avec ceux du 4-dicyanométhylènechromène (**DCMC**) dont les structures sont très similaires (Figure 25).⁶²

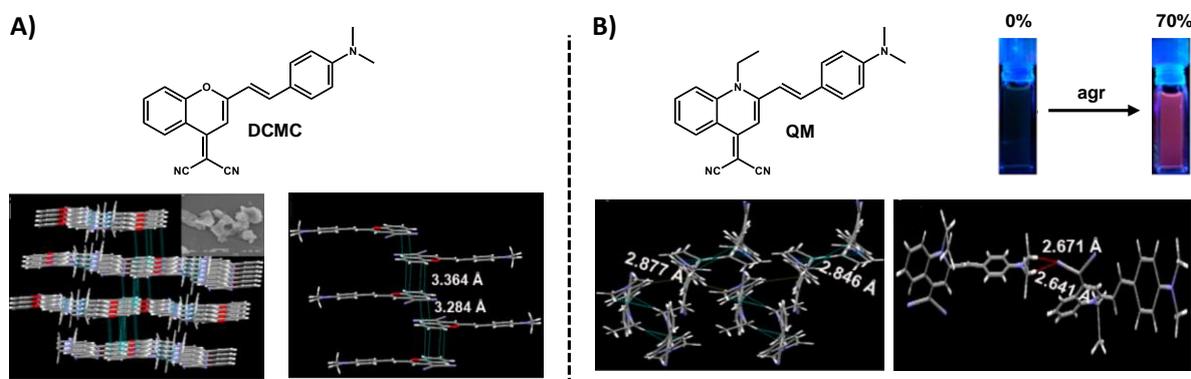


Figure 25. Structures et empilement à l'état cristallin A) du **DCMC** et B) du **QM** ($C = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf⁶²).

Ce sont des fluorophores relativement plans émettant dans le rouge, mais alors que le **DCMC** est ACQ, le **QM** ne l'est pas. La différence de comportement réside dans la substitution de l'atome d'oxygène dans l'hétérocycle par un atome d'azote fonctionnalisé par un groupement éthyle, qui se trouve en dehors du plan de la molécule. Cela a pour conséquence d'augmenter la distance intermoléculaire des molécules de la **QM** à l'état solide et d'éviter un empilement face-à-face (agrégats *J*) observé pour le **DCMC**. On remarque que cette substitution entraîne l'apparition du phénomène AIE pour la **QM** qui est induit par l'augmentation de la flexibilité de la molécule en solution et éloigne les molécules les unes des autres à l'état agrégé.

III. Design moléculaire des AIEgens

Le développement des nouvelles structures AIE est basé sur deux principes majeurs. Le premier utilise principalement la restriction des mouvements intramoléculaires issue de la compréhension initiale du processus AIE. Le second s'intéresse plus particulièrement aux changements de conformations moléculaires impliqués à l'état excité qui créent des nouveaux états énergétiques responsables de désexcitations non radiatives.^{57, 63} L'objectif est donc de bloquer l'accès à ces conformations pour favoriser les voies radiatives. En considérant ces deux principes, trois stratégies basiques sont employées pour développer de nouveaux fluorophores AIE auxquels d'autres modifications peuvent être apportées pour moduler leurs propriétés.

La première stratégie est la fonctionnalisation d'un système π -conjugué par des rotateurs pouvant adopter une conformation hélicoïdale. Ce type de structure se retrouve dans un grand nombre de fluorophores AIE comme les **TPS**, **TPE**, tétraphénylpyrazines (**TPP**),..., et permet non seulement l'extinction de leur fluorescence en solution par activation de voies de désexcitations non radiatives, mais également d'éviter les interactions de type π - π à l'état agrégé.

La seconde stratégie qui s'est révélée être plus généraliste et plus simple à mettre en œuvre, consiste à fonctionnaliser des fluorophores conventionnels avec des dérivés AIE pour leur apporter des propriétés AIE. Dans le paragraphe suivant, nous allons examiner l'ensemble des approches de l'ingénierie moléculaire qui permettent de moduler les propriétés optiques des fluorophores AIE et de les rendre compatibles au cahier des charges imposées par l'application dans laquelle ils seront utilisés.

1. Transformer un fluorophore conventionnel en fluorophore AIE

Dans l'introduction de nombreuses publications, il est courant de lire que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme le pyrène, sont « bien connus » pour être ACQ du fait de leur structure plane qui favorise les interactions π - π défavorables à la fluorescence à l'état solide.^{21, 40, 64} Pourtant, si on réalise une expérience pour mettre en évidence l'effet AIE en ajoutant de l'eau à une solution de pyrène dans le THF jusqu'à la formation d'agrégats, on peut noter une nette augmentation de la fluorescence. Comme on peut le voir dans la **Figure 26**,⁶⁵ le pyrène n'est pas le seul HAP à ne manifestement pas subir d'ACQ, la plupart sont aussi émissifs à l'état solide. Pour rappel, le phénomène AIE observé avec le *trans*-stilbène est due à l'EZI qui est bloquée à l'état solide (effet SPCR, **Figure 24**). Il est également intéressant de mentionner la différence de comportement entre le pyrène et le pérylène qui est montré en exemple de molécule ACQ dans la **Figure 8**. Le rendement quantique de l'émission du pérylène en solution diluée dans le cyclohexane est de 0,94, alors qu'en solution concentrée, il n'est plus que de 0,02 et de 0,31 dans le cristal.⁶⁶ Cet effet est dû à la formation d'excimères peu émissifs en solution concentrée dont la structure électronique diffère de celle

existante dans le cristal.⁶⁵ Il est donc fort probable que l'ACQ qui est observé lors de l'agrégation du pérylène, soit provoquée par la formation d'excimères peu émissifs ayant une structure électronique analogue à celle existante en solution concentrée. Ces observations révèlent encore d'autres subtilités de ces phénomènes photophysiques.

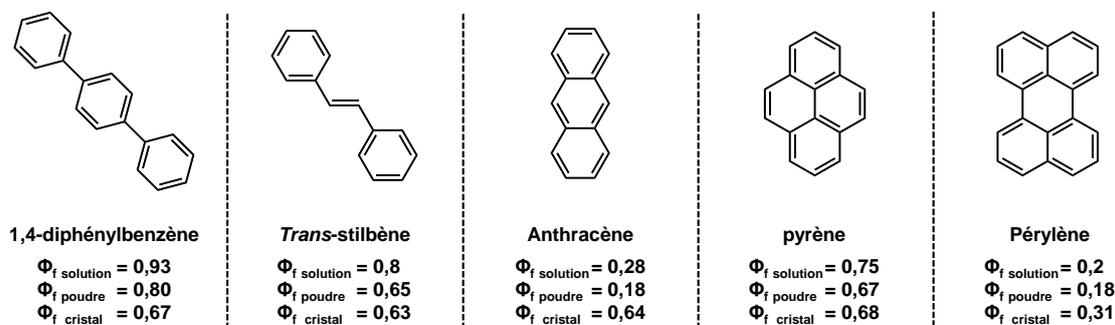


Figure 26. Structure de quelques HAP avec leurs rendements quantiques en solution, à l'état solide et cristallin (en solution dans le cyclohexane, Φ_{solution} des excimères pour le pyrène et le pérylène) (données issues de la réf⁶⁵).

Pour revenir à l'approche consistant à transformer un fluorophore conventionnel en fluorophore AIE, c'est-à-dire, consistant à éteindre la fluorescence en solution et à la restaurer à minima, voire à l'amplifier à l'état agrégé, cette dernière a été décrite pour la première fois en 2010, avec l'association d'un TPE avec le pyrène (Figure 27, Tableau 2).²¹

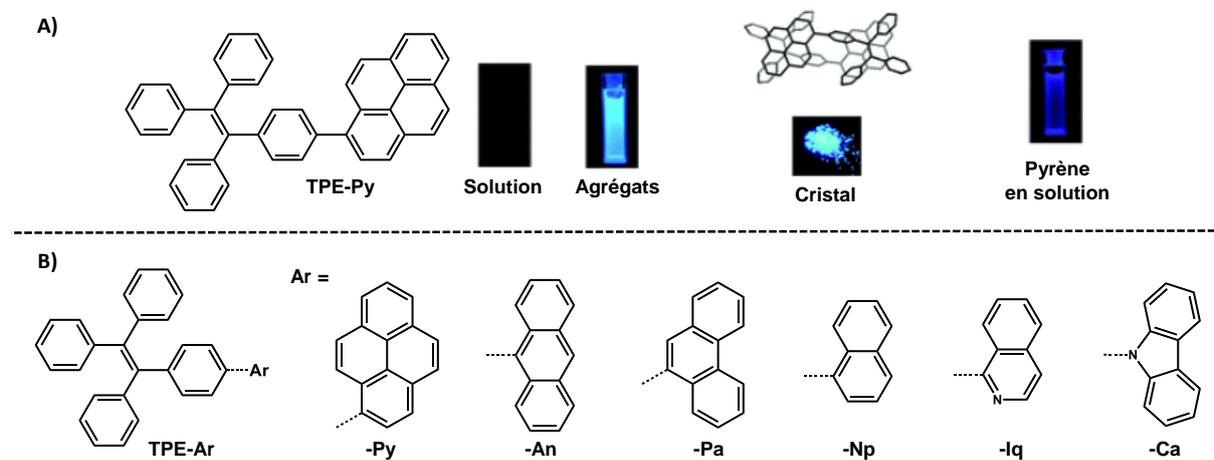


Figure 27. A) Effet du greffage avec le TPE-py en solution, à l'état agrégé et à l'état solide par rapport au pyrène en solution ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) et B) Structures de différents TPE-Ars dans lesquels le TPE est associé à un HAP (Issu de la réf⁴⁰).

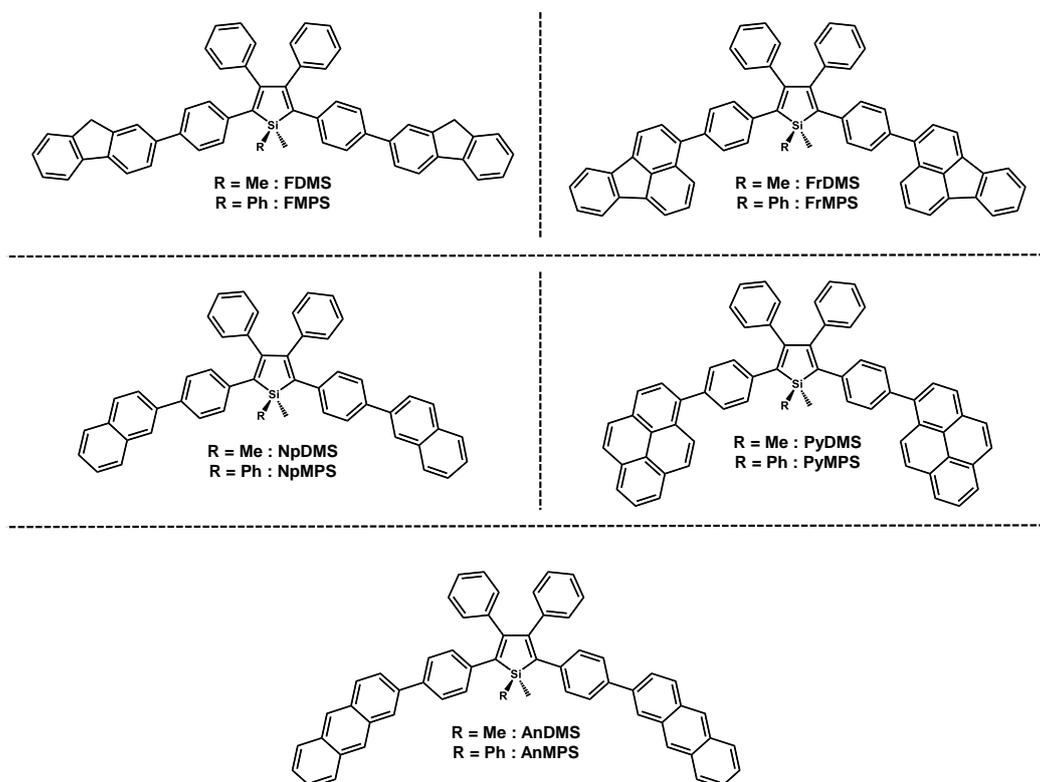
Dans ce cas et comme attendu, la fluorescence du pyrène est éteinte en solution diluée et le phénomène AIE est effectivement observé à l'état agrégé. Cette approche a été ensuite étendue avec succès à d'autres fluorophores aromatiques polycycliques en 2011, comme l'anthracène (An), le phénanthrène (Pa), le naphthalène (Np), la quinoline (Iq) et le carbazole (Ca) (Figure 27 et Tableau 2).⁴⁰

Tableau 2 : Caractéristiques optiques des **TPE-Ars** (données issues de la réf⁴⁰).

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)		Φ_f		
	solution ^a	solution ^a	Cristal ^b	Film ^c	solution ^d	Film ^{c,e}
TPE-Py^f	348	432	443	468	0,34	100
TPE-An^g	387	423	428	450	0,28	100
TPE-Pa	323		444	481	0,033	88
TPE-Np	321		452	469	0,022	83
TPE-lq	331		445	471	0,019	20
TPE-Ca	337		440	468	0,045	100

^a Dans le THF (10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). ^b Cristallisé à partir d'un mélange méthanol-dichlorométhane, ^c Film obtenu par dépôt d'une goutte de solution sur une plaque de quartz, ^d Rendement quantique (Φ_f) en solution déterminé par rapport au 9,10-diphenylanthracène $\Phi_f = 90\%$ dans le cyclohexane comme référence, ^e Rendement quantique des films mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration, ^f Pyrène, $\Phi_f = 32\%$ en solution. ^g anthracène, $\Phi_f = 36\%$ en solution

Tous les dérivés obtenus (**TPE-Ars**) sont peu émissifs en solution ($\Phi_f = 0,019\% - 0,34\%$) en raison des mouvements de rotation des noyaux aromatiques portés par l'unité **TPE**, mais le deviennent très fortement à l'état agrégé avec des rendements quantiques pouvant atteindre 100%. C'est le cas par exemple du **TPE-Py** pour lequel il est invoqué un effet de synergie électronique entre les deux fluorophores.⁴⁰


 Figure 28. Structures de **HAP-sil** (reproduites de la réf⁶⁷).

Bien qu'ils aient été les premiers décrits dans le domaine de l'AIE, les siloles et leur association avec des fluorophores conventionnels ont été réalisés plus tard, en 2014, en raison de leur synthèse

plus délicate.⁶⁷ Suivant l'approche décrite par Tamao et al,⁶⁸ un certain nombre de groupements HAP ont été greffés en positions 2 et 5 du silole (Figure 28 et Tableau 3). Presque tous ces composés montrent un comportement AIE avec des rendements quantiques en solution allant de 1,2% à 4%, rendements qui s'améliorent jusqu'à 52% à l'état solide.

Tableau 3 : Données optiques des HAP-sil (données issues de la réf⁶⁷).

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)		Φ_f (%)	
	solution ^a	solution ^a	Film ^b	solution ^{a, c}	Film ^d
FDMS	388	410, 434, 498	522	2,6	52
FMPS	391	409, 432, 497	535	2,7	50
FrDMS	378	500	531	1,2	21
FrMPS	377	509	527	1,7	33
NpDMS	377	505	500	2,2	48
NpMPS	382	508	515	2,4	37
PyDMS	361	443, 518	526	2,6	19
PyMPS	360	448, 502	532	3,9	22
AnDMS	415	436, 520	533	12	16
AnMPS	420	444, 530	559	11	14

^a Dans le THF (10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), ^b Film obtenu par dépôt d'une goutte de solution sur une plaque de quartz, ^c Rendement quantique (Φ_f) en solution déterminé par rapport au 9,10-diphenylanthracène $\Phi_f = 90\%$ dans le cyclohexane comme référence, ^d Rendement quantique des films mesuré à l'aide d'une sphère d'intégration

Toutefois cet effet est beaucoup moins spectaculaire que celui observé lorsque les HAP sont associés au TPE. Lorsqu'on compare les résultats obtenus pour les couplages pyrène–AIEgens, le TPEPy présente un rendement quantique en solution de 0,34% qui grimpe fortement à l'état solide pour atteindre près de 100%.⁴⁰ Son analogue silylé (PyDMS) est à peine plus fluorescent en solution ($\Phi_f = 2,6\%$) et le devient bien moins à l'état agrégé ($\Phi_f = 22\%$, Figure 29).

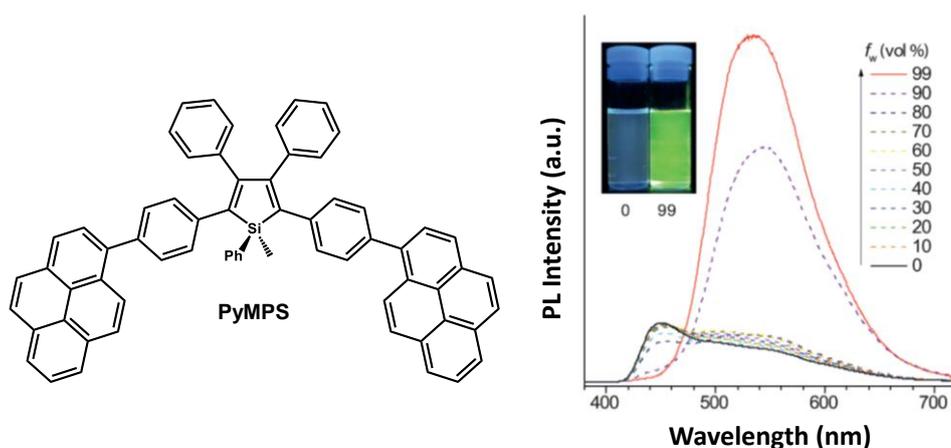


Figure 29. Evolution de l'émission de PyMPS en fonction de son état (solvaté / agrégé, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). (données issues de la réf⁶⁷).

En solution, cette différence de comportement peut être expliquée par des gênes stériques importantes existant entre les groupements périphériques qui entraînent une diminution des degrés de liberté. A l'état solide, des études radiocristallographiques du **PyDMS** ont montré que les groupements pyrènes s'empilent avec des distances interplanaires de 3,405 Å et 3,573 Å, compatibles avec des interactions π - π significatives pouvant provoquer d'une part, la diminution de l'intensité d'émission et d'autre part, son déplacement vers de plus grandes longueurs d'ondes par la formation d'excimères (Figure 29).⁶⁷ Actuellement, les **TPE** continuent à être utilisés pour leur propriété AIE intrinsèque. Néanmoins, en raison des difficultés synthétiques, notamment pour obtenir des systèmes dissymétriques, leur association avec d'autres fluorophores pour leur conférer la propriété AIE est devenue moins courante en comparaison de celle impliquant le **TPE**. En effet, la plus grande flexibilité avec laquelle le **TPE** peut être fonctionnalisé, permet d'accéder à de nouvelles architectures moléculaires de type « donneur-accepteur » dans lesquelles le TPE, en plus de conférer la propriété AIE, est aussi le relais π -conjugué (**D-TPE-A**, Figure 30).

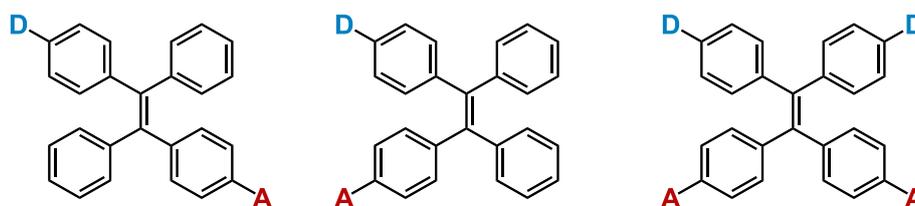


Figure 30. Différentes structures moléculaires de type **D-TPE-A** dans lesquelles le cœur **TPE** joue le double rôle d'**AIEgen** et de relais π -conjugué.

2. Etendre le rôle du groupement **AIEgen**

L'association du **TPE** avec un fluorophore conventionnel de type HAP en vue d'obtenir un comportement AIE est une approche qui a fait ses preuves. Toutefois, les longueurs d'onde auxquelles les molécules ainsi obtenues sont excitées se situent souvent dans l'ultraviolet (UV) et conduisent à une émission essentiellement dans le bleu. Ces propriétés optiques limitent grandement leur utilisation en vue d'applications biomédicales, pour lesquelles il est préférable d'utiliser la zone spectrale de basse énergie impliquant des longueurs d'onde dans le rouge lointain / proche IR. En effet, une irradiation dans cette zone est non seulement moins nocive pour les cellules par rapport à une irradiation dans le bleu mais possède également un pouvoir de pénétration dans les tissus bien plus élevé.^{69, 70} Différentes stratégies peuvent être envisagées pour augmenter les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des fluorophores. La première consiste à augmenter la longueur de conjugaison du système π . Cependant, cette stratégie se heurte assez rapidement à des problèmes de solubilité qui nécessitent de « décorer » les molécules avec des chaînes flexibles. La seconde consiste à introduire des groupements attracteur (A) et/ou donneur (D) d'électrons dans le système π -conjugué (exemple Figure 30). Ils vont induire des modifications des niveaux d'énergie des orbitales frontières,

soit une augmentation de la HOMO (influence du groupement D), soit la diminution de la LUMO (influence du groupement A) de la molécule et donc, un rétrécissement du gap énergétique HOMO-LUMO (E_g).⁷¹

Cette approche est également possible lorsque le groupement qui apporte la propriété AIE est déjà électroactif. Ainsi, ils pourront être classés en trois catégories suivant leur rôle : ils seront dits « neutre » quand ils serviront de lien π (π -linker) comme le **TPE**, de « donneur » comme la triphénylamine (**TPA**) ou d'« accepteur » comme la **QM** (Figure 31).

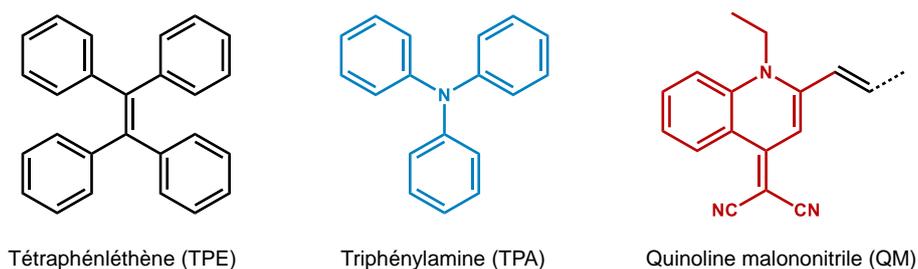


Figure 31. Exemples de structures qui confèrent la propriété AIE à caractère neutre (**TPE**), donneur (**TPA**) et accepteur (**QM**).

a. Extension de la conjugaison d'un système π

Les exemples mettant en évidence l'effet de l'extension de la conjugaison sur les propriétés d'absorption et d'émission de molécules π -conjuguées sont variés, y compris dans le domaine de l'AIE. Nous avons choisi comme premier exemple un système associant le **TPE** et le benzo[1,2,5]thiadiazole (**BTD**), qui est un groupement accepteur possédant un niveau LUMO relativement bas et une bonne photostabilité (Figure 32).⁷² C'est aussi un exemple qui fait exception à la règle que l'association du **TPE** avec un chromophore confère le comportement AIE. Comme attendu, l'ajout d'un nombre croissant d'espaceur thiophène entre le cœur accepteur et les groupements latéraux induit un effet bathochrome à la fois sur les maxima d'absorption et d'émission.⁷³ Toutefois, à l'opposé du **TPE**, toutes ces molécules présentent une intense fluorescence en solution ($\Phi_f = 25-61\%$) suggérant que les excitons sont principalement localisés sur le cœur **BTD**. Les processus de désexcitation du **BTD** sont moins affectés par les mouvements de rotation des unités **TPE**. A l'état agrégé, une légère augmentation de l'intensité est notée pour **TPE-BTD-TPE** et **TPE-T-BTD-TPE**. Par contre, un effet ACQ est observé avec le **TPE-T-BTD-T-TPE** pour lequel des processus non radiatifs doivent être favorisés par des interactions intermoléculaires.

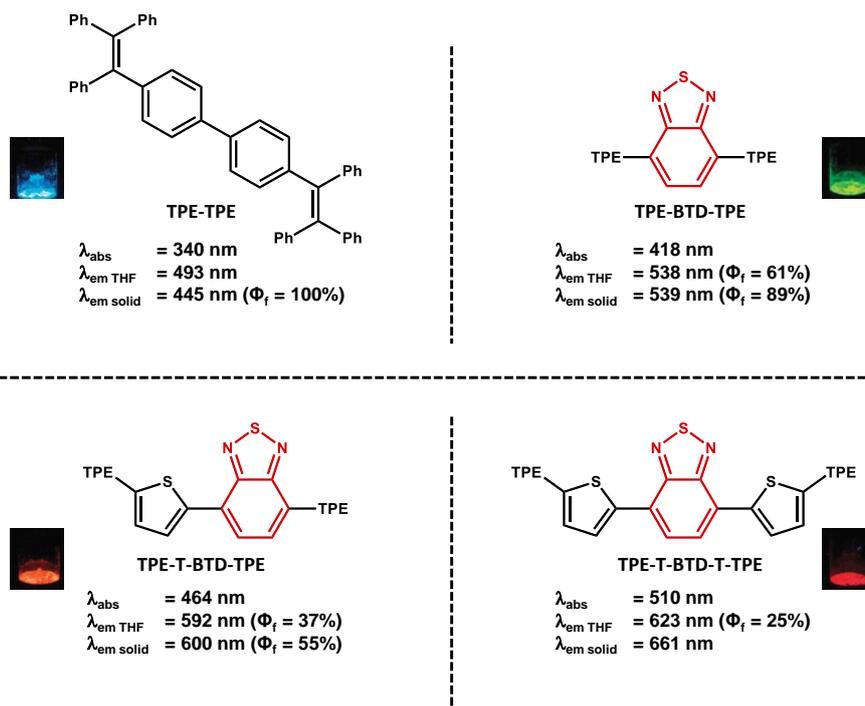


Figure 32. Effet de l'extension de la conjugaison dans des systèmes **TPE-BTD-TPE** où le groupe **BTD** est le benzothiazole et **T**, le thiophène et fluorescence associée à l'état solide ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) (données issues de la réf⁷³).

b. Accès à des systèmes donneur-accepteur (D- π -A)

Une autre manière d'étendre le rôle de l'**AIEgen** est de tirer parti de ses propriétés électroniques intrinsèques pour générer des systèmes D- π -A. En effet, les niveaux des orbitales frontières (HOMO et LUMO) sont affectés par le greffage de groupements donneur et accepteur.⁷¹ Cette approche appliquée aux cœurs **AIEgen** induit un déplacement bathochrome des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission. Pour illustrer ce comportement, la **QM** a de nouveau été choisie. Du point de vue de son domaine d'émission, la **QM** est déjà un candidat intéressant puisque qu'il émet dans le rouge.⁶² Le cœur quinoline malononitrile possède au sein de sa structure, un caractère accepteur d'électrons, qui associé à un groupement donneur comme une triarylamine forme un système D- π -A. La conjugaison de ces deux groupements est assurée par un pont thiophène-vinylidène (Figure 33).⁷⁴ En comparaison avec la **QM**,⁶² le remplacement de la N,N-diméthylaniline par le thiophène (**QM-1**) et l'addition du groupement triphénylamino (**QM-2**) n'entraîne pas d'effet notable sur le maximum d'émission à l'état agrégé (614 nm pour **QM**, 612 nm pour **QM-1** et 615 nm pour **QM-2**). Un effet plus prononcé est observé entre **QM-1** et **QM-3** où le caractère donneur de la triphénylamine est renforcé par la présence de groupements méthoxy en position *para*. Lors de l'échange du groupement thiophène par l'EDOT (**QM-2** et **QM-4**), un déplacement encore plus important de l'émission est observé atteignant, à l'état agrégé, le domaine du proche infrarouge ($\lambda_{\text{ém.}} = 721$ nm). On remarque également un comportement qui semble assez général chez les dérivés de la quinoline malononitrile : la diminution de l'intensité de la fluorescence pour des fractions en eau

élevées. Ce phénomène est attribué à la formation d'agrégats amorphes dans lesquels les molécules sont empilées de manière aléatoire avec un plus grand degré de liberté.^{62, 75, 76}

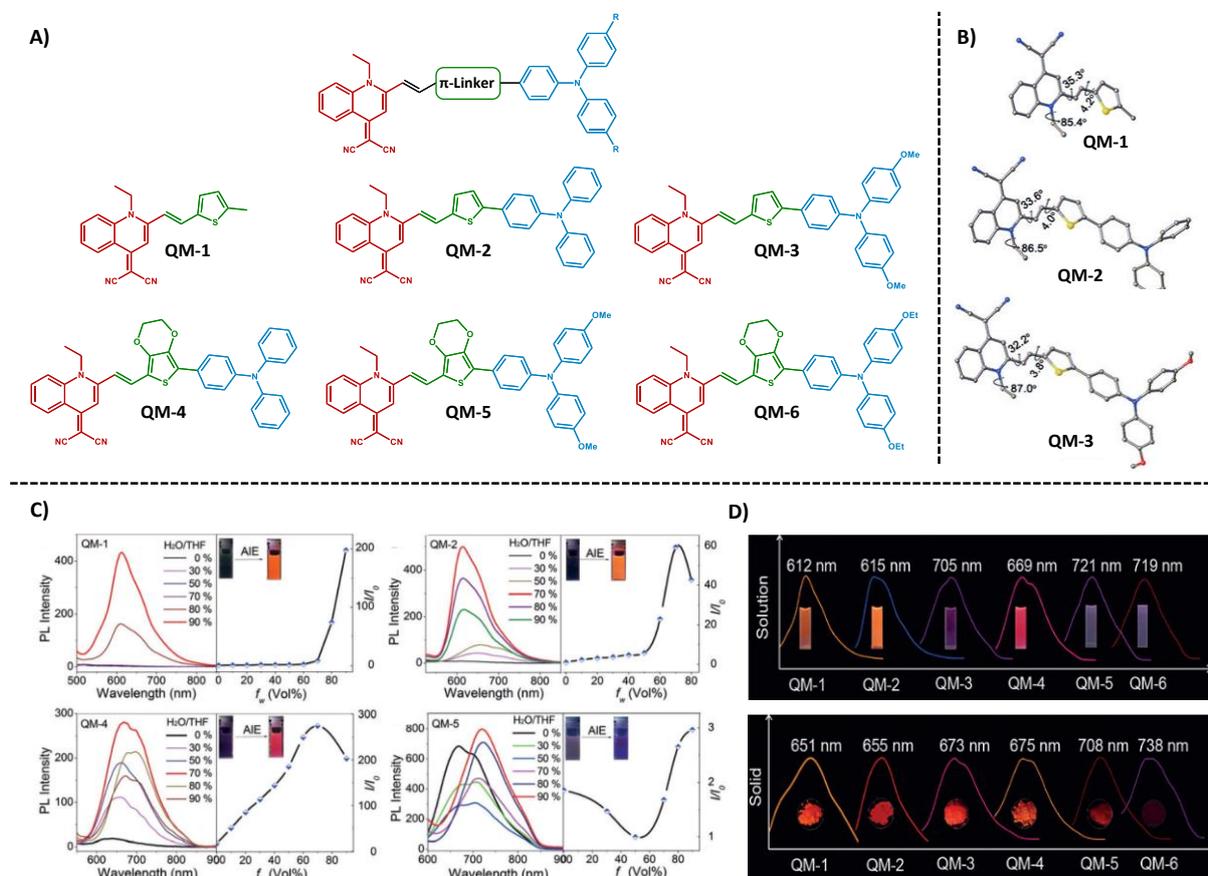


Figure 33. A) Variations synthétiques autour du système **QM** – lien π -groupement D (triphénylamine), B) Structure RX du **QM-1**, **QM-2**, et **QM-3**, C) Evolution des propriétés AIE de **QM-1**, **QM-2**, **QM-4** et **QM-5** ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 480 \text{ nm}$) et D) Photos de leur fluorescence à l'état d'agrégats (solution) et solide ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf⁷⁴).

Toujours dans cette même approche, la Figure 34 représente une série de dérivés du **TPE** fonctionnalisés avec un nombre variable de groupements méthoxy (D) et dicyanovinyle (A).⁷⁷ Dans cette série de molécules, l'**AIEgen** joue cette fois-ci le rôle de plateforme π -conjuguée. En premier lieu, un effet bathochrome plus marqué est constaté lorsque le groupement A est greffé sur le **TPE** (**diOMe-TPE** vs **TPE-CN**). Ceci est dû au caractère donneur du **TPE** qui permet ainsi d'obtenir un couple donneur-accepteur (D-A). En faisant varier le nombre de groupements D dans des systèmes D-A (**OMe-TPE-CN**, **diOMe-TPE-CN**, **triOMe-TPE-CN**), une augmentation régulière vers de plus grandes longueurs d'onde des maxima d'émission et d'absorption est remarquée.

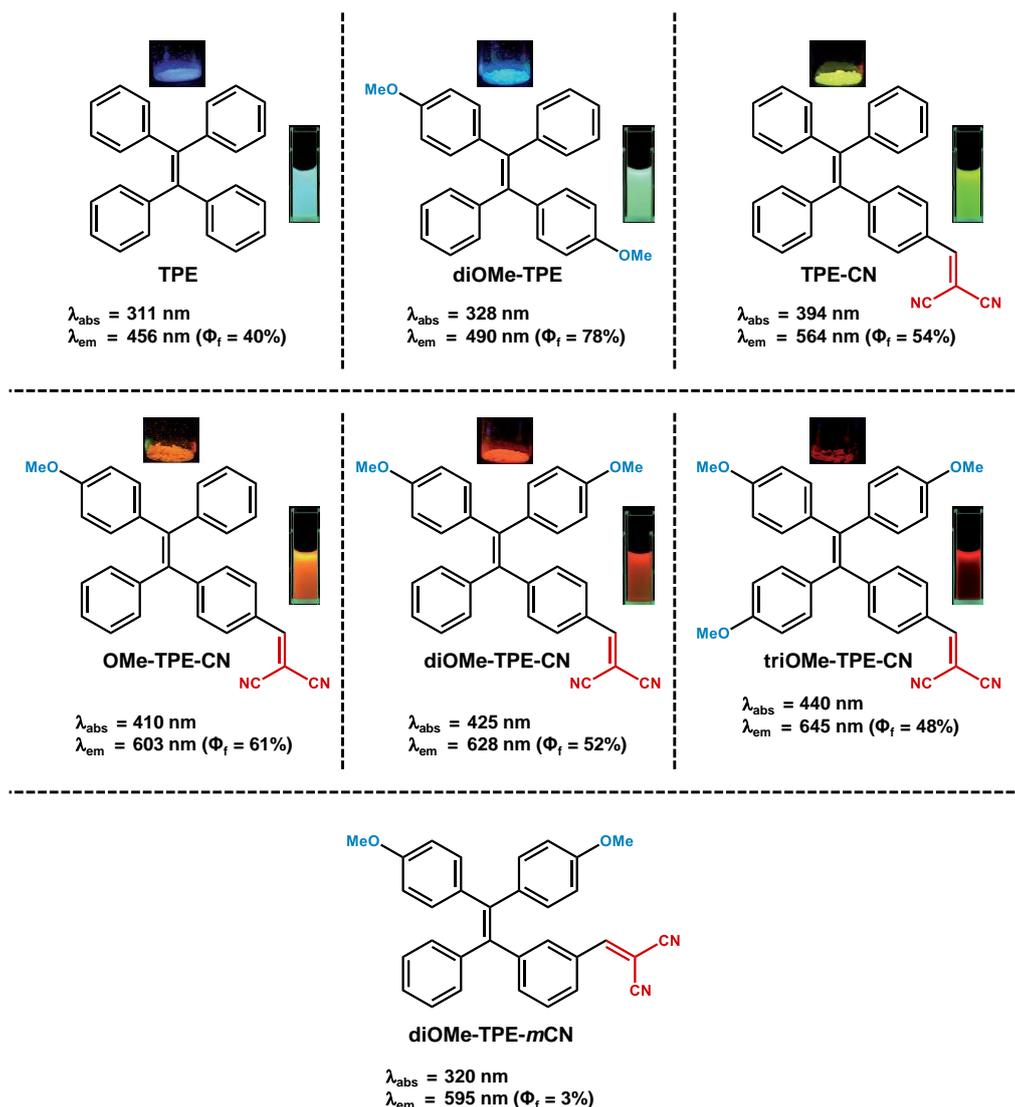


Figure 34. Effet de la position et du nombre de groupements donneur et accepteur greffés au TPE sur les maxima d'absorption et d'émission (photos à l'état solide et agrégé THF/H₂O, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (données issues de la réf⁷⁷).

On peut également noter qu'un minimum de conjugaison entre les groupements D et A est nécessaire pour obtenir un effet maximum. Le dérivé **diOMe-TPE-mCN** dans lequel le groupement A est en position *meta* possède un maximum d'émission déplacé de 33 nm vers le bleu par rapport au **diOMe-TPE-CN**. De plus, le **diOMe-TPE-mCN** possède le plus faible rendement quantique de la série à l'état agrégé ($\Phi_f = 3\%$). Dans tous les cas, ces dérivés ont un comportement AIE à l'image du **triOMe-TPE-CN** avec des rendements quantiques de fluorescence à l'état agrégé qui dépassent celui du TPE seul (Figure 35).

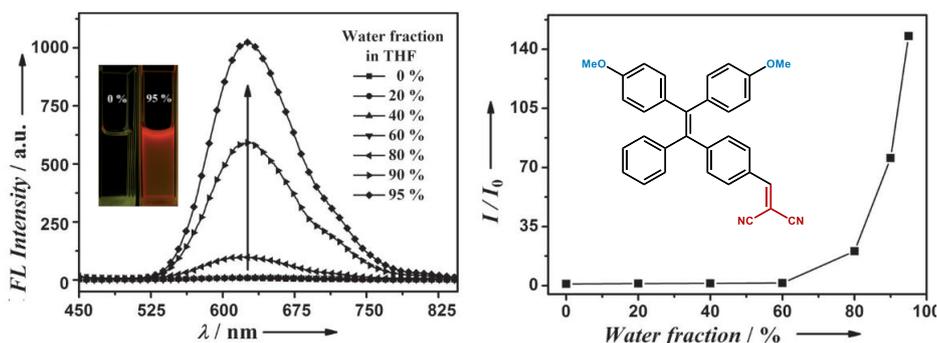


Figure 35. A) Evolution de l'intensité de fluorescence de **diOMe-TPE-CN** dans des mélanges THF/H₂O et B) évolution de I/I_0 en fonction de la fraction en eau de mélanges THF/H₂O ($C = 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$) (données issues de la réf ⁷⁷).

Les concepts fondamentaux permettant d'acquérir et/ou d'augmenter la propriété AIE ont été présentés au travers des quelques exemples précédents. Le greffage de rotateurs (noyaux aromatiques), qui a été une des premières pistes explorées, souffre de nombreuses limites. Plus efficace et largement exploitée, la stratégie d'association d'un **AIEgen** avec un fluorophore conventionnel a permis d'accroître de manière significative la famille des molécules AIE. Cependant, malgré un intense travail d'ingénierie moléculaire, il est encore difficile d'anticiper de manière précise le comportement des systèmes synthétisés et parfois, l'absence apparente de fluorescence ou la perte de l'effet AIE peut s'avérer être avantageuse dans certain domaine. Ainsi, depuis quelques années, certaines recherches s'intéressent à détourner l'effet AIE à d'autres profits.

IV. Détourner l'effet AIE

L'absence de fluorescence chez les molécules au comportement AIE n'est pas toujours une problématique. En effet, certaines voies de désexcitation non radiatives peuvent également présenter des avantages. Par exemple, l'accès à un état excité triplet via un processus de croisement intersystème (ISC, « intersystem crossing », Figure 2) présente un fort intérêt pour obtenir des photosensibilisateurs (PS, « photosensitizer »). Plus surprenant, la dissipation d'énergie thermique des **AIEgens**, soumis à une excitation lumineuse, par les mouvements intramoléculaires s'est révélée très intéressante lorsqu'on souhaite élever localement et spécifiquement la température d'un milieu. Ces deux applications pour lesquelles la fluorescence devient non souhaitable conduisent à poursuivre les recherches dans le détournement du phénomène AIE.

1. Favoriser le croisement inter-système (ISC)

L'ISC correspond à une transition qui entraîne le passage de la molécule de l'état excité singulet (S_1) vers l'état excité triplet (T_1 , Figure 2). Cette transition est généralement favorisée par la présence d'atomes lourds dans la structure qui permettent le basculement de spin par couplage spin-orbite. D'autres situations permettent également d'obtenir un ISC, notamment, les systèmes dans lesquels les orbitales des niveaux HOMO et LUMO occupent des régions différentes de la structure moléculaire.

Dans ce cas, l'écart énergétique entre l'état S_1 et l'état T_1 (ΔE_{ST}), devient suffisamment faible pour que l'ISC devienne thermiquement possible (Figure 36).

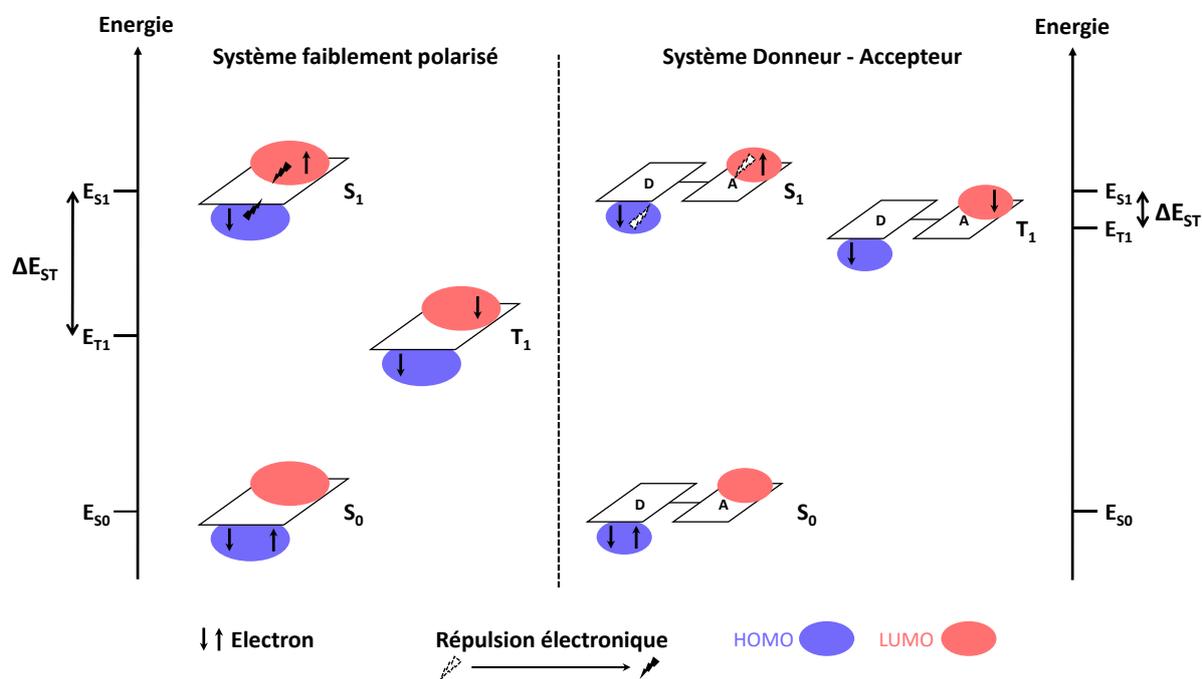


Figure 36. Représentation schématique de la répulsion électronique des états S_1 et T_1 en fonction de la répartition spatiale des orbitales HOMO et LUMO (modifiée de la réf⁷⁸).

Une fois l'état T_1 peuplé, le retour à l'état fondamental S_0 est nettement moins rapide que dans le cas de la fluorescence en raison des règles de transition de spin qui l'interdit. Cela permet une prépondérance des modes de désexcitation non radiatifs vis-à-vis de la phosphorescence et une plus grande probabilité d'interactions du système excité avec son environnement. On retrouve bien souvent le dioxygène (O_2) parmi les espèces avec lesquelles une molécule à l'état T_1 peut interagir en solution, conduisant notamment à l'effet de photosensibilisation (Figure 37).

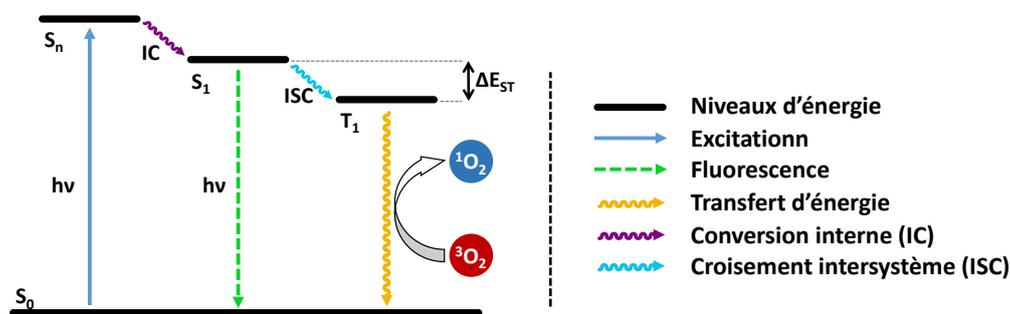


Figure 37. Principe de la photosensibilisation du dioxygène (adaptée de la réf⁷⁹).

A l'état fondamental, le dioxygène est à l'état triplet (3O_2), ses deux électrons de plus haute énergie peuplant chacun les deux orbitales π^* avec des spins parallèles. A son état excité de plus basse

énergie, le O_2 passe à l'état singulet dans lequel sa réactivité est démultipliée et dont la durée de vie n'excède pas quelques microsecondes en solution aqueuse.⁸⁰ Suivant la logique de l'ISC, la génération d'oxygène singulet par excitation directe du O_2 est interdite par les règles de sélection de spin. Il peut cependant être efficacement généré par transfert d'énergie de l'état triplet excité de la molécule à celui de l'état triplet fondamental de O_2 . Une fois générées, une des premières victimes des espèces réactives de l'oxygène (ROS) peut être le luminogène lui-même, ce qui correspond au phénomène de photoblanchiment. Les ROS générées par photosensibilisation peuvent également réagir avec d'autres molécules se trouvant dans leur environnement. Par exemple, en milieu biologique, les ROS influent sur le métabolisme cellulaire conduisant généralement à leur mort. Cette propriété cytotoxique est notamment mise à profit dans le cadre de la thérapie photodynamique (PDT).⁸¹

Comme il a été schématisé avec la Figure 36, la séparation des niveaux HOMO et LUMO impacte la différence d'énergie ΔE_{ST} et est illustrée ici par les dérivés AIE du TPE (Figure 38).^{64, 78, 82, 83} Il a été montré dans la Figure 34 que le greffage de groupements donneur et accepteur en position *trans* autour du TPE permet de déplacer le maximum d'émission en diminuant le gap HOMO-LUMO. La conjugaison des noyaux aromatiques situés autour du pont éthène étant assez faible du fait de leur disposition en hélice, les groupements se trouvant de part et d'autre de ce dernier peuvent être considérés comme étant relativement indépendants du point de vue électronique.

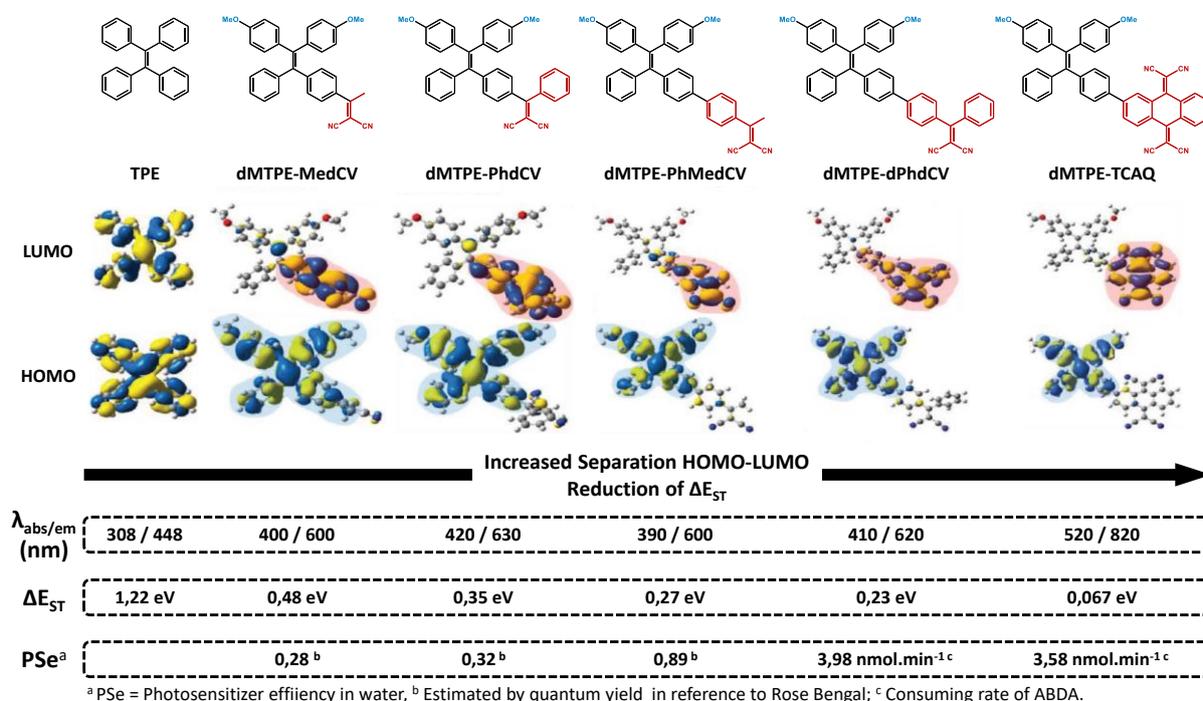


Figure 38. Effet de la fonctionnalisation sur les orbitales HOMO et LUMO de systèmes D-TPE-A (données issues des refs^{64, 78, 82, 83}).

De ce fait, il devient possible de déstabiliser le niveau HOMO par le greffage de groupements donneur sur les noyaux aromatiques portés par le premier carbone du pont éthène et de stabiliser le niveau LUMO en greffant des groupements accepteurs sur les noyaux aromatiques portés par le second carbone. Le résultat est, bien sûr, une diminution du gap HOMO-LUMO, mais aussi, une séparation de plus en plus prononcée de la répartition spatiale des orbitales frontières conduisant également à une diminution de ΔE_{ST} (Figure 38). Ainsi, le passage du **TPE** à **dMTPE-TCNAQ** dans lequel le groupement accepteur est le tétracyanoanthraquinodiméthane (**TCNAQ**) entraîne non seulement un fort décalage du maximum d'émission à l'état agrégé vers les grandes longueurs d'ondes (**TPE** : $\lambda_{em} = 456$ nm et **dMTPE-TCNAQ** : $\lambda_{em} = 820$ nm) mais aussi une très forte diminution du ΔE_{ST} . Ceci se traduit par une très bonne capacité à générer des ROS à l'état agrégé qui, associée à sa large bande d'absorption située principalement dans le domaine du visible (300-700 nm) lui permet d'être un très bon candidat pour des applications en théranostique.⁸³

2. Favoriser la relaxation non radiative (conversion photo-thermale)

Toujours dans le domaine biomédical, un autre intérêt à détourner l'effet AIE consiste à promouvoir les voies de désexcitations vibrationnelles à l'état agrégé. Ce détournement paraît paradoxal puisque le mécanisme AIE nécessite la contrainte des mouvements intramoléculaires. Cependant, ils se sont révélés intéressants pour l'exploitation récente du phénomène de conversion photothermique (PTC, « PhotoThermal Conversion »). Cette technique nécessite de préserver les différents mouvements de rotation/vibration à l'état agrégé pour convertir l'énergie lumineuse en énergie thermique (Figure 39).

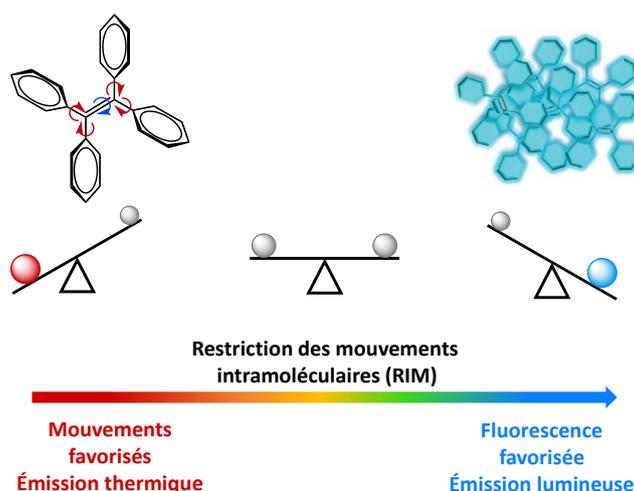


Figure 39. Schéma de la compétition des voies de désexcitation en fonction de la flexibilité des AIEgens (adaptée de la réf⁸⁴).

Ainsi de nouvelles techniques innovantes utilisent le phénomène de PTC dans un but thérapeutique, on peut citer par exemple la thérapie par hyperthermie photoinduite (PTT, « PhotoThermal Therapy ») ou bien l'utilisation de molécules « PTC » comme agents de contraste pour

le diagnostic par l'imagerie photoacoustique (PAI, « Photoacoustic Imaging »).⁸⁵ Cette dernière technique est basée sur l'écoute d'un signal acoustique (ultrasons) généré par la dilatation thermique des tissus touchés par la PTC des agents de contraste.⁸⁶

La **Figure 40** représente deux molécules organiques qui possèdent une très bonne conversion photothermique (PCE, « Photothermal Conversion Efficiency »). Elles se composent d'un cœur naphthalènediimide-2-(1,3-dithiol-2-ylidène)acétonitrile (**NDTA**) fonctionnalisé par deux groupes **TPE** comme **AIEgens**. A l'état agrégé, elles possèdent des coefficients d'extinction molaire élevés, ce qui leur confère une excellente capacité à collecter la lumière, et des maxima d'absorption dans le domaine du rouge (**2TPE-NDTA** : $\lambda_{\text{max}} = 674 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 50600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ et **2TPE-2NDTA** : $\lambda_{\text{max}} = 725 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 67800 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). Cette énergie absorbée est très efficacement convertie en énergie thermique avec des rendements de 54,9% pour **2TPE-NDTA** et 43,0% **2TPE-2NDTA**.⁸⁷ On notera l'importance des longues chaînes alkyles portées par les cœurs **NDTA** pour obtenir de tels rendements, leur présence apporte toute la souplesse structurale nécessaire à la conservation des mouvements de vibration et de rotation à l'état agrégé.

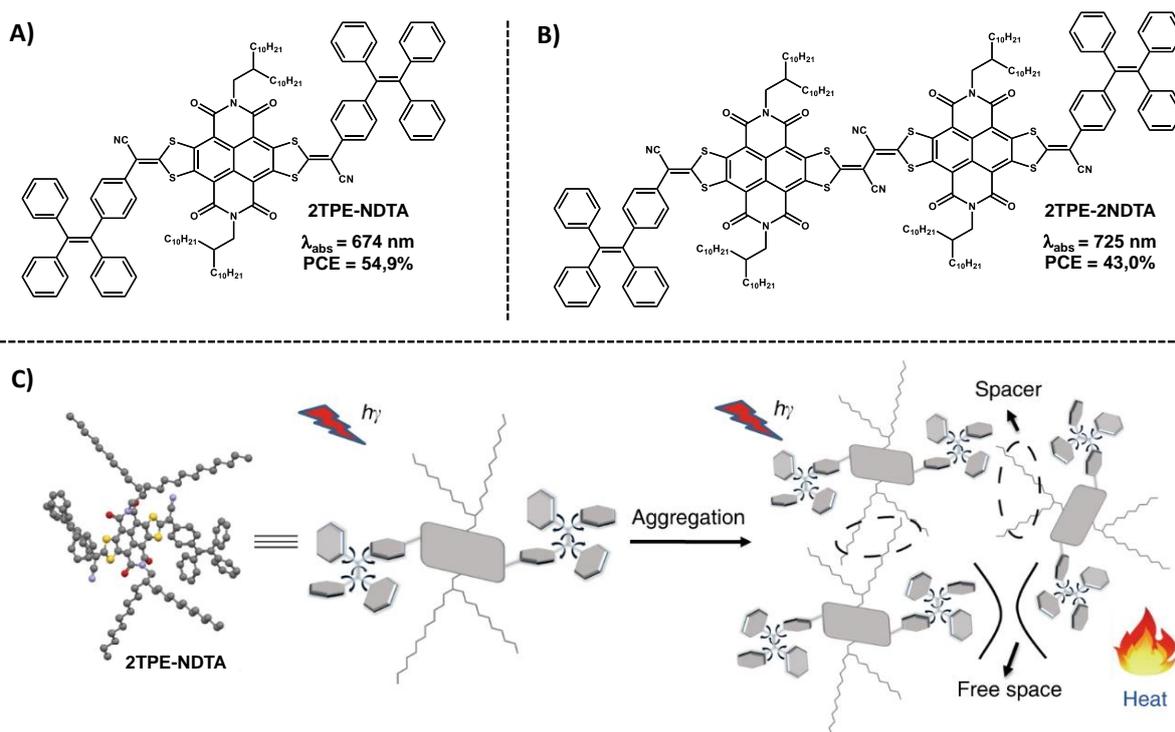


Figure 40. A) et B) Structure d'**AIEgens** absorbant dans le proche IR et leur rendement de conversion photo-thermique (PCE) (adapté de la réf⁸⁷).

Ainsi s'achève cette introduction au phénomène d'émission induite par l'agrégation (AIE), définit comme tel en 2001 par B. Z- Tang. Depuis, de nombreux efforts ont porté sur la compréhension de ce processus pour en exploiter le potentiel. En l'espace de 20 ans, les **AIEgens** sont devenus

incontournables dans le domaine de la photophysique organique. Initialement défini comme un concept simple où l'apparition de la fluorescence résulte de la restriction des mouvements de rotation, celui-ci a fini par se généraliser aux mouvements intramoléculaires dans leur ensemble, incluant même les plus subtils. En plus de cela, les interactions intermoléculaires de type π (π -stacking) connues pour entraîner une perte de fluorescence (effet ACQ) sont peu présentes chez les **AIEgens** du fait de leur arrangement héliocœdale et/ou de l'encombrement stérique. Ce corpus de concepts a permis aux chimistes de développer de nouvelles molécules aux propriétés AIE, mais l'approche la plus robuste passe bien souvent par le greffage d'un **AIEgen** sur un fluorophore conventionnel. De cette manière, il devient relativement aisé de synthétiser de nouveaux **AIEgens** et de moduler leurs propriétés en utilisant tout l'arsenal de l'ingénierie moléculaire. Le fort intérêt porté pour ces molécules a fait croître leurs domaines d'applications au point de toucher des secteurs où les propriétés d'émission ne sont plus nécessaires ni même souhaitées. Effectivement, ils deviennent très intéressants pour la PDT par leur réactivité avec le dioxygène, mais aussi et de façon plus étonnante, pour la PTT et la PAI.

V. Plan de thèse

Ce premier chapitre a permis de comprendre les bases du phénomène AIE, de son mécanisme d'activation par la restriction des mouvements intramoléculaires (RIM) ainsi que le soin apporté au design des molécules **AIEgens**. Dans ce contexte, mes travaux de thèse se sont orientés dans le développement de nouveaux fluorophores AIE.

Ainsi, le chapitre II sera consacré à une famille d'**AIEgens** redécouverte ces dernières années, les 2,3-diphénylbutadiènes (**DPBs**). Notre intérêt s'est porté en particulier sur la synthèse de **DPBs** fonctionnalisés par des groupements électropolymérisables tels que le thiophène (**T**), le bithiophène (**BT**) et le 3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT**). Les **DPBs** ont été obtenus par une réaction d'ouverture de cycle des composés siloles correspondants (**sil-T**, **sil-BT** et **sil-EDOT**), permettant ainsi de contrôler la stéréochimie du système butadiénique formé. Dans une première partie, la synthèse des trois composés siloles sera décrit ainsi que leurs propriétés photophysiques. La seconde partie sera consacré à la synthèse, la caractérisation et à l'étude des propriétés photophysiques des **T-DPB**, **BT-DPB** et **EDOT-DPB**. Enfin, dans une dernière partie, l'étude des propriétés électrochimiques de ces composés sera développée ainsi que les propriétés des polymères (**poly(DPBs)**) obtenus par polymérisation oxydative.

Le troisième chapitre sera organisé quant à lui autour de l'étude de nouvelles molécules présentant des propriétés d'absorption et/ou d'émission vers le rouge et le proche IR (600 nm - 1200 nm). La conception de ces molécules sera basée sur la fonctionnalisation d'un cœur **TPE** tétrafonctionnalisé par un système donneur-accepteur en employant la stratégie décrite plus haut. Ces systèmes seront préparés par une réaction de cycloaddition-rétroélectrocyclisation (CARE) [2+2] du

1,1,2,2-tétracyanoéthylène (**TCNE**), du 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (**TCNQ**), 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (**F₄-TCNQ**) sur les groupements 4-éthynyl-N,N-dodécylaniline. Les propriétés optiques et électrochimiques des cycloadduits obtenus seront décrites en détails et comparées aux données issues de calculs *ab initio*.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous présenterons comment les propriétés d'émission de fluorophores AIE peuvent être modulées par le contrôle de la température. Pour ce faire, la stratégie retenue a consisté au couplage de deux **AIEgens**, l'un dérivés du **TPE** et l'autre de la quinoline malononitrile présentant respectivement des propriétés d'émission dans le bleu et le rouge avec un polymère thermosensible la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) (**PnPrOx**). La synthèse, la caractérisation et les propriétés optiques des **PnPrOx-AIEgens** en fonction de la température seront notamment décrites.

VI. Références

1. J. F. W. Herschel, *Phil. Trans. R. Soc.*, 1845, **135**, 143-145.
2. G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc.*, 1852, **142**, 463-562.
3. A. Jabłoński, *Z. Physik.*, 1935, **94**, 38-46.
4. I. J. Macdonald and T. J. Dougherty, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, **05**, 105-129.
5. N. A. Kukhta and M. R. Bryce, *Mater. Horiz.*, 2021, **8**, 33-55.
6. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence spectroscopy*, Springer, Boston, Ma, 2nd edn., 1999.
7. J. Mei, Y. Hong, J. W. Lam, A. Qin, Y. Tang and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5429-5479.
8. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913-915.
9. T. Han, D. Yan, Q. Wu, N. Song, H. Zhang and D. Wang, *Chin. J. Chem.*, 2021, **39**, 677-689.
10. J. Mei, N. L. Leung, R. T. Kwok, J. W. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11718-11940.
11. J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2001, 1740-1741.
12. E. H. Braye, W. Hübel and I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4406-4413.
13. S. A. Vitale and J. L. Katz, *Langmuir*, 2003, **19**, 4105-4110.
14. J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem Mater*, 2003, **15**, 1535-1546.
15. J. Chen, Z. Xie, J. W. Y. Lam, C. C. W. Law and B. Z. Tang, *Macromolecules*, 2003, **36**, 1108-1117.
16. C. Pui-yee Chan, M. Haeussler, B. Zhong Tang, Y. Dong, K.-k. Sin, W.-c. Mak, D. Trau, M. Seydack and R. Renneberg, *J. Immunol. Method.*, 2004, **295**, 111-118.
17. Z. Li, Y. Dong, B. X. Mi, Y. H. Tang, M. Haussler, H. Tong, Y. P. Dong, J. W. Y. Lam, Y. Ren, H. H. Y. Sung, K. S. Wong, P. Gao, I. D. Williams, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10061-10066.
18. H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, M. Haussler, J. W. Lam, Z. Li, Z. Guo, Z. Guo and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2006, 3705-3707.
19. S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y.-H. Wang and Y. Luo, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 205409.
20. J. E. Raymond, G. Ramakrishna, R. J. Twieg and T. Goodson, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7913-7921.
21. Z. Zhao, S. Chen, J. W. Y. Lam, P. Lu, Y. Zhong, K. S. Wong, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2221-2223.
22. S.-J. Yoon, J. W. Chung, J. Gierschner, K. S. Kim, M.-G. Choi, D. Kim and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13675-13683.
23. N. B. Shustova, B. D. McCarthy and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20126-20129.
24. W. Qin, D. Ding, J. Liu, W. Z. Yuan, Y. Hu, B. Liu and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 771-779.
25. N.-W. Tseng, J. Liu, J. C. Y. Ng, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 493-497.
26. Q. Li and L. Blancafort, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5966-5968.
27. N. L. C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 15349-15353.
28. E. P. J. Parrott, N. Y. Tan, R. Hu, J. A. Zeitler, B. Z. Tang and E. Pickwell-MacPherson, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 251-258.
29. Y. Yuan, Y. Chen, B. Z. Tang and B. Liu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3868-3870.
30. X. Yan, T. R. Cook, P. Wang, F. Huang and P. J. Stang, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 342-348.

31. R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee and T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, **55**, 7171-7175.
32. H. Qian, M. E. Cousins, E. H. Horak, A. Wakefield, M. D. Liptak and I. Aprahamian, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 83-87.
33. X. Hu, X. Zhao, B. He, Z. Zhao, Z. Zheng, P. Zhang, X. Shi, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, A. Qin and B. Z. Tang, *Research (Wash D C)*, 2018, **2018**, 3152870.
34. T. He, N. Niu, Z. Chen, S. Li, S. Liu and J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**.
35. Y. Tu, J. Liu, H. Zhang, Q. Peng, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 14911-14914.
36. P. Alam, N. L. C. Leung, Y. Cheng, H. Zhang, J. Liu, W. Wu, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams and B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 4536-4540.
37. Z. Zhao, B. He and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 5347-5365.
38. C.-L. Wu, C.-H. Chang, Y.-T. Chang, C.-T. Chen, C.-T. Chen and C.-J. Su, *J Mater Chem C*, 2014, **2**, 7188-7200.
39. Z. Guo, C. Yan and W. H. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2020, **59**, 9812-9825.
40. Z. Zhao, P. Lu, J. W. Y. Lam, Z. Wang, C. Y. K. Chan, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Ma and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 672-675.
41. J. Dubac, A. Laporterie and H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **293**, 295-311.
42. E. Zhao, J. W. Y. Lam, Y. Hong, J. Liu, Q. Peng, J. Hao, H. H. Y. Sung, I. D. Williams and B. Z. Tang, *J Mater Chem C*, 2013, **1**, 5661-5668.
43. G. Yu, S. Yin, Y. Liu, J. Chen, X. Xu, X. Sun, D. Ma, X. Zhan, Q. Peng, Z. Shuai, B. Tang, D. Zhu, W. Fang and Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6335-6346.
44. K. W. Muir, R. Walker, E. W. Abel, T. Blackmore and R. J. Whitley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 698-699.
45. Z. Xiong, Z. Wang, L. Liu, M. Jiang, X. Zhang, Q. Zhu, H. Feng and Z. Qian, *Adv. Optical Mater.*, 2021, **9**, 2101228.
46. G. Lyu, T. J. F. Southern, B. L. Charles, M. Roger, P. Gerbier, S. Clément and R. C. Evans, *J Mater Chem C*, 2021, **9**, 13914-13925.
47. Y. Dong, J. W. Y. Lam, A. Qin, J. Liu, Z. Li, B. Z. Tang, J. Sun and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 011111.
48. G. F. Zhang, Z. Q. Chen, M. P. Aldred, Z. Hu, T. Chen, Z. Huang, X. Meng and M. Q. Zhu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12058-12060.
49. J. M. Rodier and A. B. Myers, *J Am Chem Soc*, 1993, **115**, 10791-10795.
50. H. R. Talele, M. J. Gohil and A. V. Bedekar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, **82**, 1182-1186.
51. Y. Cai, L. Du, K. Samedov, X. Gu, F. Qi, H. H. Y. Sung, B. O. Patrick, Z. Yan, X. Jiang, H. Zhang, J. W. Y. Lam, I. D. Williams, D. Lee Phillips, A. Qin and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 4662-4670.
52. J. Rouillon, C. Monnereau and C. Andraud, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 8003-8007.
53. Z. Yang, W. Qin, N. L. C. Leung, M. Arseneault, J. W. Y. Lam, G. Liang, H. H. Y. Sung, I. D. Williams and B. Z. Tang, *J Mater Chem C*, 2016, **4**, 99-107.
54. J. B. Xiong, Y. X. Yuan, L. Wang, J. P. Sun, W. G. Qiao, H. C. Zhang, M. Duan, H. Han, S. Zhang and Y. S. Zheng, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 373-376.
55. D. G. Lishan, G. S. Hammond and W. A. Yee, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3435-3440.
56. S. H. Lin, F. I. Wu and R. S. Liu, *Chem. Commun.*, 2009, 6961-6963.
57. Y. Tu, Z. Zhao, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Natl. Sci. Rev.*, 2021, **8**, nwaa260.

58. Z. Zhao, X. Zheng, L. Du, Y. Xiong, W. He, X. Gao, C. Li, Y. Liu, B. Xu, J. Zhang, F. Song, Y. Yu, X. Zhao, Y. Cai, X. He, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, X. Huang, D. Lee Phillips, H. Wang and B. Z. Tang, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 2952.
59. Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2020, **59**, 9888-9907.
60. Y. Tu, J. Liu, H. Zhang, Q. Peng, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 14911-14914.
61. Y. Tu, Y. Yu, D. Xiao, J. Liu, Z. Zhao, Z. Liu, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Adv. Sci.*, 2020, **7**.
62. C. Shi, Z. Guo, Y. Yan, S. Zhu, Y. Xie, Y. S. Zhao, W. Zhu and H. Tian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 192-198.
63. K. Kokado and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 8632-8639.
64. S. Xu, Y. Duan and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 1903530.
65. R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani and K. Tokumaru, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2961-2965.
66. A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 2213-2228.
67. B. Chen, Y. Jiang, B. He, J. Zhou, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, P. Lu, H. S. Kwok, H. Qiu, Z. Zhao and B. Z. Tang, *Chem. Asian J.*, 2014, **9**, 2937-2945.
68. S. Yamaguchi and K. Tamao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 3693-3702.
69. C. Xu and K. Pu, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 1111-1137.
70. A. L. Antaris, H. Chen, K. Cheng, Y. Sun, G. Hong, C. Qu, S. Diao, Z. Deng, X. Hu, B. Zhang, X. Zhang, O. K. Yaghi, Z. R. Alamparambil, X. Hong, Z. Cheng and H. Dai, *Nat. Mater.*, 2016, **15**, 235-242.
71. A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 181-191.
72. J. Huang, Q. Liu, J.-H. Zou, X.-H. Zhu, A.-Y. Li, J.-W. Li, S. Wu, J. Peng, Y. Cao, R. Xia, D. D. C. Bradley and J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2978-2986.
73. Z. Zhao, C. Deng, S. Chen, J. W. Lam, W. Qin, P. Lu, Z. Wang, H. S. Kwok, Y. Ma, H. Qiu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8847-8849.
74. A. Shao, Y. Xie, S. Zhu, Z. Guo, S. Zhu, J. Guo, P. Shi, T. D. James, H. Tian and W. H. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **54**, 7275-7280.
75. X. Y. Shen, Y. J. Wang, E. Zhao, W. Z. Yuan, Y. Liu, P. Lu, A. Qin, Y. Ma, J. Z. Sun and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 7334-7347.
76. H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, Y. Ren, M. Häussler, J. W. Y. Lam, K. S. Wong and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 2000-2007.
77. X. Gu, J. Yao, G. Zhang, C. Zhang, Y. Yan, Y. Zhao and D. Zhang, *Chem. Asian J.*, 2013, **8**, 2362-2369.
78. F. Hu, S. Xu and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1801350.
79. S. Liu, G. Feng, B. Z. Tang and B. Liu, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 6488-6506.
80. C. Schweitzer and R. Schmidt, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1685-1758.
81. J. P. Celli, B. Q. Spring, I. Rizvi, C. L. Evans, K. S. Samkoe, S. Verma, B. W. Pogue and T. Hasan, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2795-2838.
82. S. Xu, Y. Yuan, X. Cai, C. J. Zhang, F. Hu, J. Liang, G. Zhang, D. Zhang and B. Liu, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 5824-5830.
83. W. Wu, D. Mao, F. Hu, S. Xu, C. Chen, C. J. Zhang, X. Cheng, Y. Yuan, D. Ding, D. Kong and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700548.
84. S. Liu, Y. Li, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2020, **12**, 3427-3436.
85. Y. Liu, P. Bhattarai, Z. Dai and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2053-2108.
86. L. V. Wang and S. Hu, *Science*, 2012, **335**, 1458-1462.

87. Z. Zhao, C. Chen, W. Wu, F. Wang, L. Du, X. Zhang, Y. Xiong, X. He, Y. Cai, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, X. Gao, P. Sun, D. L. Phillips, D. Ding and B. Z. Tang, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 768.

Chapitre II : Synthèses et études de nouveaux fluorophores dérivés du 2,3-diphénylbutadiène (DPB)

I. Introduction

Afin de mieux comprendre l'origine du phénomène AIE mis en évidence avec le **MP-TPS** et les paramètres structuraux rendant les molécules actives en AIE,¹ B. Z. Tang et son équipe ont étudié l'influence des noyaux aromatiques périphériques dans l'activation des voies de désexcitation non radiatives à l'état solvaté. Pour ce faire, ils se sont notamment intéressés au *cis-cis*-1,2,3,4-tétraphénylbutadiène (**TPB**) issu de l'ouverture du cycle silole par la potasse méthanolique (Figure 41).²

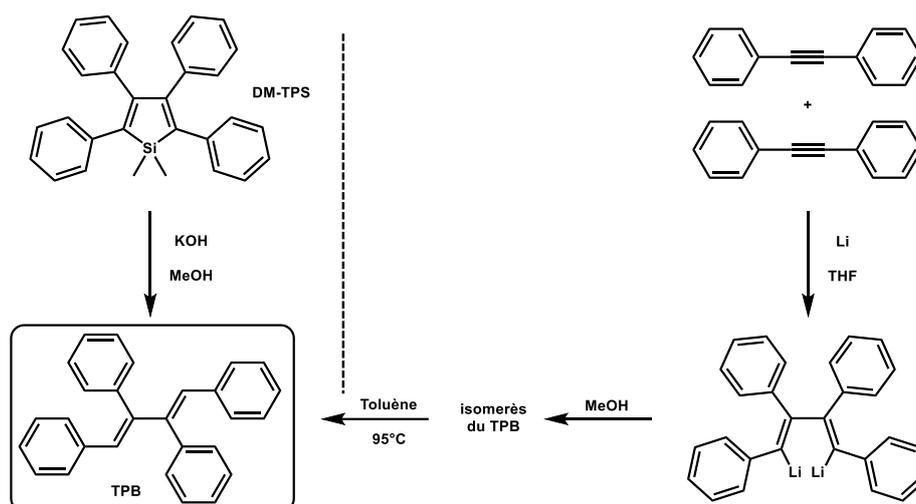


Figure 41. Voies de synthèse du **TPB** (issues de la réf²).

A l'instar du **DM-TPS** dont il est issu, le **TPB** qui est pratiquement non-fluorescent en solution, le devient à l'état solide ou agrégé avec une émission relativement intense dans le domaine du bleu. Avec cette observation, le rôle de la restriction des mouvements de rotation (RIR) des noyaux aromatiques dans le processus AIE s'est confirmé.² A la suite de cette étude, divers butadiènes, avec une variation de la position et du nombre de phényles, ont été évalués pour vérifier la présence de l'effet AIE pour ces molécules (Figure 42). De tous ces dérivés multiphénylés du butadiène (**MPBs**), seul le 1,4-diphénylbutadiène (**DPB**) qui est déjà très fluorescent en solution, ne présente pas d'effet AIE marqué à l'état agrégé.³⁻⁷ Par contre, tous les **MPBs** sont susceptibles de se photoisomériser en solution⁸ ou même à l'état solide, comme le **DBP** via un mécanisme appelé en « pédale de bicyclette ».⁹ Depuis, les multiphénylbuta-1,3-diènes (**MPBs**) connaissent un regain d'intérêts, en particulier pour

leurs propriétés structurales ajustables et conformationnelles qui permettent de moduler leurs propriétés photophysiques.^{10,11} Ces caractéristiques intrinsèques en font des candidats potentiels pour des applications notamment comme sondes ou capteurs.^{12,13} Par exemple, Kong *et al* ont synthétisé un **MPB** comportant des fonctions dicyanovinyles capables de détecter rapidement et avec une sensibilité élevée les vapeurs d'amine. Ainsi, ils ont montré que la présence d'amines pouvait être détectée par fluorescence (limite de détection : 1 ppb) ou à l'œil nu (limite de détection : 1-10 ppm).¹⁴ Sans vouloir être exhaustifs, quelques voies de synthèses couramment utilisées pour accéder aux **MPBs** sont présentées dans la suite de ce chapitre.

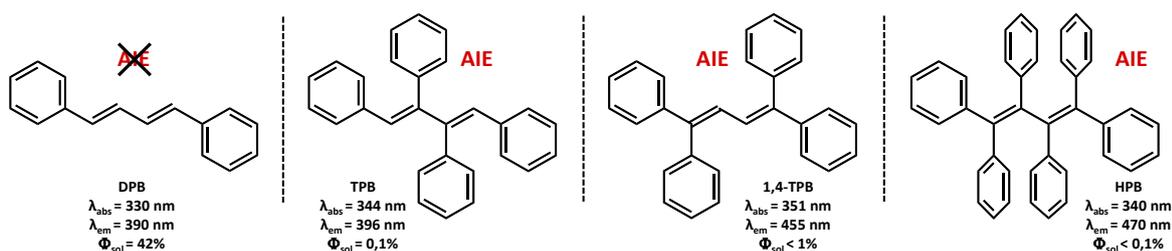


Figure 42. Structures des butadiènes initialement évalués pour l'AIE (données issues de la réf³ pour DPB, réf⁴ pour 1,4-TPB, réf⁵ pour TPB et réf⁶ pour HPB).

1. Synthèse des 1,1,4,4-tétraarylbutadiènes (1,1,4,4-TArB)

La synthèse des 1,1,4,4-tétraarylbutadiènes peut être réalisée suivant plusieurs stratégies (Figure 43).

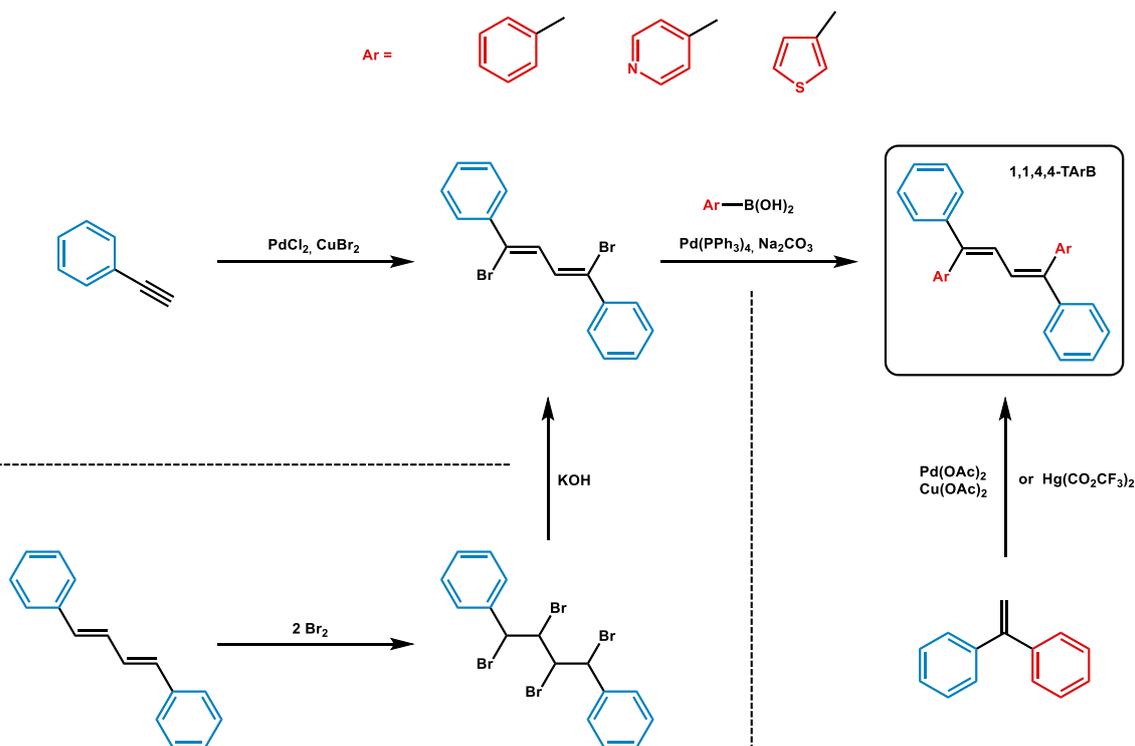


Figure 43. Exemples de voie de synthèse des 1,1,4,4-TArB.

Ils peuvent être ainsi obtenus par une réaction de couplage de Suzuki par réaction d'un acide arylboronique ou de son dérivé, avec le 1,4-dibromo-1,4-diphénylbutadiène ;^{12, 15} ce dernier pouvant être alternativement préparé par bromation-déhydrobromation du 1,4-diphénylbutadiène¹⁶ ou par dimérisation d'alcyne catalysée par le palladium (II).¹⁷ Parallèlement à cette approche, Wenn *et al.* ainsi que Feit *et al.* ont décrit l'homocouplage du 1,1-diphényléthène catalysé par du palladium en présence de bromure de cuivre(II)⁷ et de trifluoroacétate de mercure (II).¹⁸

2. Synthèse des 1,2,3,4-tétraarylbutadiènes (1,2,3,4-TArB)

Comme nous l'avons vu plus haut, les 1,2,3,4-tétraarylbutadiènes peuvent être également préparés par réaction d'ouverture des siloles en présence de potasse ou de fluorure de tétra-*n*-butylammonium ; cette approche se montrant la plus efficace pour obtenir ces **MPBs** avec un très bon contrôle de la stéréochimie des doubles liaisons (conformations-*trans*) (Figure 44).^{19, 20}

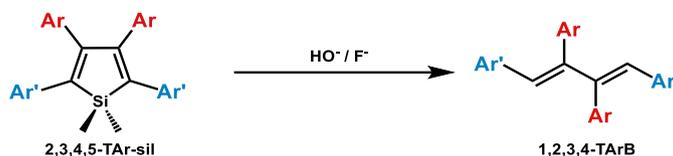


Figure 44. Voie de synthèse de 1,2,3,4-TArB par ouverture de cycle des siloles.

Parallèlement à cette approche, Hsu *et al.* ont développé une autre voie de synthèse régiosélective conduisant à la formation exclusive du (*E,E*)-1,2,3,4-TPB via une réaction de dimérisation réductrice d'un diarylalcyne en présence d'eau et de quantités sous-stœchiométriques de dicobaltoctacarbonyle (Figure 45).²¹

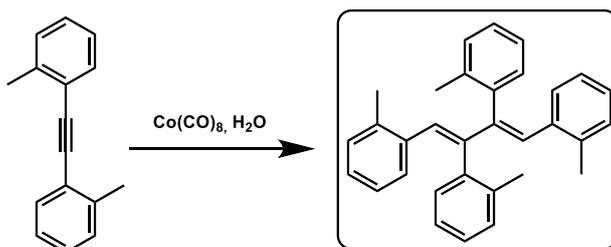
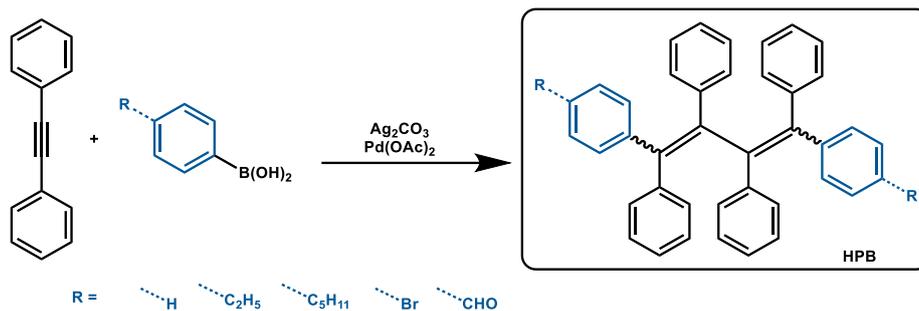


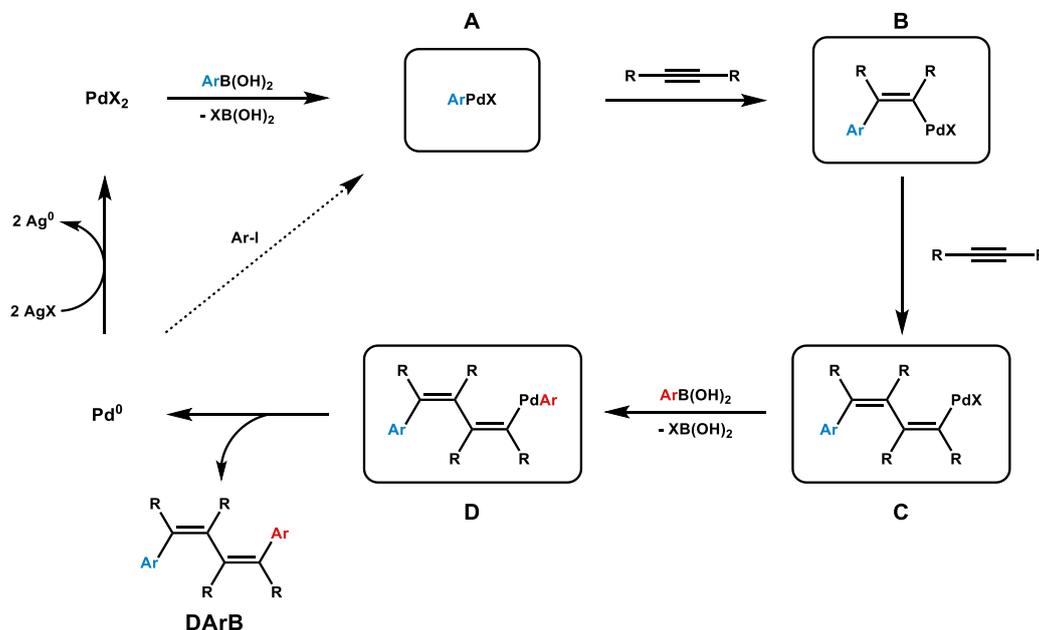
Figure 45. Voie de synthèse de 1,2,3,4-TarB par couplage réducteur d'alcyne au $\text{Co}(\text{CO})_8$ (issue de la réf²¹).

3. Synthèse des 1,1,2,3,4,4-hexaarylbutadiènes (HarB)

Les **MPBs** peuvent être également synthétisés par une réaction d'arylation d'alcyne par des acides arylboroniques catalysée par du palladium (II) et en présence d'argent(I) jouant le rôle d'oxydant et/ou de base. (Figure 46).²²⁻²⁴

Figure 46. Voie de synthèse de dérivés **HPB** (issue de la réf¹¹).

Cette méthode ne permet pas de contrôler la stéréochimie des butadiènes obtenus et conduit donc à un mélange d'isomères (E,E), (Z,Z) et (E,Z), qui peuvent être séparés par colonne chromatographique ou par recristallisation. Le mécanisme supposé de cette réaction est présenté dans la Figure 47. La première étape de la réaction peut impliquer une réaction de transmétallation pour conduire au complexe de palladium (Figure 47A).^{25, 26} L'insertion de deux molécules d'alcyne conduit ensuite à un intermédiaire palladium-diényle (Figure 47C). Les réactions de transmétallation et d'élimination successives conduisent au 1,4-diaryl-but-1,3-diène (**DArB**, Figure 47). L'espèce du palladium (0) régénérée dans la dernière étape peut potentiellement être réoxydée par l'Ag(I) pour terminer le cycle catalytique.

Figure 47. Cycle catalytique du palladium pour la synthèse des **HPB** (adaptée de la réf²²).

4. Objectifs

La suite de ce chapitre sera consacrée à la synthèse et à l'étude des propriétés optiques et électrochimiques d'une nouvelle série de 2,3-diphénylbuta-1,3-diènes (**DPBs**) fonctionnalisés en

position 1 et 4 par des groupements thiényles (**T**), bithiényles (**BT**) et éthylènedioxythiophènes (**EDOT**). Ces dérivés **DPBs** seront tout d'abord préparés par une stratégie d'ouverture de cycle de précurseurs siloles par le fluorure de tétra-*n*-butylammonium (*n*Bu₄NF). Ce choix est lié aux connaissances et au savoir-faire de notre laboratoire dans la synthèse de siloles pour des applications en optoélectronique (OLEDs, photovoltaïque,...)²⁷⁻³⁰ qui constitue un axe majeur de l'équipe depuis de nombreuses années. D'un point de vue structural, ce choix est également motivé par le fait qu'il permet de contrôler la stéréochimie des **DPBs** ; cette méthode permettant exclusivement d'obtenir l'isomère (E,E). Cette stratégie permet également d'introduire facilement des groupements aryles en position 1,4. Le choix du motif thiophène est motivé par sa capacité à induire généralement un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission,³¹⁻³³ mais également, pour sa capacité à être électropolymérisé permettant une éventuelle extension de la conjugaison et des propriétés optoélectroniques.^{27, 34, 35} En effet, les interactions intra- et intermoléculaires présentes dans les polymères AIE leur confèrent généralement des propriétés optiques supérieures à celles des **AIEgens** de faible masse molaire telles qu'un rendement quantique de fluorescence plus élevé à l'état agrégé et à l'état solide, un déplacement de Stokes plus important ou encore, une meilleure photostabilité.^{36, 37} Les propriétés optiques de tous les **DPBs** ainsi que celles de tous les précurseurs siloles seront étudiées afin d'évaluer leurs propriétés AIE ainsi que leur photostabilité. Ces études photophysiques seront étayées par leur analyse structurale ainsi que par des calculs DFT. La fin de ce chapitre sera consacrée à l'étude du comportement électrochimique des **DPBs**, notamment avec leur polymérisation par oxydation électrochimique. Une étude préliminaire des propriétés électrochimiques (dopage de type *n* ou *p*) et optiques (gap, maxima d'absorption...) des polymères électrogénérés sera menée.

II. Synthèses, structures et propriétés optiques des siloles incorporant des groupements thiényles

1. Synthèse et caractérisation des précurseurs siloles

La stratégie retenue pour obtenir les **DPBs** portant des groupements thiényles consiste comme nous l'avons vu plus haut en l'ouverture du dérivé silole correspondant à l'aide de fluorure de tétra-*n*-butylammonium. Dans une première étape, les dérivés siloles comportant en position 2,5 les groupements thiényles (**sil-T**), bithiényles (**sil-BT**) et 2,3-éthylènedioxythiényles (**sil-EDOT**) ont été synthétisés en utilisant une méthode précédemment décrite par Tamao *et al.* (Figure 48).^{19, 38} Cette réaction est réalisée à partir du diméthylbis(diphényléthynyl)silane (**DMDPES**) préparé préalablement par l'attaque nucléophile du phénylacétylène de lithium sur le dichlorodiméthylsilane (Figure 48).³⁹ Ce dernier subit ensuite une cyclisation intramoléculaire réductrice en présence de naphthalène-lithium pour conduire au 2,5-dilithio-3,4-diphénylsilole qui réagit *in situ* avec du dichloro(*N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine)zinc (ZnCl₂-TMEDA). Le dérivé organozincique (**sil-ZnCl**) ainsi obtenu est

ensuite exploité pour réaliser un couplage de Negishi avec les dérivés du bromothiophène permettant l'accès au 1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-dithiénylsilole (**sil-T**) et au 1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-dibithiénylsilole (**sil-BT**) avec des rendements de 65% et 59%, respectivement.

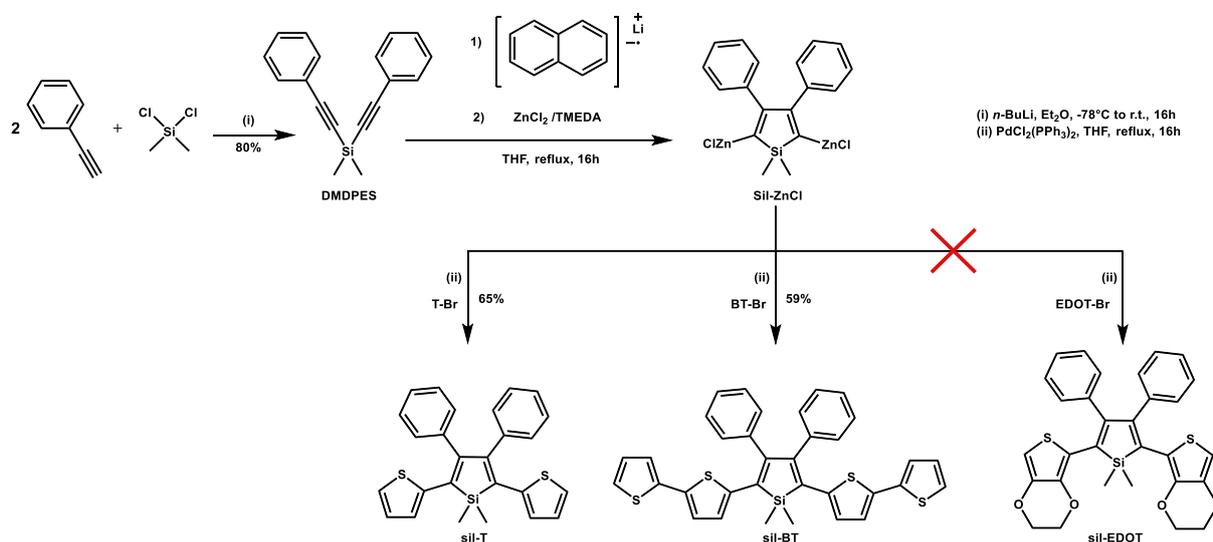


Figure 48. Première voie de synthèse utilisée pour obtenir les dérivés siloles via la méthode décrite par Tamao et al.

Cependant, dans ces conditions, aucune réaction n'a été observée avec le 2-bromoEDOT pour obtenir le **sil-EDOT**. Bien que ce résultat soit quelque peu surprenant, relativement peu de réactions de couplage de Negishi ont été réalisées en utilisant l'**EDOT** et la plupart ont été basées sur l'utilisation du dérivé organozincique de l'**EDOT** plutôt que sur le 2-bromoEDOT,^{40, 41} ce qui laisse suggérer que cette réaction fonctionne mal. Il est également intéressant de noter que Lang et al. ont reporté des problèmes synthétiques similaires lors de la synthèse de siloles incorporant des groupements ferrocène.⁴² En effet, aucune réaction ne fut observée lorsque la réaction de couplage de Negishi était réalisée entre le 2-bromoferrocène et le dérivé organozincique du silole. Cette réaction a pu être réalisée quand le brome a été remplacé par l'iode.

Pour pallier ce problème, nous avons donc choisi dans notre cas d'exploiter une autre stratégie basée sur un couplage de Stille entre le 2,5-dibromo-3,4-diphénylsilole (**sil-Br**) et le 2-triméthylstannyl-3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT-SnMe₃**). Cette seconde voie de synthèse a permis d'accéder aux trois dérivés du silole, y compris, le **sil-EDOT**. Ils ont été isolés sous la forme de solides jaune ou orangé pour le **sil-T** et le **sil-EDOT**, et rouge vif pour le **sil-BT** après purification sur gel de silice à l'abri de la lumière. Les rendements de couplage sont compris entre 40% et 50% (Figure 49).

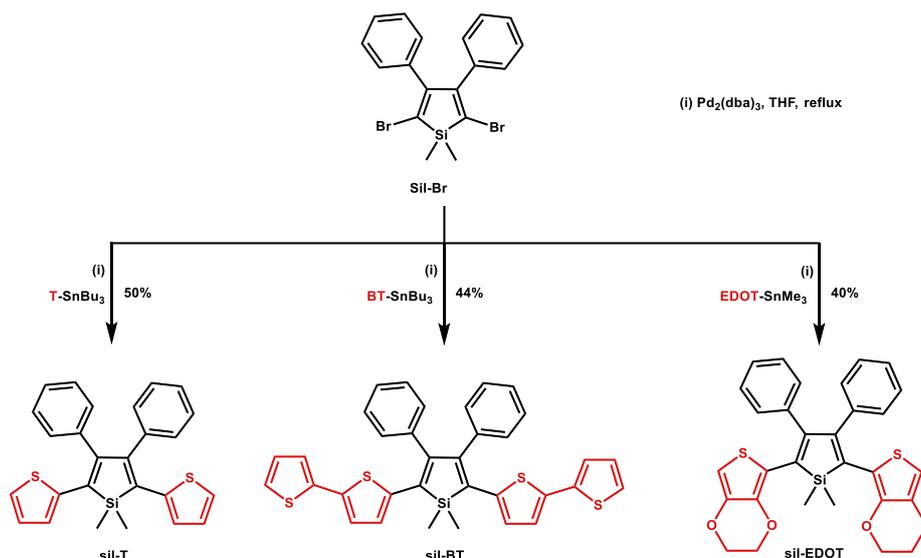


Figure 49 : Seconde voie de synthèse exploitant un couplage de Stille.

Les trois précurseurs siloles ont ensuite été caractérisés par spectroscopie RMN multinucléaire (¹H, ¹³C{¹H}, ²⁹Si{¹H}) et par spectrométrie de masse. Les analyses concernant le **sil-T** et le **sil-BT** sont en accord avec les données de la littérature.^{19, 38, 43} Concernant le **sil-EDOT**, la spectroscopie RMN ¹H nous a permis d'observer les CH₂ de l'**EDOT** avec un multiplet à 4,20 ppm ainsi que les groupements méthyles portés par le silicium à 0,62 ppm. La spectroscopie RMN ²⁹Si{¹H} met en évidence la présence d'un singulet à 10,8 ppm dont la valeur est dans la gamme de celles rencontrées pour les dérivés siloles (Figure 50).^{29, 44} Enfin, l'analyse par spectrométrie de masse haute résolution (HR-MS) confirme également la structure du **sil-EDOT** avec une valeur de *m/z* mesurée de 542,1050 Da pour une valeur théorique de 542,1042 Da.

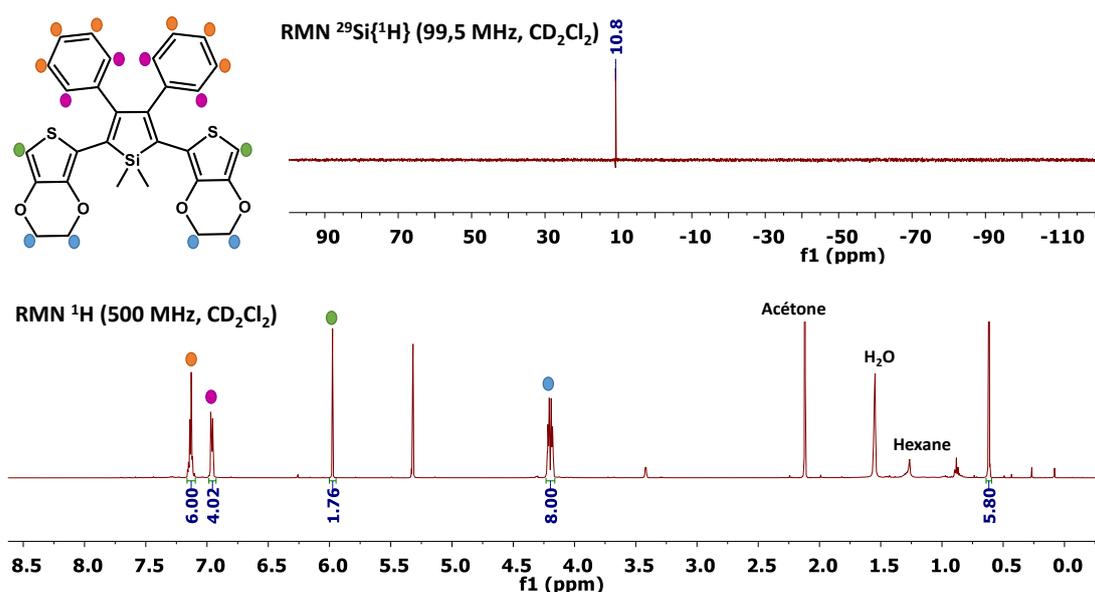


Figure 50. Spectres RMN ¹H et ²⁹Si{¹H} du **Sil-EDOT** dans CD₂Cl₂ à 298K.

2. Structures moléculaires des précurseurs siloles

Bien que les dérivés **sil-T** et **sil-BT** aient déjà été décrits dans la littérature, leur structure cristalline n'était pas connue.^{19, 38, 45} Seule la structure d'un analogue de **sil-BT** dans laquelle les groupements méthyles portés par le silicium sont remplacés par des groupements *tertio*-butyles a été rapportée.⁴⁵ Nous avons, par contre, réussi à obtenir des cristaux de **sil-EDOT** par évaporation lente d'une solution de **sil-EDOT** dans un mélange dichlorométhane / *n*-hexane. Ces cristaux ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X conduisant à la structure radiocristallographique présentée dans la **Figure 51**. A l'instar de l'analogue *tertio*-butylé de **sil-BT**,⁴⁵ un arrangement anti-coplanaire des thiophènes en position 2,5 par rapport au silole central est observé (**Figure 51**), l'angle de torsion entre les plans moyens des cycles thiophènes et silole étant de seulement 1,06°. Cet arrangement anti-coplanaire semble favorisé à la fois par la présence d'interactions S- π entre le thiophène et le phényle adjacent ($d_{S-\pi} = 3,24 \text{ \AA}$),⁴⁶ et par des interactions intramoléculaires entre l'atome de silicium et un des atomes d'oxygène de l'**EDOT** ; la distance Si...O de 3,04 Å étant en effet plus faible que la somme des rayons de van der Waals (3,62 Å). Afin d'examiner plus en détails cette interaction, nous avons enregistré le spectre RMN ²⁹Si à l'état solide du **sil-EDOT** et l'avons comparé à celui du **sil-T** où aucune interaction Si-O n'est présente. Comparé au **sil-T**, le spectre RMN CPMAS du ²⁹Si du **sil-EDOT** montre une différence d'environ 2 ppm pour les déplacements chimiques du silicium (**sil-EDOT** : 10,2 ppm et **sil-T** : 7,9 ppm), confirmant sans ambiguïté la présence de cette interaction.

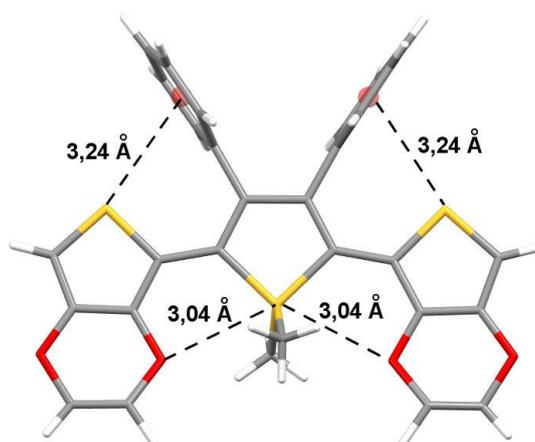


Figure 51. Structure radiocristallographique du **sil-EDOT** avec les interactions intramoléculaires Si-O et S- π .

3. Propriétés optiques des précurseurs siloles

Les propriétés d'absorption et d'émission des siloles obtenus sont regroupées dans le **Tableau 4**. Leurs spectres d'absorption UV-Visible et d'émission en solution dans le THF sont présentés dans la **Figure 52**.

Tableau 4 : Caractéristiques optiques des siloles *sil-T*, *sil-EDOT* et *sil-BT*.

	<i>sil-T</i>	<i>sil-EDOT</i>	<i>sil-BT</i>
$\lambda_{max\ abs} (nm, THF)$	416	440	474
$\lambda_{max\ em} (nm, THF)$	520	540	599
Φ_{THF}	0,01	0,02	0,03

Les bandes d'absorption et d'émission sont relativement larges pour les trois siloles et montrent un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission pour le *sil-EDOT* et le *sil-BT* par rapport au *sil-T*. Dans le cas du *sil-EDOT*, il résulte essentiellement de l'effet électronique plus donneur de l'*EDOT* par rapport au thiophène. Pour le *sil-BT*, ce comportement est attribué à l'augmentation de la conjugaison par l'ajout des deux unités thiophènes supplémentaires au système π . Les maxima d'absorbance sont de 416 nm, 440 nm et 476 nm et leur émission s'étend du jaune au orange/rouge avec des maxima à 520 nm, 540 nm et 599 nm pour le *sil-T*, *sil-EDOT* et *sil-BT*, respectivement. Enfin, tout comme d'autres siloles, les *sil-T*, *sil-EDOT* et *sil-BT* présentent un phénomène AIE bien marqué dans des mélanges THF-eau (10% - 90%). Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures fiables pour les *sil-EDOT* et *sil-BT* dans ces conditions de mesure liés à des phénomènes de photodégradation.

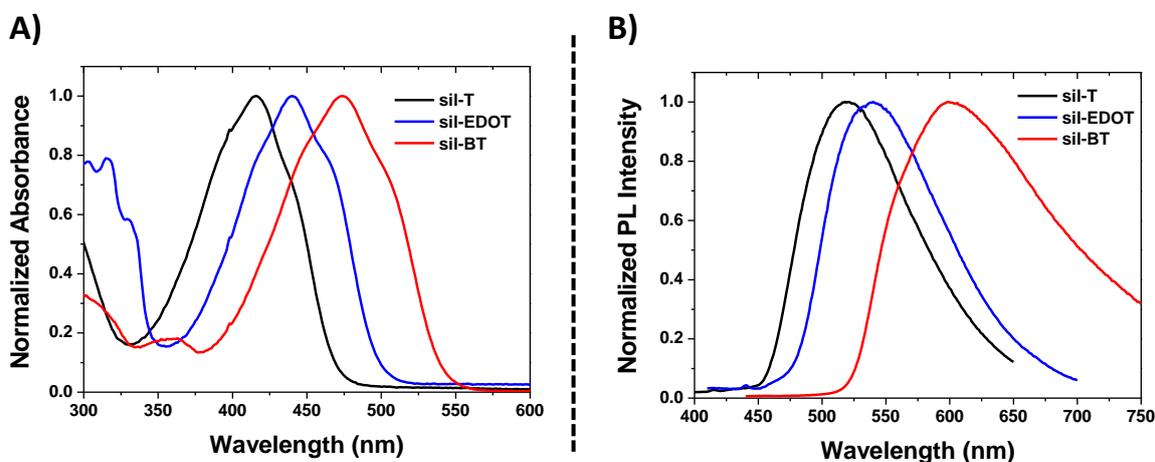


Figure 52. A) Spectres d'absorption UV-Visible et B) spectres d'émission normalisés dans le THF ($C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) de *sil-T* ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$), *sil-BT* ($\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) et *sil-EDOT* ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$).

En effet, au cours de l'étude des propriétés optiques des siloles, nous avons noté que contrairement à *sil-T* qui est stable en solution, les solutions non dégazées de *sil-EDOT* et de *sil-BT* se dégradent en présence de lumière (Figure 53). Bien que ces deux derniers ou leurs analogues aient déjà été décrits dans la littérature (*sil-EDOT* :⁴⁷⁻⁴⁹ et *sil-BT* :^{19, 38, 45, 50}), ce comportement n'a jamais été reporté à ce jour. L'irradiation d'une solution non dégazée de *sil-EDOT* et *sil-BT* par une lampe (365 nm, 8 W) conduit rapidement à leur décoloration. Lorsqu'on observe leur fluorescence, l'intensité

initiale de l'émission diminue rapidement au profit de l'apparition d'une nouvelle bande à plus haute énergie (Figure 53B et C). Dans le cas du **sil-EDOT**, cette dernière devient même plus intense que l'émission initiale. Ce changement de propriétés d'émission est très rapide pour le **sil-BT**. En effet, après 8-9 min d'irradiation, le spectre initial caractéristique du silole a totalement disparu. Il est à noter que ce phénomène n'est pas observé pour les solutions dégazées après 20 min d'irradiation ; leur spectre d'émission n'est pas modifié. Les spectres RMN ^1H de **sil-BT** avant et après irradiation montrent notamment la disparition du signal à $\delta = 0,76$ ppm caractéristique du groupement SiMe_2 du silole et s'accompagne de l'apparition de nombreux pics dans cette zone dont un singulet à $\delta = 0,35$ ppm pouvant correspondre à des oligodiméthylsiloxanes.

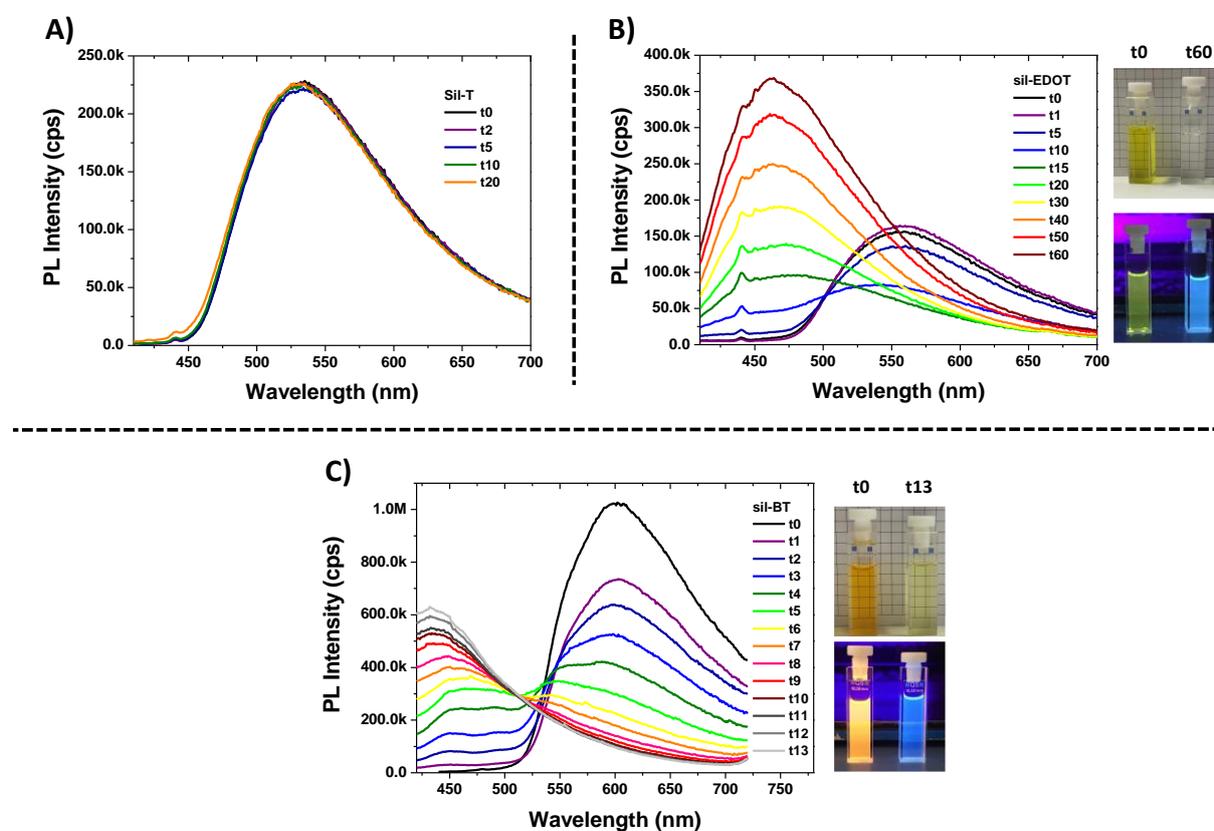


Figure 53. Evolution des spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm) de solutions non dégazées de **sil-T**, **sil-EDOT** et **sil-BT** dans le THF irradiées à 365 nm. Les photos montrent **sil-EDOT** et **sil-BT** avant et après irradiation sous lumière naturelle et sous UV ($\lambda_{\text{exc.}} = 365$ nm).

La photochimie des siloles a fait l'objet de quelques études dans les années 70-80. Les 2,5-diaryl siloles comme le **DMDPS** sont capables de cycloadditions [2+2] photoinduites soit avec eux-mêmes soit avec des accepteurs comme l'acide maléique ou le CS_2 .^{51, 52} Du fait de l'encombrement stérique conféré par les deux noyaux aromatiques en position 3 et 4, le **DMTPS** ne peut pas subir ce genre de réactions, mais il peut être photo-oxydé en solution dans l'éther pour conduire, entre autres, à des dibenzoylstilbènes (Figure 54).⁵³

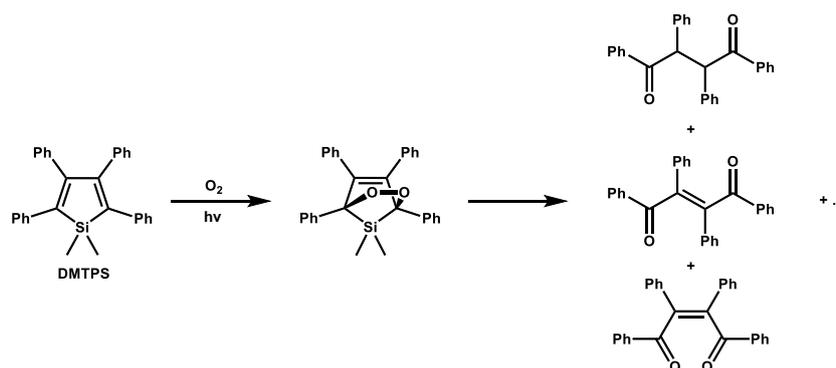


Figure 54. Réaction de photo-oxydation du **DMTPS** en solution dans l'éther (issue de la réf⁵³).

Le mécanisme supposé de cette réaction commencerait par une addition de type Diels-Alder du dioxygène sur le système diénique suivie de l'ouverture de l'espèce pontée en diradical oxygéné évoluant vers des cétones. Dans notre cas, un mélange complexe est obtenu duquel il est difficile d'identifier les composants. Toutefois, des bandes dans la zone des carbonyles (1764, 1721 et 1632 cm⁻¹) du spectre infrarouge (Figure 55) permettent de penser que des espèces analogues se sont formées lors de l'oxydation de **sil-BT**. Les bandes à 1068 cm⁻¹ et 1036 cm⁻¹ peuvent correspondre quant à elles à la vibration des groupes Si-O-Si.

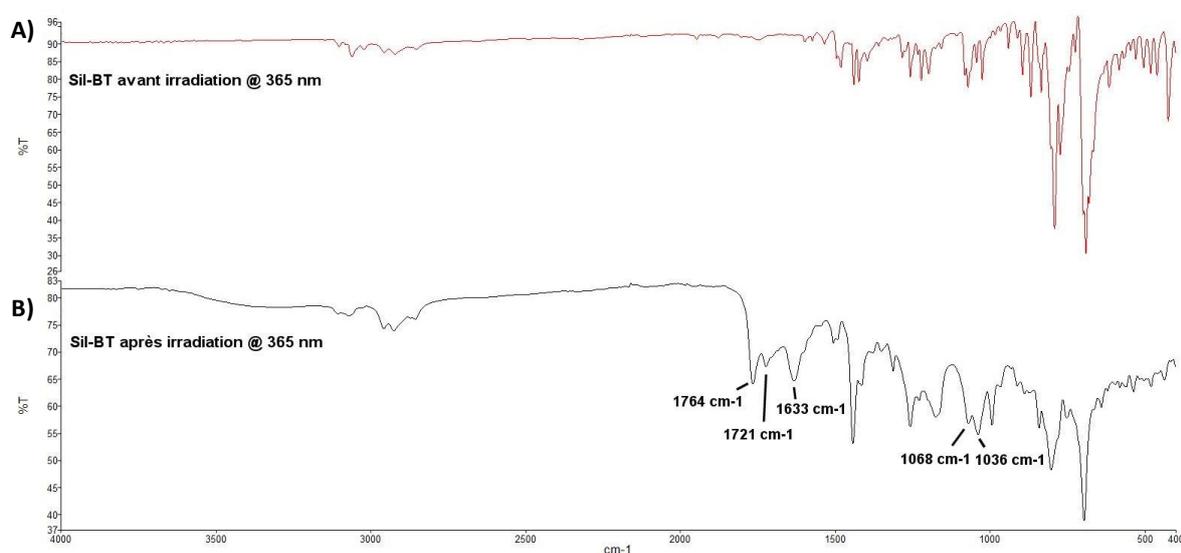


Figure 55. Spectres ATR-FTIR de **sil-BT** avant (haut) et après (bas) irradiation en solution non dégazée de THF pendant 2 minutes ($\lambda_{exc.} = 365 \text{ nm}$).

4. Calculs DFT des précurseurs siloles

Afin de compléter l'étude photophysique des dérivés siloles obtenus, des calculs DFT et TD-DFT (B3LYP 6-311G+(d,p)) ont été effectués sur les structures optimisées à l'état gazeux (calculs DFT B3LYP 6-31+G) ; l'expérience ayant montrée que les géométries obtenues se rapprochent de celles présentes en solution.⁵⁴ Elles présentent toutes un arrangement anti-coplanaire des hétérocycles

(Figure 56), comme observé expérimentalement pour **sil-EDOT** et pour l'analogue *tertio*-butylé de **sil-BT**.⁴⁵ Le Tableau 5 rassemble les angles de torsion entre le cycle silacyclopentadiène et les groupements périphériques ainsi que les longueurs de liaison entre les hétérocycles déterminés par DRX et calcul DFT.

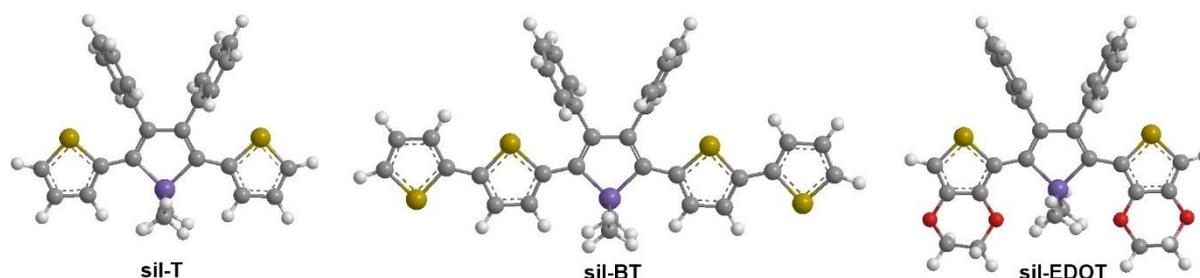


Figure 56. Structures optimisées par DFT (B3LYP 6-31+G) de **sil-T**, **sil-BT** et **sil-EDOT**.

De manière générale, les calculs DFT reproduisent bien les données expérimentales obtenues par DRX. Les quelques différences entre les angles de torsion expérimentaux et calculés proviennent du *packing* moléculaire dans la maille cristalline qui impose des contraintes structurales supplémentaires. Dans la direction des positions 2 et 5 du cycle central, le système π adopte une géométrie très plane laissant présager d'une bonne extension de la conjugaison suivant cet axe. Cette géométrie ainsi que l'établissement d'interactions S- π induisent une disposition quasi-orthogonale du plan des noyaux aromatiques en positions 3 et 4.

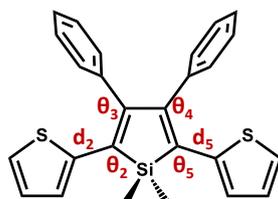


Figure 57. Localisation des paramètres structuraux.

Tableau 5. Paramètres structuraux des siloles (se référer à la Figure 57 pour leur localisation dans la structure).

	sil-T	sil-EDOT	sil-BT^b
θ_2^a	- (7,0°)	1,06° (6,9°)	9,83° (3,3°)
θ_3	- (79,1°)	87,82° (79,2°)	74,80° (81,7°)
θ_4	- (79,1°)	87,82° (79,2°)	87,47° (81,8°)
θ_5	- (7,0°)	1,06° (6,9°)	1,46° (3,3°)
d_2	- (1,44 Å)	1,440 Å (1,44 Å)	1,464 Å (1,43 Å)
d_5	- (1,44 Å)	1,440 Å (1,44 Å)	1,458 Å (1,43 Å)

^a Valeurs observées dans la maille cristalline. Entre parenthèses, les paramètres structuraux des structures optimisées en phase gaz par calculs DFT (B3LYP 6-31+G). ^b Valeurs de l'analogue *tertio*-butylé, tirées de la réf ⁴⁵

Les orbitales frontières, leurs niveaux d'énergie, la longueur d'onde de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et sa force d'oscillateur sont rassemblés dans la **Figure 58**. Dans tous les cas, la disposition des orbitales HOMO et LUMO typique des siloles est bien retrouvée.⁵⁵ On note que le remplacement des groupements latéraux thiophène de **sil-T** par des groupements **EDOT** dans **sil-EDOT** entraîne la déstabilisation des niveaux HOMO et LUMO. Ceci reflète bien le caractère donneur plus marqué de l'EDOT par rapport au thiophène.⁵⁶ L'impact de cet effet étant plus prononcé sur le niveau HOMO (+0,35 eV) que sur le niveau LUMO (+0,21 eV), le gap HOMO-LUMO de **sil-EDOT** (2,85 eV) se retrouve donc diminué par rapport à celui de **sil-T** (2,99 eV). L'augmentation du nombre d'unités thiophène dans **sil-BT** entraîne une forte stabilisation du niveau LUMO ce qui réduit encore plus fortement le gap HOMO-LUMO (2,39 eV). Les calculs TD-DFT montrent que la transition $S_0 \rightarrow S_1$ observée dans les spectres d'absorption correspond dans tous les cas à la transition HOMO \rightarrow LUMO. Les valeurs calculées des maxima d'absorption vont dans le même sens que les valeurs expérimentales (**Tableau 4**), la combinaison de l'augmentation de l'effet donneur et l'extension de la conjugaison entraînant l'effet bathochrome observé.

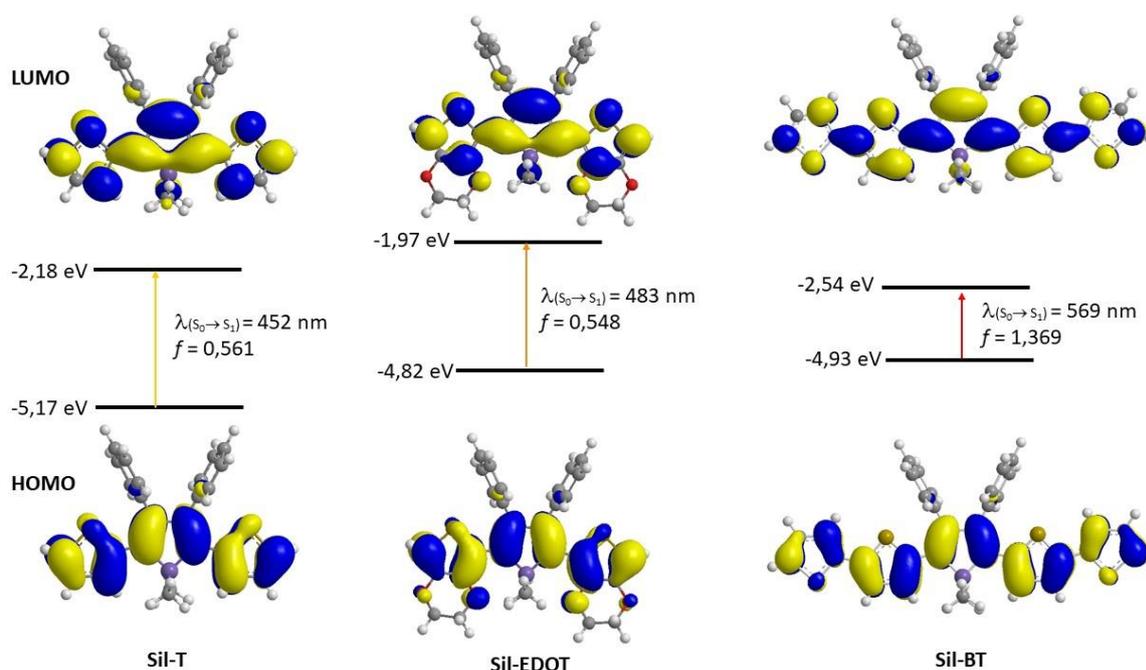


Figure 58. Orbitales frontières, niveaux d'énergie et valeurs associées à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ obtenus par calculs TD-DFT (B3LYP 6.311+G(d,p)).

La synthèse et la caractérisation des précurseurs siloles étant décrites, la suite de ce chapitre sera consacrée aux 2,3-diphénylbutadiènes (**DPBs**) correspondants.

III. Synthèse, structures et propriétés optiques des 2,3-diphénylbutadiènes (DPBs) incorporant des groupements thiényles

1. Synthèse et caractérisation des DPBs

La dernière étape de synthèse pour obtenir les trois **DPBs** consiste à réaliser l'ouverture des siloles par un traitement au fluorure de tetra-*n*-butylammonium ($n\text{Bu}_4\text{NF}$) (Figure 59).

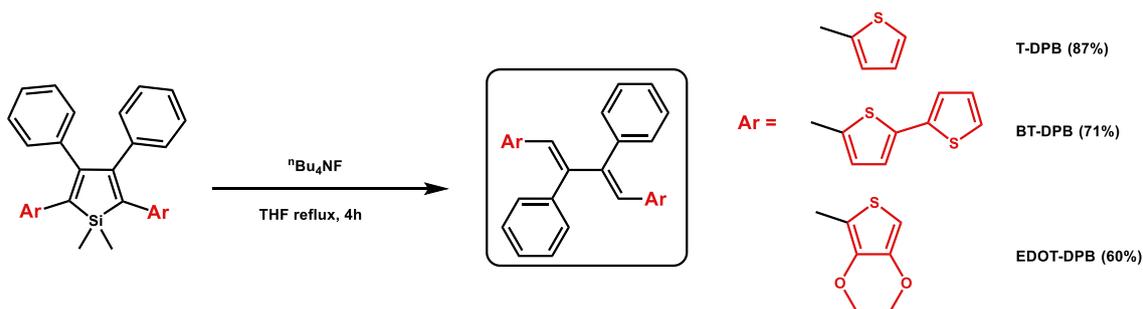


Figure 59. Synthèse des DPBs par désilylation via l'utilisation d'ions fluorures.

Cette méthode permet d'obtenir, avec des relativement bons rendements, les **T-DPB** (87%), **EDOT-DPB** (60%) et **BT-DPB** (71%) après recristallisation dans un mélange dichlorométhane / *n*-hexane. L'élimination du groupement SiMe_2 a été confirmée par spectroscopie RMN ^1H comme le montre le spectre obtenu pour **EDOT-DPB**, présenté à titre d'exemple (Figure 60).

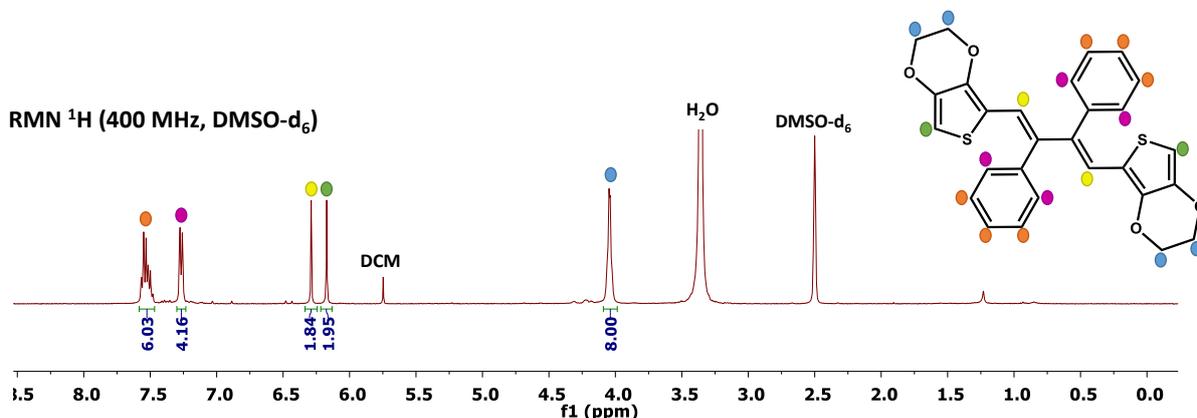


Figure 60. Spectre RMN ^1H du **EDOT-DPB** dans le DMSO-d_6 à 298 K.

Comme attendu, le spectre RMN ^1H du **EDOT-DPB** indique la disparition du pic caractéristique des SiCH_3 à 0,62 ppm et l'apparition d'un singulet à 6,29 ppm attribué aux protons éthyléniques du butadiène. Il est à noter que ces signaux sont absents des spectres RMN ^1H obtenus après irradiation des siloles, l'ouverture du cycle silacyclopentadiène par photo-oxydation conduisant préférentiellement à des produits carbonyles.

2. Structures moléculaires des DPBs

Les structures radiocristallographiques de **T-DPB** et de **BT-DPB** ont été obtenues par l'évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / *n*-hexane (Figure 61A, B et C pour **T-DPB** et D, E et F pour **BT-DPB**). En revanche, pour **EDOT-DPB**, il nous a été impossible d'obtenir des cristaux de bonne qualité pour la DRX. Sa structure moléculaire ainsi que celles des deux autres **DPBs** ont par contre été optimisées par calcul DFT (B3LYP 6.31G) et les résultats sont rassemblés dans la Figure 65.

Le motif butadiène adopte une orientation coplanaire avec une longueur de liaison C=C de 1,36 Å qui est en accord avec les **DPBs** connus.^{19, 20} Les groupements thiényles (**T**) et bithiényles (**BT**) sont orientés dans des plans proches de celui du motif butadiène avec des angles de torsion de 6,14° et de 20,09°, respectivement. On observe une orientation similaire à celles des siloles entre les phényles et le cœur de la molécule, qui sont proches d'être perpendiculaires. Des angles de 83,51° pour le **T-DPB** et de 79,96° pour le **BT-DPB** sont d'ailleurs notés. Une distance S- π de 3,38 Å entre le soufre des groupements thiophènes et les phényles adjacents suggère une interaction significative.

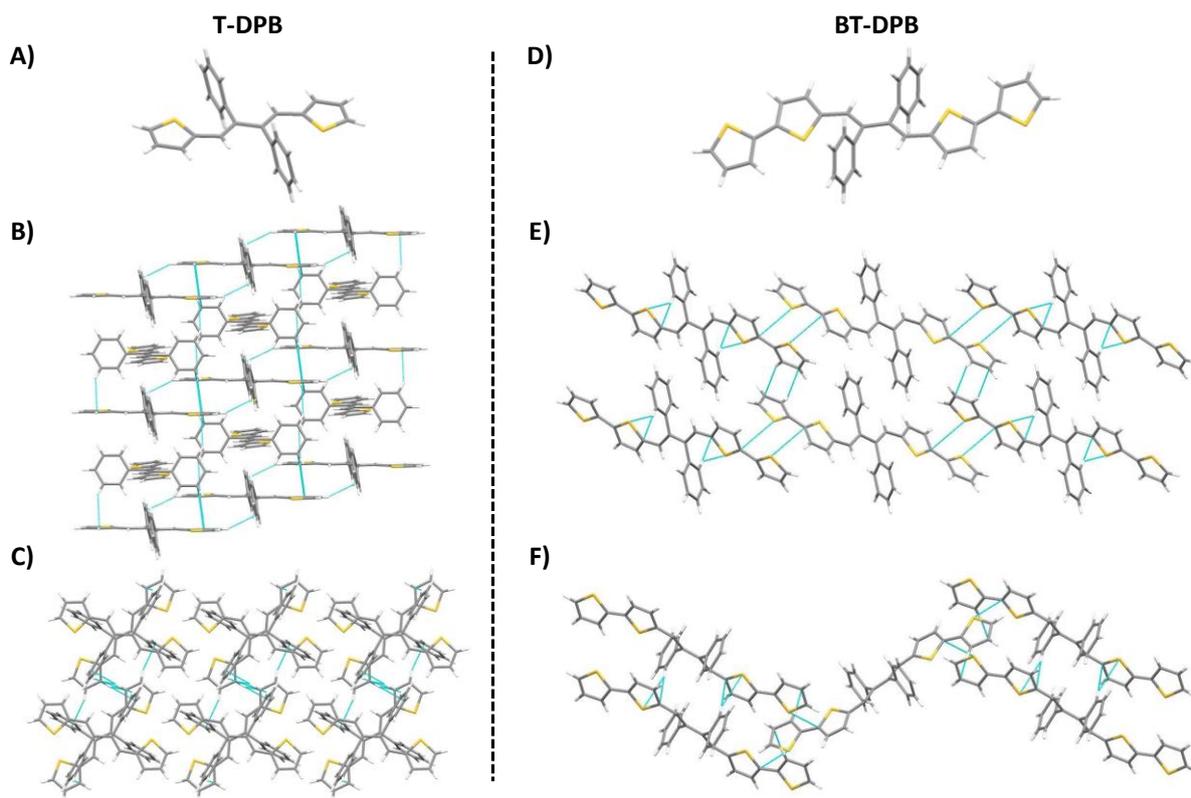


Figure 61. Structure RX du monocristal et de leur arrangement cristallin A), B), C) du **T-DPB** et D), E), F) du **BT-DPB**.

Dans le cas du **T-DPB**, celui-ci cristallise en unités dimériques, probablement à cause de l'arrangement perpendiculaire des phényles par rapport au motif butadiène (Figure 61B et C). Une faible interaction de type C-H/ π est uniquement observée entre deux molécules adjacentes ($d = 2,9$

Å).⁵⁷ Concernant le **BT-DPB**, les molécules s'organisent selon des chaînes en « zig-zag » résultant de la présence d'interactions CH- π ($d = 3,5$ Å) et CH-S ($d = 3,5$ Å) qui sont plus importantes que les interactions π - π (Figure 61E et F).

La présence des interactions CH- π pour le **T-DPB** et le **BT-DPB** participe à la restriction des mouvements de rotation des cycles aromatiques à l'état solide, mais ces interactions sont trop faibles pour être maintenues en solution. Couplé au fait que ces deux molécules ne présentent pas d'interaction de type π -stacking, les **T-DPB** et **BT-DPB** semblent présenter les prérequis nécessaires pour avoir des propriétés AIE.^{15, 58, 59}

3. Propriétés optiques des DPBs

Les propriétés d'absorption et d'émission des **DPBs** ainsi que celles du 1,2,3,4-tetraphénylbutadiène (**TPB**) sont regroupées dans le Tableau 6. Les spectres d'absorption UV-Visible et d'émission de ces composés sont rassemblés dans la Figure 62.

Tableau 6 : Caractéristiques optiques des **DPBs**.

	T-DPB	EDOT-DPB	BT-DPB	TPB
λ_{abs} (nm) (ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)))	346 (27 700)	365 (36 100)	408 (39 700)	320 (26 800)
	362 (38 800)	383 (56 700)	434 (53 700)	332 (27 200)
	382 (29 500)	405 (49 500)	460 (39 100)	348 (18 300)
λ_{em} (nm)	452	466	529	395
Φ_{THF} (%)	1	1	- ^c	0,1
Φ_{agr} (%) ^a	16	11	- ^c	28
$E_{g\ opt}$ (eV) ^b	3,11	2,94	2,56	3,34

^a agrégation avec une proportion H₂O :THF (8 : 2); ^b Différence d'énergie HOMO-LUMO déterminée à partir des longueurs d'onde de seuil λ_{onset} du spectre d'absorption, $E_g = hc/\lambda_{onset} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$; ^c Rendement quantique non déterminé à cause de la trop grande photoréactivité.

Le domaine d'absorption des **DPBs** se trouve entre 340 nm et 460 nm avec des structures vibroniques plus marquées que dans le spectre de **TPB** (Figure 62A).^{10, 60} De la même manière que pour les siloles, un déplacement bathochrome de l'absorption est noté par augmentation de l'effet donneur des groupements situés en position 1 et 4 suivant la séquence Ph < T < EDOT < BT, l'allongement de la conjugaison pour le **BT-DPB** comparé au **T-DPB** venant se rajouter à cet effet (Tableau 6). Le gap optique ($E_{g(opt)}$), estimé par la longueur d'onde de seuil d'absorption, suit la même tendance : $E_{g(opt)}$ (**TPB**) = 3,34 eV > $E_{g(opt)}$ (**T-DPB**) = 3,11 eV > $E_{g(opt)}$ (**EDOT-DPB**) = 2,94 eV > $E_{g(opt)}$ (**BT-DPB**) = 2,56 eV. Les spectres d'émission des **DPBs** en solution dans le THF montrent la même tendance due aux mêmes effets (Figure 62B) que ceux observés dans les spectres d'absorption. Comparée aux **DPBs**, la fluorescence de **TPB** est extrêmement faible, c'est pourquoi son spectre d'émission n'a pas été représenté. Le domaine d'émission s'étend du bleu pour le **T-DPB** ($\lambda_{max} = 451$ nm) et l'**EDOT-DPB** ($\lambda_{max} = 466$ nm) jusqu'au vert pour le **BT-DPB** ($\lambda_{max} = 529$ nm). La disparition des structures vibroniques à l'état excité, comme cela est généralement le cas (cf. chapitre d'introduction), indique une plus grande

flexibilité structurale dans cet état. Cette particularité semble expliquer les faibles rendements quantiques observés en solution dans le THF pour ces **DPBs** (Tableau 6). Toutefois, ces valeurs sont à prendre avec précaution en raison de la grande photoréactivité que nous avons pu constater, le cas extrême étant celui de **BT-DPB** pour lequel cette mesure n'est pas réalisable.

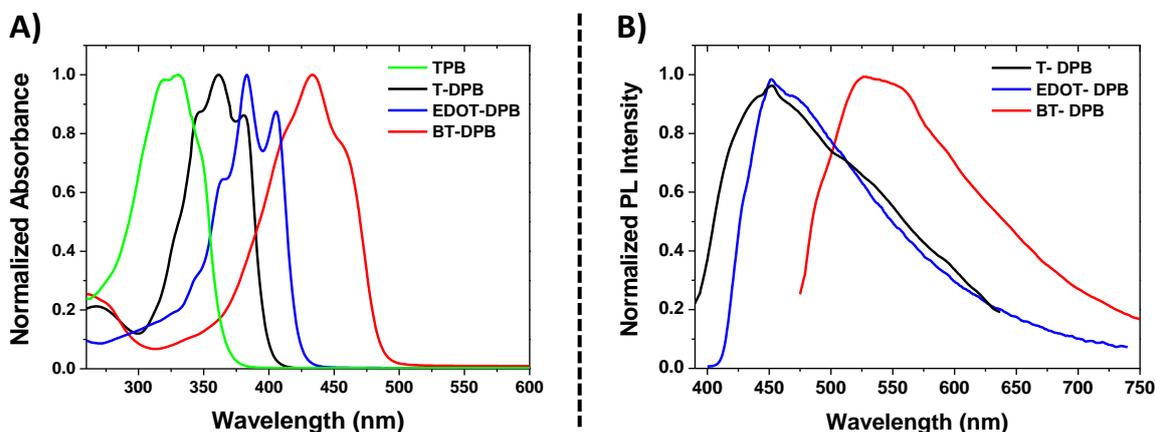


Figure 62. A) Spectre d'absorption et B) Spectre d'émission normalisés dans le THF du **TPB** (uniquement absorbance, courbe verte) et des **DPBs** (**T-DPB** ($\lambda_{exc} = 360$ nm, courbe noire), **BT-DPB** ($\lambda_{exc} = 445$ nm, courbe rouge) et **EDOT-DPB** ($\lambda_{exc} = 380$ nm, courbe bleue).

A l'instar de l'étude de photostabilité qui a été réalisée avec les siloles, nous avons mesuré l'évolution dans le temps de la fluorescence de solutions de **BT-DPB** dans le THF irradiées à 365 nm (8 W). La Figure 63 montre une décroissance extrêmement rapide de l'intensité d'émission jusqu'à un temps d'irradiation de 5 minutes puis une stabilisation vers un état photo-stationnaire. Ce phénomène étant le même que la solution soit dégazée ou non, on peut penser qu'il ne s'agit pas d'une réaction de photo-oxydation comme dans le cas des siloles. Alors que les spectres d'émission demeurent inchangés au cours de l'irradiation, ceux d'absorption montrent la diminution en intensité des bandes à 460, 434 et 408 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 363 nm (Figure 63C). Il est à noter que le même spectre d'émission est obtenu, que la solution soit excitée à 365 ou à 390 nm. Cela indique que l'espèce formée photochimiquement n'est pas ou très peu fluorescente. Bien que cette espèce n'ait pas été clairement identifiée, il est fort probable que le phénomène observé soit une photo-isomérisation *Z-E* du système butadiène, celle-ci pouvant être suivie d'une réaction de photocyclisation.⁶

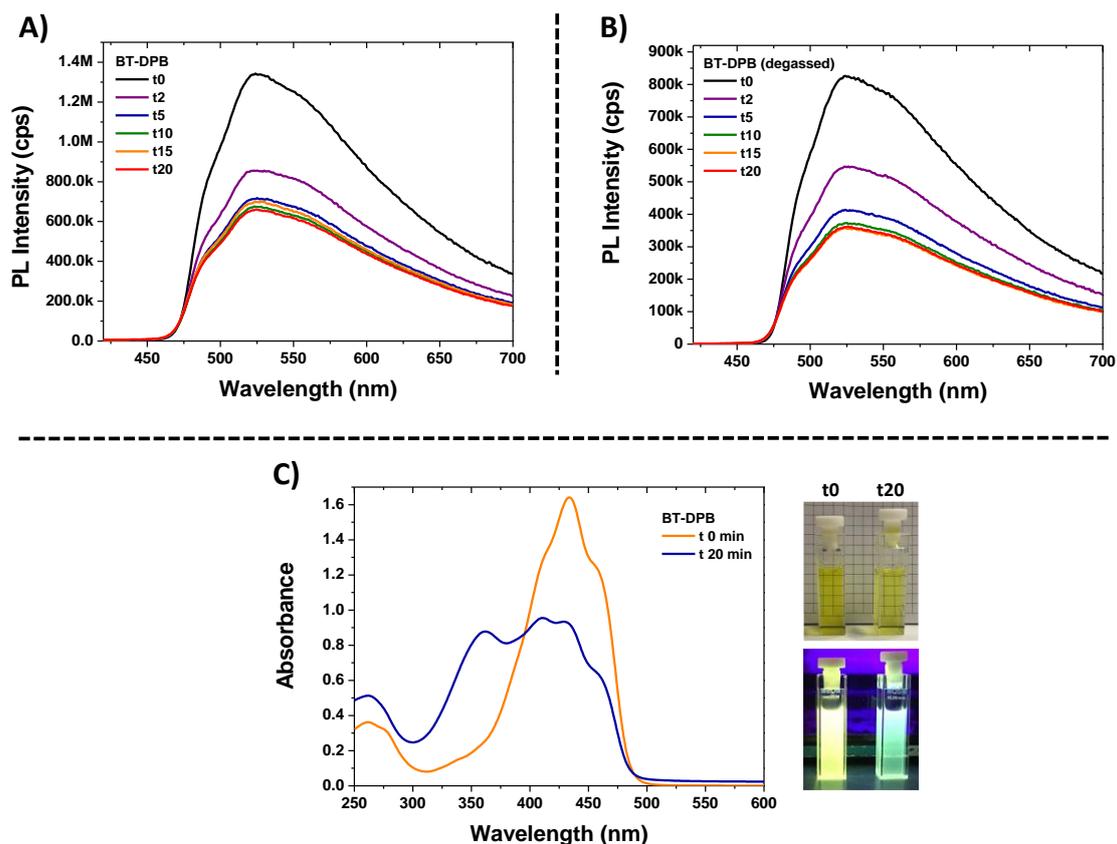


Figure 63. Evolution des spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$) en fonction du temps de solutions de **BT-DPB** irradiées sous lampe UV à 365 nm : A) en solution non dégazée, B) en solution dégazée et C) Spectres d'absorption de **BT-DPB** en solution dans le THF avant et après irradiation à 365 nm pendant 20 minutes. Les photos montrent les solutions avant (à gauche, t0) et après irradiation (à droite, t20).

La photostabilité des autres **DPBs** a également été étudiée. L'évolution de l'intensité de leur fluorescence au cours de temps sous irradiation UV à 365 nm est présentée dans la Figure 64. Il n'a pas été possible de comparer leur comportement avec celui du **TPB**, ce dernier étant trop peu fluorescent en solution pour obtenir des résultats probants.

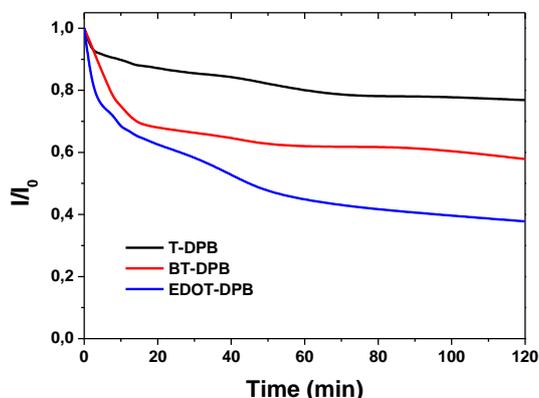


Figure 64. Evolution de l'émission de solutions de **DPBs** dans le THF en fonction du temps ($C = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, 8 W).

EDOT-DPB est le moins photostable de tous les **DPBs** avec une perte de 60 % de l'intensité d'émission au bout de 120 minutes d'irradiation. A l'opposé, comme observé avec **sil-T**, **T-DPB** est le plus stable mais il montre tout de même une perte d'intensité de près de 20%.

4. Calculs DFT des DPBs

Des calculs DFT et TD-DFT (B3LYP 6-311G+(d,p)) ont également été effectués sur les structures optimisées à l'état gazeux (calculs DFT B3LYP 6-31+G) des **DPBs** (Figure 65).

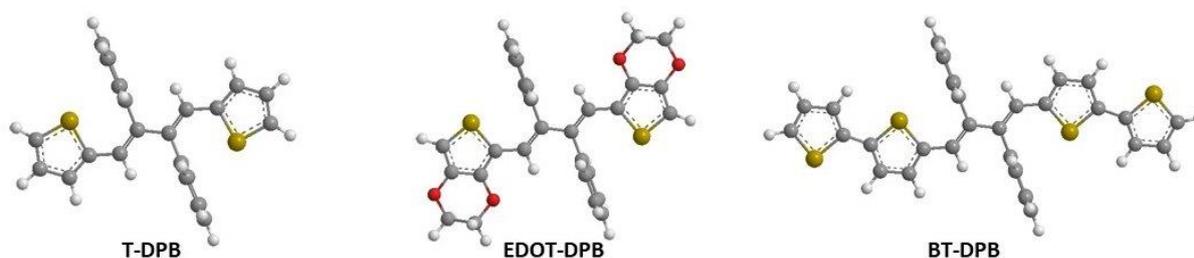


Figure 65. Structures optimisées à l'état gazeux par calculs DFT (B3LYP 6-31+G) de **T-DPB**, **EDOT-DPB** et **BT-DPB**.

Toutes les structures présentent un arrangement anti-coplanaire des hétérocycles par rapport au plan du butadiène (Figure 65) ; l'atome de soufre pointant vers le nuage π du noyau aromatique adjacent, comme observé expérimentalement dans les structures RX de **T-DBP** et de **BT-DPB** (Figure 61). Le Tableau 7 rassemble les angles de torsion entre le plan du butadiène et les groupements en positions 1 et 4 déterminés par DRX et calculs DFT.

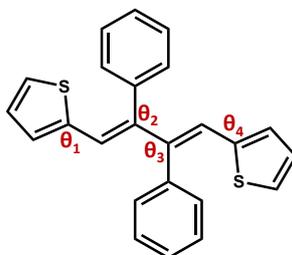


Figure 66. Localisation des paramètres structuraux.

Tableau 7. Paramètres structuraux des butadiènes (se référer à la Figure 66 pour leur localisation dans la structure).

	T-DBP	EDOT-DBP	BT-DBP	TPB^b
θ_1^a	6,14° (0,0°)	- (2,3°)	20,09° (0,0°)	31,86° (21,2°)
θ_2	83,51° (89,5°)	- (87,4°)	79,96° (89,5°)	70,22° (70,7°)
θ_3	83,51° (89,5°)	- (87,4°)	79,96° (89,5°)	70,22° (70,7°)
θ_4	6,14° (0,0°)	- (2,4°)	20,09° (0,0°)	31,86° (21,2°)

^a Valeurs observées dans la maille cristalline. Entre parenthèses, les paramètres structuraux des structures optimisées en phase gaz par calculs DFT (B3LYP 6-31 G). ^b Valeurs tirées de la structure déposée à la CCDC sous le N° 298498.

Comme on peut le voir dans le Tableau 7, hormis pour **TPB**, les résultats des calculs DFT ont tendance à fortement minimiser les angles de torsion entre le plan du butadiène et des unités

thiophène adjacentes (θ_1 et θ_2), ainsi qu'à maximiser les angles de torsion avec les noyaux aromatiques en positions 2 et 3 (θ_2 et θ_3), par rapport aux données expérimentales obtenues par DRX. Ces différences entre valeurs calculées et expérimentales proviennent du *packing* moléculaire qui impose des contraintes structurales supplémentaires. Dans **T-DPB**, **EDOT-DPB** et **BT-DPB**, le système π adopte une géométrie très plane laissant présager une bonne extension de la conjugaison suivant cet axe. Les calculs reproduisent bien l'interaction $S\cdots\pi$ qui induit, à l'état gazeux, l'augmentation de l'angle de torsion des noyaux aromatiques en positions 2 et 3 par rapport à ce qui est observé à l'état solide. Cette interaction liée au fait que la géométrie qui en découle correspond à la minimisation des gênes stérique ne se retrouve pas dans **TPB**. De ce fait, les noyaux aromatiques en position 2 et 3 conservent un angle de torsion important avec le cœur butadiénique dans la maille cristalline comme à l'état gazeux. L'extension de la conjugaison est diminuée par rapport aux unités thiophènes. Les orbitales frontières, leurs niveaux d'énergie, la longueur d'onde de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et sa force d'oscillateur sont rassemblés dans la **Figure 67**.

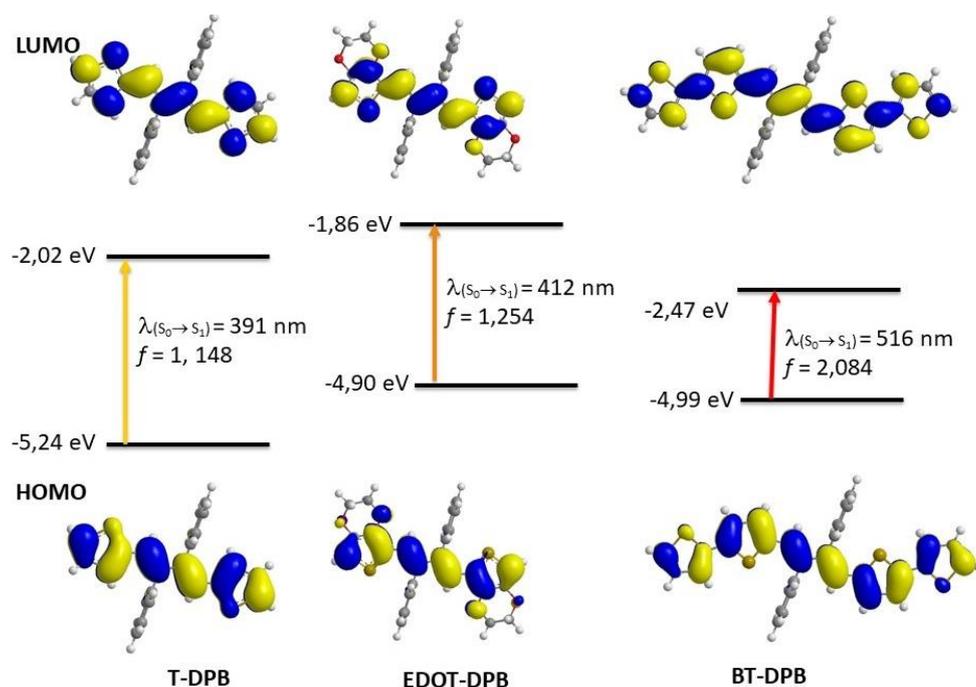


Figure 67. Orbitales frontières, niveaux d'énergie et valeurs associées à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ obtenus par calculs TD-DFT (B3LYP 6.311+G(d,p)).

On constate que du fait de leur orthogonalité par rapport à l'axe de conjugaison, les noyaux aromatiques en positions 2 et 3 ne sont pas impliqués dans les orbitales frontières. A l'instar des siloles, on remarque que le renforcement du caractère donneur des groupements latéraux entraîne la déstabilisation différentielle des niveaux HOMO et LUMO, dans laquelle on retrouve bien la séquence EDOT > T > Ph (**TPB** : $E_{\text{HOMO}} = -5,45$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -1,77$ eV, $E_g = 3,68$ eV). Un effet plus prononcé est également observé entre **T-DPB** et **EDOT-DPB** pour le niveau de la HOMO (+0,34 eV) et la LUMO (+0,16

eV) : la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est alors diminuée pour **EDOT-DPB** (3,04 eV) par rapport à celle de **T-DPB** (3,22 eV). Le gap HOMO-LUMO de **BT-DPB** (2,52 eV) est encore plus réduit du fait de la présence de deux unités thiophènes supplémentaires qui stabilisent le niveau de la LUMO. Ces valeurs sont très proches des gaps optiques mesurés sur les spectres d'absorption UV-Visible (Tableau 6) et montrent d'une part que les géométries optimisées à l'état gazeux sont proches de celles adoptées par les **DBPs** en solution et que les interactions solvant-soluté sont très faibles à l'état excité. Enfin, les calculs TD-DFT montrent que la transition $S_0 \rightarrow S_1$ observée dans les spectres d'absorption correspond dans tous les cas à la transition HOMO \rightarrow LUMO. Les valeurs calculées des maxima d'absorption sont en accord avec les valeurs expérimentales. Le déplacement bathochrome résulte de la combinaison de l'effet donneur avec l'augmentation de la conjugaison.

5. Etude de l'effet AIE des DPBs

Le comportement AIE des **DPBs** a été étudié à partir de dix solutions de concentration fixe contenant des proportions différentes d'un mélange THF/eau (Figure 68). Avec l'augmentation de la quantité d'eau, les molécules de **DPBs** ont tendance à s'agréger entraînant une augmentation de l'intensité d'émission. En raison de leur photosensibilité, les solutions ont toutes été préparées dans un environnement sombre et les mesures effectuées le plus rapidement possible. De $f_w = 0\%$ à $f_w = 70\%$ pour le **T-DPB** (Figure 68A) et jusqu'à $f_w = 60\%$ pour l'**EDOT-DPB** (Figure 68B), l'émission enregistrée est très faible, ce qui montre une efficacité des mouvements de rotation des noyaux aromatiques pour activer les voies de désexcitation non-radiatives. Dès que la proportion en eau augmente, l'émission est nettement améliorée pour atteindre un maximum à $f_w = 80\%$ pour **T-DPB** et **EDOT-DPB**. On peut également noter que, par rapport à l'état solvaté (Figure 62B), l'agrégation induit l'apparition de structures vibroniques dans les spectres d'émission traduisant la restriction des mouvements moléculaires accompagnant le phénomène AIE. Ce dernier s'observe par une augmentation du rendement quantique de fluorescence passant de $\Phi_{\text{THF}} = 1\%$ à $\Phi_{f_w=80\%} = 11\%$ pour le **T-DPB** et de $\Phi_{\text{THF}} = 1\%$ à $\Phi_{f_w=80\%} = 16\%$ pour l'**EDOT-DPB** ; valeurs classiquement rapportées pour d'autres **MPBs**.^{10, 15, 21, 61} Au-delà de cette teneur, l'intensité lumineuse se met à diminuer, de manière beaucoup plus prononcée pour le **T-DPB** que pour l'**EDOT-DPB**. Ce comportement a déjà été observé, notamment avec le dicyanodistyrylbenzène⁶² et la quinoline malonitrile⁶³ et a été attribué à la formation d'agrégats amorphes dans lesquels l'empilement moléculaire est aléatoire. Cette hypothèse aurait pu être étayée en comparant l'évolution de l'émission à l'état cristallin ou amorphe si des cristaux d'**EDOT-DPB** avaient été obtenus. Concernant **BT-DPB**, nous avons vu qu'en raison de sa grande photo-réactivité, il n'était pas possible de réaliser des mesures fiables en solution. Il est toutefois possible de noter un léger effet AEE (Figure 68C), mais ce butadiène reste de ce fait un candidat peu intéressant du point de vue applicatif.

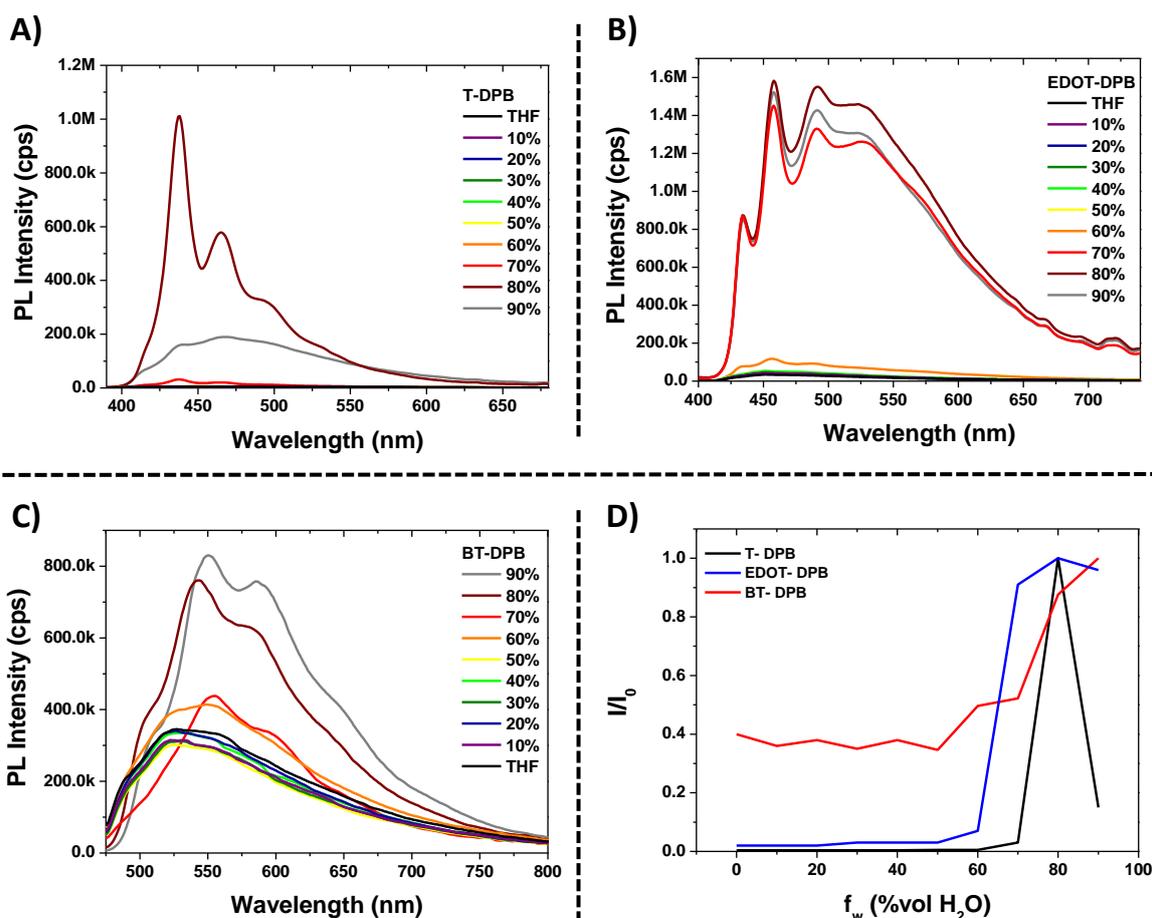


Figure 68. Spectres d'émissions A) du **T-DPB** ($C = 3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$), B) du **BT-DPB** ($C = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 445 \text{ nm}$), C) de l'**EDOT-DPB** ($C = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$) en fonction des proportions d'eau (f_w) et D) Valeurs de I/I_0 en fonction de la proportion en eau (f_w) du **T-DPB** (noir), du **BT-DPB** (rouge) et de l'**EDOT-DPB** (bleu), avec I_0 correspondant à l'intensité d'émission maximale mesurée.

IV. Propriétés électrochimiques et d'électropolymérisation

1. Etude des monomères DPBs

L'étude électrochimique des **DPBs** par voltampérométrie cyclique (CV) a été réalisée par le Dr. Joëlle Rault-Berthelot de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). Les données électrochimiques obtenues pour les **DPBs** sont regroupées dans le **Tableau 8** suivies de leurs voltamogrammes cycliques présentés dans la **Figure 69**. Une vague de réduction irréversible est observée pour les trois **DPBs** à un potentiel de -2,38 V pour **T-DPB**, -2,08 V pour **BT-DPB** et -2,39 V pour **EDOT-DPB** (**Figure 69A**). Le potentiel de seuil de la première vague de réduction ($E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$) permet de déterminer le niveau énergétique de l'orbitale LUMO des trois butadiènes en exploitant le formalisme de Jenekhe : $\text{LUMO (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{red}} \text{ (vs. ECS)} + 4,4]$.⁶⁴ On obtient alors -2,38 eV pour **T-DPB**, -2,28 eV pour **EDOT-DPB** et -2,59 eV pour **BT-DPB** ; valeurs qui suivent la même tendance que celles obtenues par calculs DFT (**T-DPB** : -2,02 eV, **EDOT-DPB** : -1,86 eV et **BT-DPB** : -2,59 eV).

Concernant le processus d'oxydation (Figure 69B), les trois **DPBs** présentent plusieurs vagues d'oxydation successives comprises entre 0,25 V et 2,25 V (Tableau 8). **T-DPB** possède le potentiel de la première vague d'oxydation le plus élevé avec un potentiel de 0,98 V, suivie de deux autres vagues à 1,81 V et 1,93 V. Trois vagues d'oxydation sont également notées pour **BT-DPB** ($E_{\text{Ox}}^{\text{Ox}} = 0,78 \text{ V}$, 0,91 V et 2,12 V). Dans le cas de **EDOT-DPB**, deux vagues d'oxydation supplémentaires sont observées et la première oxydation s'effectue au potentiel le plus bas à 0,63 V (Tableau 8). De la même manière que précédemment, la détermination du potentiel de seuil d'oxydation ($E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$) permet d'accéder à l'énergie des orbitales HOMO en utilisant le formalisme de Jenekhe : $\text{HOMO (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} \text{ (vs. ECS)} + 4,4]$.⁶⁴ Ainsi, on obtient pour les niveaux HOMO les valeurs suivantes (les valeurs obtenues par calculs DFT sont notées entre parenthèses) : -5,28 eV (-5,24 eV) pour **T-DPB**, -4,95 eV (-4,90 eV) pour **EDOT-DPB** et -5,06 eV (-4,99 eV) pour **BT-DPB**.

Tableau 8 : Caractéristiques électrochimiques des **DPBs**.

	T-DPB	EDOT-DPB	BT-DPB
$E_{\text{red}} \text{ (V)}$	-2,36	-2,39	-2,08
$E_{\text{onset red}}$	-2,02	-2,12	-1,81
$E_{\text{LUMO}} \text{ (eV)}^a$	-2,38	-2,28	-2,59
$E_{\text{ox}} \text{ (V)}$	0,98 / 1,81 / 1,93	0,63 / 1,40 / 1,58 / 1,90 / 2,17	0,78 / 0,91 / 2,12
$E_{\text{onset ox}} \text{ (V)}$	+0,88	+0,55	+0,66
$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)}^b$	-5,28	-4,95	-5,06
$E_{\text{g}} \text{ (CV)} \text{ (eV)}$	2,90	2,67	2,47
$E_{\text{g}} \text{ (opt)} / E_{\text{g}} \text{ calc}$	3,11 / 3,22	2,94 / 3,04	2,56 / 2,52

^a déterminée avec la relation $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{onset red}} \text{ (vs. ECS)} + 4,4]$, ^b déterminée avec la relation $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{onset ox}} \text{ (vs. ECS)} + 4,4]$

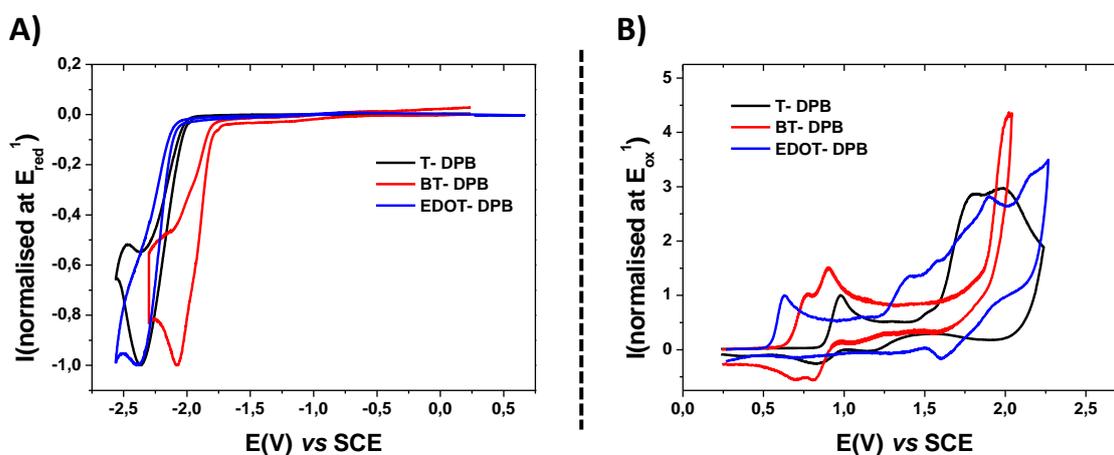


Figure 69. Voltammogrammes cycliques normalisés de la réduction A) et de l'oxydation B) des **DPBs** dans le dichlorométhane avec Bu_4NPF_6 comme électrolyte support ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} .

A partir des valeurs précédentes, il est facile de déterminer la gap HOMO-LUMO des trois **DPBs** ($E_{g(CV)} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$). Ainsi, les gaps pour **T-DPB**, pour **BT-DPB** et pour **EDOT-DPB** sont de 2,90 eV, 2,47 eV et 2,67 eV, respectivement. La valeur de E_g suit l'ordre **T-DPB** > **EDOT-DPB** > **BT-DPB**, ce qui concorde avec les résultats déterminés par la méthode optique et théorique et montre une fois encore, par rapport au groupement thiophène, l'augmentation de l'effet donneur du groupement EDOT et la combinaison de l'augmentation de l'effet donneur avec celui de la conjugaison pour les groupements bithiophènes. En faisant varier la vitesse de balayage en potentiel, des comportements différents entre les trois **DPBs** (Figure 70, 71 et 72) sont notés.

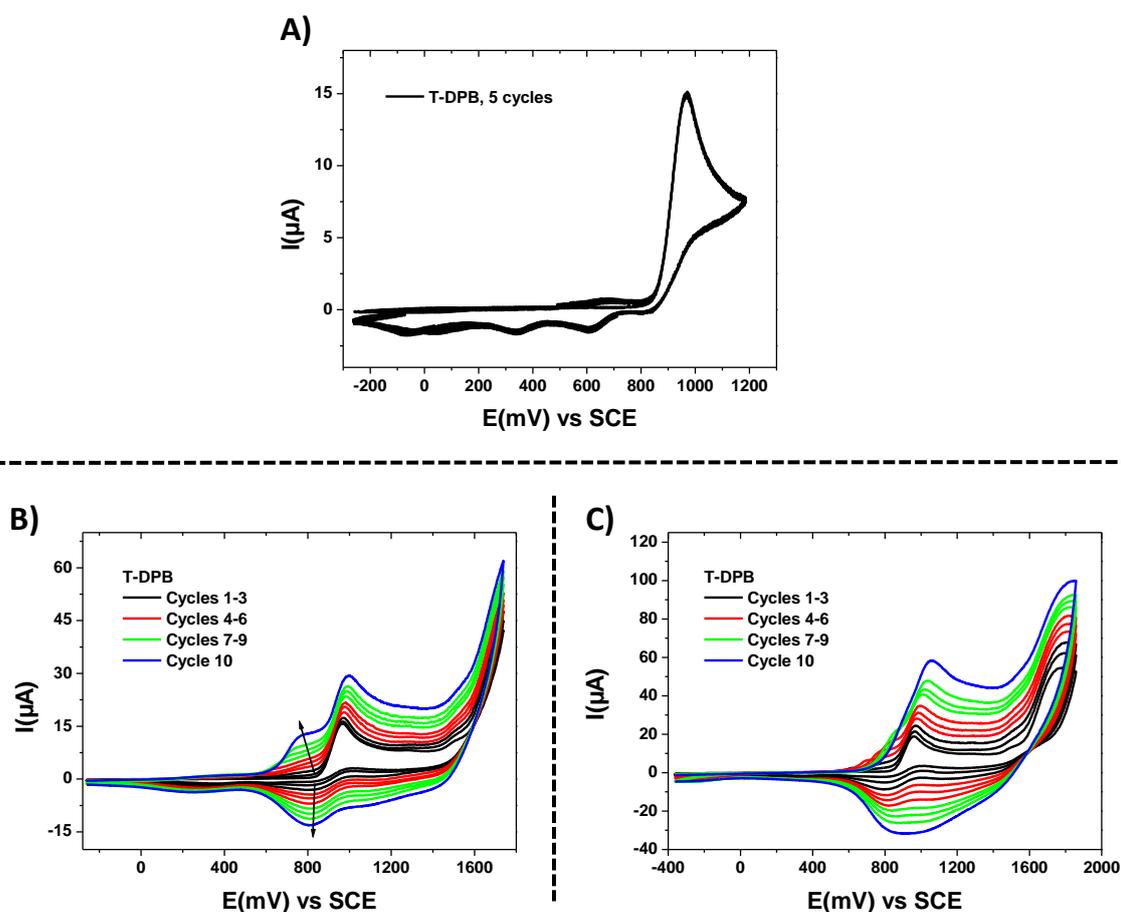


Figure 70. Voltammogrammes cycliques du **T-DPB** ($C = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le dichlorométhane avec Bu_4NPF_6 , comme électrolyte de support ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , A) succession de 5 cycles de -260 mV à 1180 mV, B) Succession de 10 cycles de -260 mV à 1740 mV et C) Succession de 10 cycles de -370 mV à 1860 mV.

La première oxydation de **T-DPB** est irréversible quelle que soit la vitesse de balayage (Figure 70A). Lorsque les balayages de potentiel se poursuivent au-delà de la seconde oxydation (1740 mV, Figure 70B), un processus d'électropolymérisation se produit comme le montre l'émergence d'un nouveau système redox à des potentiels moins anodiques que la première oxydation de **T-DPB**. Ce processus aboutit à la formation d'un dépôt insoluble à la surface de l'électrode correspondant au

poly(T-DPB). La présence de ce dépôt complique la compréhension des processus électrochimiques se déroulant au-delà de 1,93 V puisque cette troisième oxydation peut être à la fois liée à l'oxydation du **T-DPB** mais également, à celle du **poly(T-DPB)**. Enfin, le processus d'électrodéposition s'intensifie avec le nombre de cycles mais aussi en augmentant la borne anodique atteinte lors de l'oxydation (1860 mV, **Figure 70C**), on note toutefois un léger et constant décalage du potentiel de seuil du dépôt correspondant à une suroxydation du polymère formé à l'électrode.

Pour **EDOT-DPB**, dès la première vague, l'oxydation est irréversible (**Figure 71A**) comme pour le **T-DPB**. Le processus d'électrodéposition s'observe à partir de 0,9 V et s'intensifie avec l'augmentation du potentiel (**Figure 71B, C et D**). De ce fait, il est difficile d'attribuer la nature des processus d'oxydation entre ceux provenant de **EDOT-DPB** et ceux liés au **poly(EDOT-DPB)**, qui s'effectuent à des potentiels supérieurs ($E = 1,58 \text{ V}, 1,82 \text{ V}, 2,17 \text{ V}$).

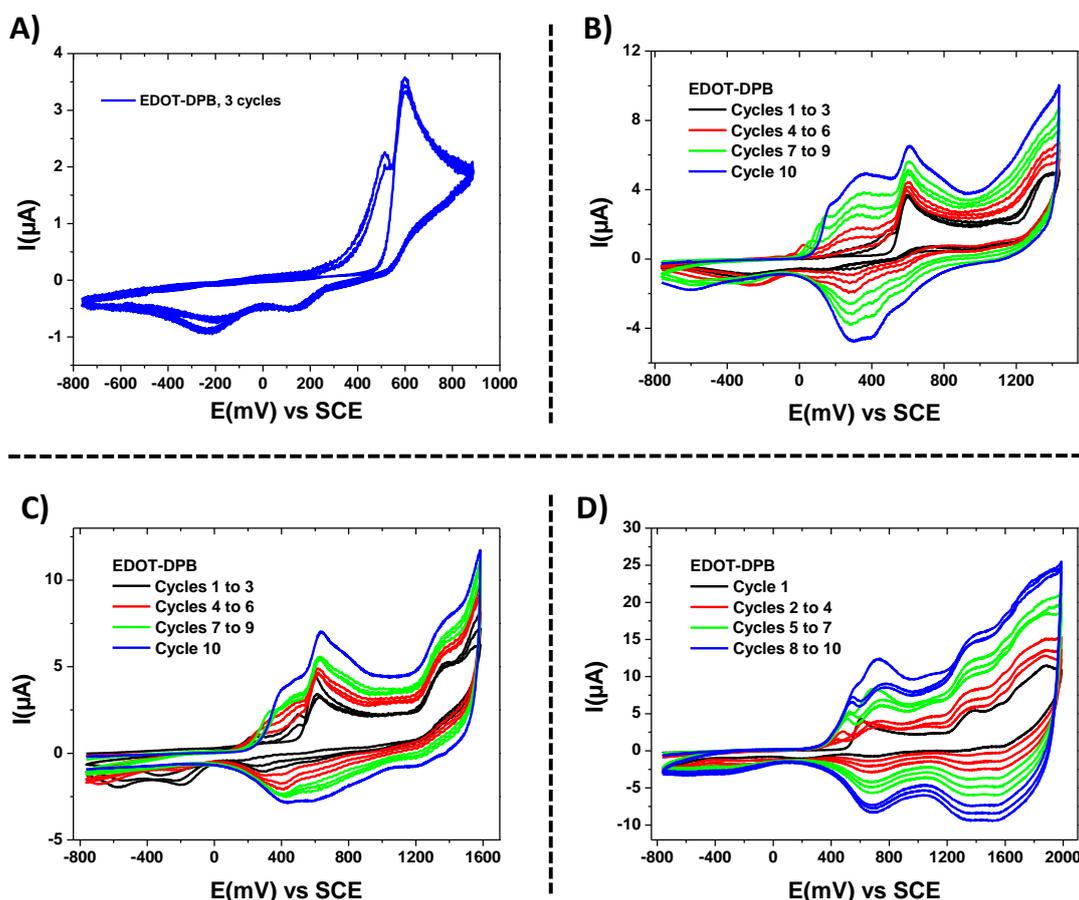


Figure 71. Voltamogrammes cycliques de l'**EDOT-DPB** ($C = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le dichlorométhane avec Bu_4NPF_6 comme électrolyte support ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , A) succession de 3 cycles de -760 mV à 890 mV, B) Succession de 10 cycles de -775 mV à 1430 mV, C) Succession de 10 cycles de -775 mV à 1600 mV, D) Succession de 10 cycles de 775 mV à 1980 mV

Concernant **BT-DPB**, les deux premières vagues d'oxydation sont réversibles (**Figure 72A**), indiquant une plus grande stabilité des espèces oxydées (**BT-DPB $^{\bullet+}$** , **BT-DPB $^{2+}$**). Cette plus grande

stabilité est probablement liée à la plus grande conjugaison de cette molécule par rapport à **T-DPB**, qui permet une plus grande stabilisation des radicaux formés. L'électrodéposition sur l'électrode apparait avant la troisième vague d'oxydation, ce qui est classiquement observé dans d'autres systèmes moléculaires analogues.^{65, 66} Tout comme pour **T-DPB** et **EDOT-DPB**, il est difficile de réaliser l'étude électrochimique après la formation du dépôt puisque l'oxydation a lieu simultanément sur **BT-DPB** et le **poly(BT-DPB)** en formation.

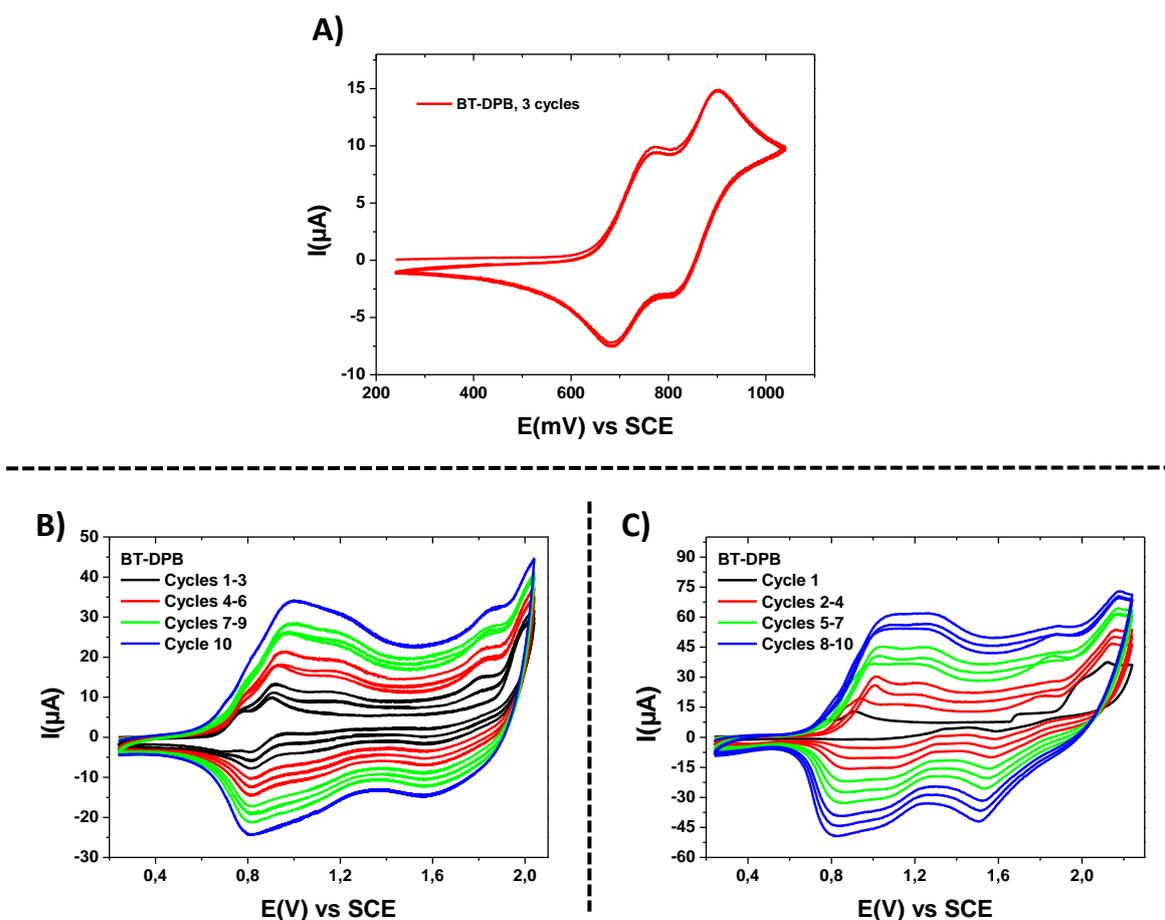


Figure 72. Voltammogrammes cycliques du **BT-DPB** ($C = 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le dichlorométhane avec Bu_4NPF_6 comme électrolyte support ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), électrode de travail à disque de platine, vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , A) Succession de 3 cycles de 240 mV à 1040 mV, B) Succession de 10 cycles de 240 mV à 2050 mV et C) Succession de 10 cycles de 240 mV à 2230 mV.

Comme nous venons de le voir, les trois **DPBs** sont sensibles au processus d'oxydation : seul le **BT-DPB** semble stable pour les deux premières oxydations, puisque pour **T-DPB** et **EDOT-DPB**, les vagues d'oxydation ne sont pas réversibles. Dans tous les cas, la présence des groupements thiényles permet l'électropolymérisation des **DPBs** après la deuxième vague de balayage en oxydation et conduit à la formation des polymères **poly(DPBs)** à la surface de l'électrode.

2. Etude des polymères poly(DPBs)

Le dépôt qui se forme au cours de l'oxydation des monomères de **DPBs** implique un couplage entre deux unités thiényle, bithiénylle ou EDOT. En effet, les positions adjacentes à l'atome de soufre du thiophène⁶⁷ ou de l'EDOT⁶⁸⁻⁷⁰ peuvent être engagées par oxydation dans la formation de polymères. Le polymère ainsi formé possédera son propre comportement électrochimique qui dépend aussi bien de la molécule étudiée, du potentiel atteint pour réaliser le processus de polymérisation ainsi que du nombre de cycles réalisé pour former le polymère. Le mécanisme proposé d'électropolymérisation peut être similaire à celui des autres dérivés du thiophène et débute par la formation du radical cation à l'anode lorsqu'un potentiel égal ou supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué (Figure 73). Deux radicaux cations vont ensuite se coupler pour conduire à un dihydrodimère, qui perdra deux protons et par réaromatisation, formera le dimère neutre. Le dimère formé est plus facilement oxydable que le monomère initial et est rapidement converti en radical cation qui donnera à son tour lieu à un nouveau couplage et une nouvelle déprotonation. La polymérisation se poursuit ainsi par la succession d'étapes électrochimiques et chimiques.

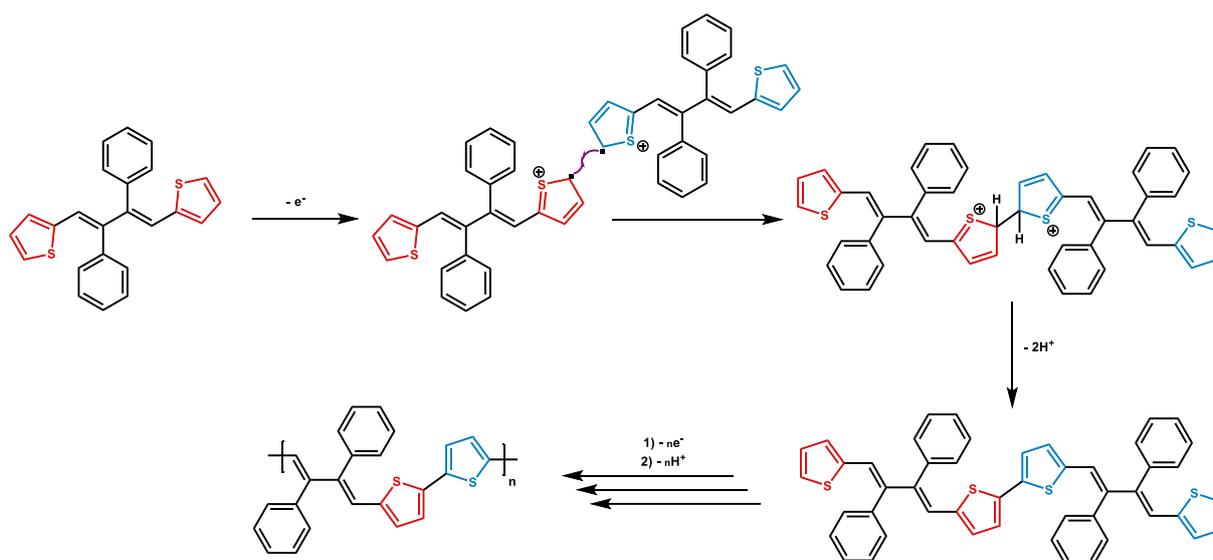


Figure 73. Mécanisme supposé d'électropolymérisation.

Les trois polymères issus du **T-DPB**, du **BT-DPB** et de l'**EDOT-DPB** sont électroactifs en raison de leur réponse aussi bien en oxydation et en réduction. Ils sont alors susceptibles d'être dopés soit en ajoutant des électrons (dopage type *n*, réduction) soit en enlevant des électrons (dopage type *p*, oxydation). Les **poly(T-DPB)**, **poly(BT-DPB)** et **poly(EDOT-DPB)** présentent tous un processus de réduction beaucoup moins intense que celui d'oxydation (Figure 74). Les données mesurées sur les polymères sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques électrochimiques des **poly(DPBs)**.

	poly(T-DPB)	poly(BT-DPB)	poly(EDOT-DPB)
E_{red} (V)	-1,17	-1,40	-1,41
E_{onset red}	-0,81	-0,94	-1,10
E_{LUMO} (eV)^a	-3,59	-3,46	-3,30
E_{ox} (V)	+1,06	+1,17	+0,76
E_{onset ox} (V)	+0,73	+0,68	+0,34
E_{HOMO} (eV)^b	-5,13	-5,08	-4,74
E_g (CV) (eV)	1,54	1,62	1,44
E_g (opt)^c	1,96	1,90	1,45

^a déterminée avec la relation $E_{LUMO} = -[E_{onset red} + 4,4]$, ^b déterminée avec la relation $E_{LUMO} = -[E_{onset ox} + 4,4]$, ^c $E_g = hc/\lambda_{onset} 1,6 \cdot 10^{-19}$

Le processus de dopage de type *n* du **poly(T-DPB)** présente la plus faible intensité de tous les polymères formés. Il est caractérisé par une vague de réduction réversible à -1,17 V avec un potentiel de seuil de réduction de -0,81 V (Figure 74A). Le processus de dopage de type *p* montre quant à lui une vague d'oxydation réversible à +1,06 V avec un potentiel de seuil de +0,73V. Ces potentiels de seuil de réduction et d'oxydation montrent que le **poly(T-DPB)** possède un niveau HOMO de -5,13 eV légèrement déstabilisé et un niveau LUMO de -3,59 eV fortement stabilisé par rapport aux niveaux HOMO et LUMO du **T-DPB** (-5,28 et -2,38 eV, respectivement). Ce polymère présente également un faible gap de $E_{g(CV)} = 1,54$ eV.

Le **poly(BT-DPB)** possède un comportement similaire au **poly(T-DPB)** avec un dopage de type *n* plus intense (Figure 74B). Lors de la réduction, une vague réversible est observée à -1,39 V avec un potentiel de seuil de -0,94 V. Au niveau de l'oxydation, le maximum de la vague est atteint à +1,18 V avec un potentiel de seuil de +0,68 V. Par rapport au **BT-DPB**, l'énergie du niveau HOMO du **poly(BT-DPB)** de -5,08 eV, est pratiquement inchangée. Par contre, l'énergie du niveau LUMO est de à -3,46 eV, soit une stabilisation de 0,87 eV par rapport au monomère initial.

Enfin, pour le **poly(EDOT-DPB)**, l'intensité mesurée pour le dopage de type *p* est moins intense pour l'oxydation à +0,76 V par rapport au **poly(T-DPB)** et au **poly(BT-DPB)** (Figure 74C). Sa vague de réduction est observée à -1,41 V et celle de l'oxydation à +0,75 V. Du point de vue des niveaux d'énergie, la même tendance que pour les deux autres polymères est notée. Le niveau HOMO de -4,74 eV est moins affecté par la polymérisation que le niveau LUMO de -3,3 eV, qui lui est stabilisé de 1,02 V par rapport au monomère.

Une forte différence d'intensité entre la réduction et l'oxydation est notée en particulier pour le **poly(T-DPB)**. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par la faible diffusion des cations tétra-*n*-butylammonium (nBu_4N^+) au sein des chaînes de polymère pour assurer l'électroneutralité. Ceci reflète l'influence sur les propriétés électrochimiques des différents facteurs structuraux des films

électrodéposés, que ce soit en termes de densité ou de porosité et l'importance de la nature de l'électrolyte support pour les études d'électropolymérisation.⁷¹⁻⁷⁴

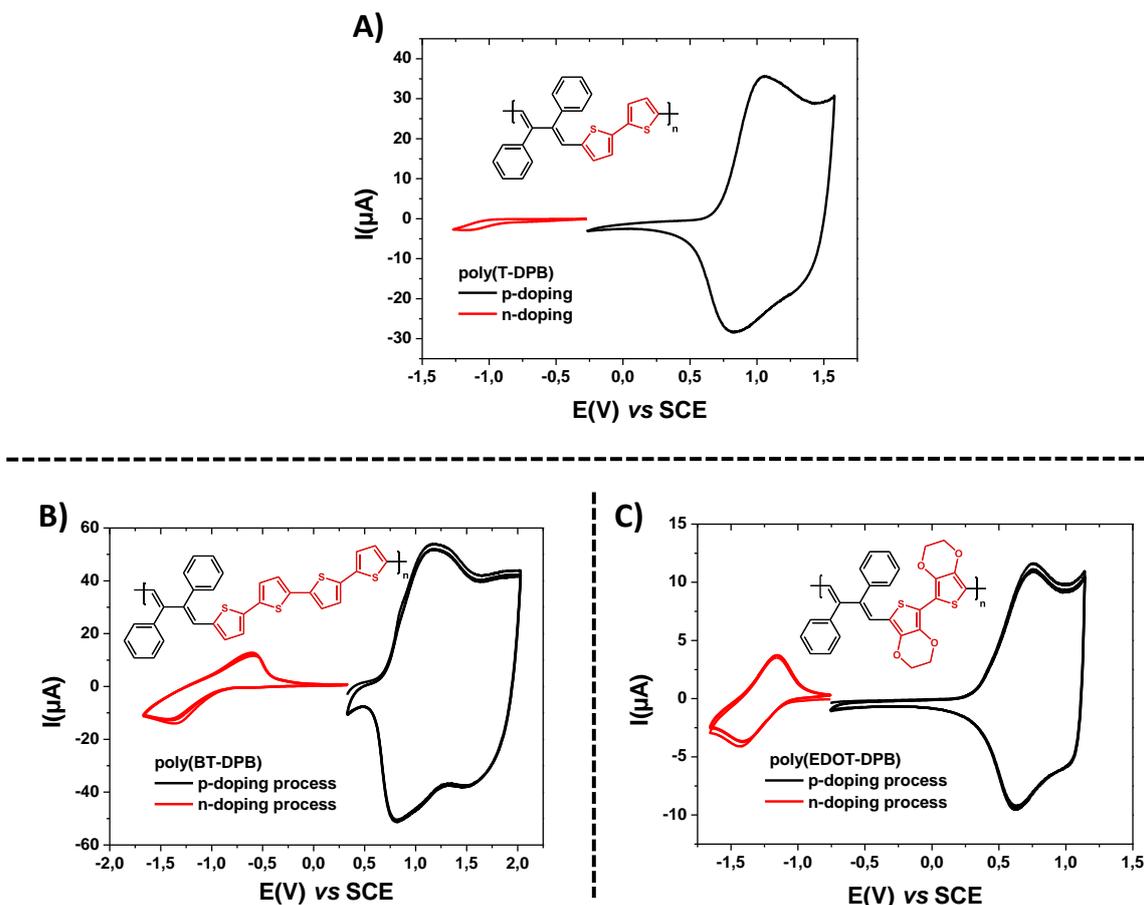


Figure 74. Voltammogrammes cycliques des **poly(DPBs)** dans le dichlorométhane avec Bu_4NPF_6 comme électrolyte support ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , électrode de travail à disque de platine, en noir, le processus de dopage p (oxydation) et en rouge, le processus de dopage n (réduction), A) **poly(T-DPB)** obtenu à partir d'une solution de **T-DPB** après 10 cycles entre -1,27 et 1,58 V, B) **poly(BT-DPB)** obtenu à partir d'une solution de **BT-DPB** après 10 cycles entre -1,67 et 2,03 V et C) **poly(EDOT-DPB)** obtenu à partir d'une solution d'**EDOT-DPB** après 10 cycles entre -1,66 et 1,13 V.

De manière générale, il apparaît que l'énergie du niveau HOMO des **poly(DPB)** est relativement proche de celles de leurs monomères **DPBs** respectifs et suit la même tendance (**poly(T-DPB)** -5.13 eV < **poly(BT-DPB)** -5.08 eV < **poly(EDOT-DPB)** -4.74 eV) que celle observée pour les monomères. Le plus grand écart entre l'énergie des niveaux HOMO est noté entre le **poly(EDOT-DPB)** et l'**EDOT-DPB** qui est de 0,21 eV. Concernant l'énergie du niveau LUMO des polymères, ils sont généralement environ 1 eV plus faibles que leurs monomères : -1.27 eV pour le **poly(T-DPB)** (-3,59 eV), -0,87 eV pour le **poly(BT-DPB)** (-3,46 eV) et -1,02 eV pour le **poly(EDOT-DPB)** (3,30 eV). Cette diminution de l'énergie du niveau LUMO résulte notamment de l'augmentation de la conjugaison des systèmes qui induit aussi une diminution du gap HOMO-LUMO selon l'ordre suivant **poly(EDOT-DPB)** $E_g = 1,44 \text{ eV}$ suivie du **poly(T-DPB)** $E_g = 1,54 \text{ eV}$ et du **poly(BT-DPB)** avec un $E_g = 1,62 \text{ eV}$.

L'électrodéposition de ces polymères a également été réalisée à potentiel fixe sur une plaque transparente recouverte d'ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) permettant ainsi d'approfondir l'étude des propriétés électroniques du polymère par spectroscopie d'absorption. Les spectres d'absorption des trois dépôts de **poly(DPBs)** sont représentés sur la **Figure 75** dans leur état neutre (**courbes rouges**) et avec un dopage de type *p* (**courbes noires**).

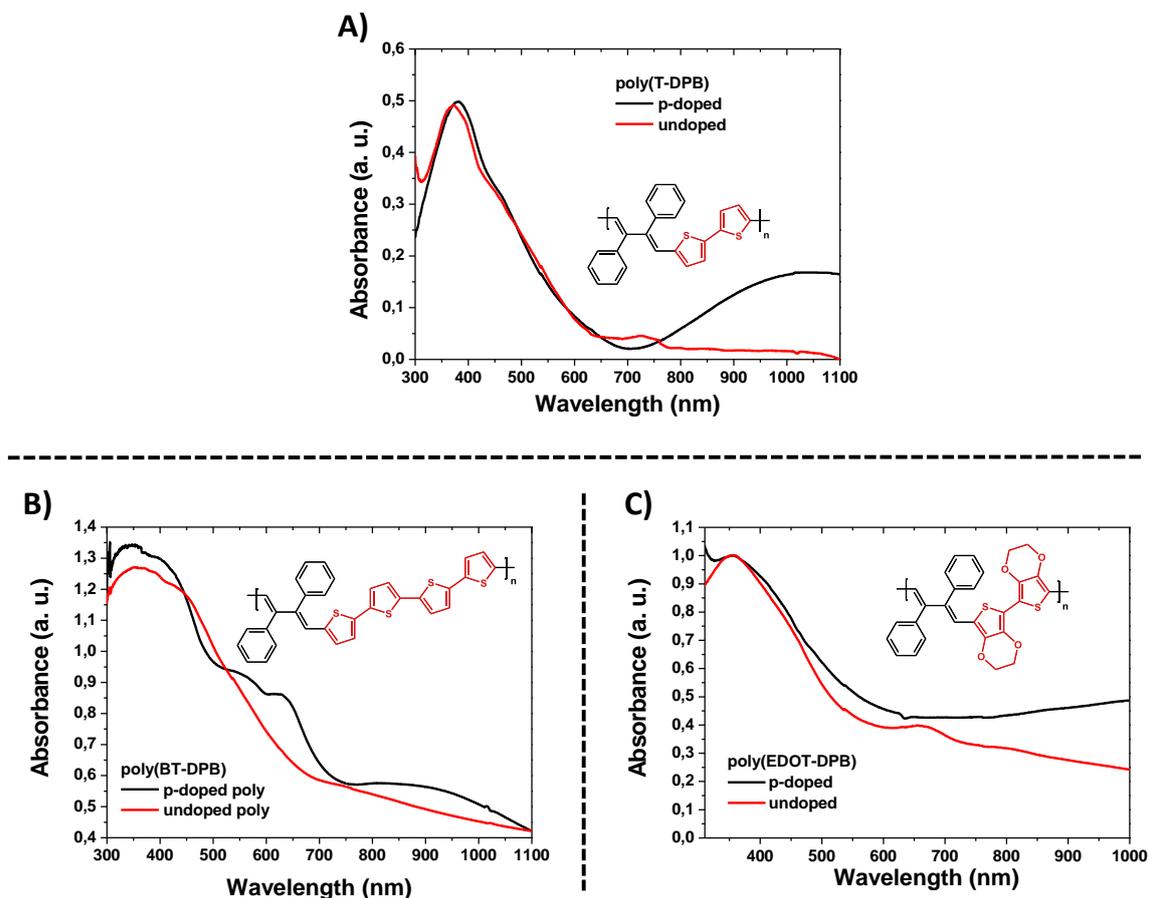


Figure 75. Spectres d'absorption des **poly(DPB)** dopés *p* et neutres électrodéposés sur une surface d'ITO.

Le **poly(T-DPB)** dans son état neutre absorbe entre 300 nm et 700 nm avec un seuil d'absorbance trouvé à 630 nm permettant de calculer le gap HOMO-LUMO optique de $E_{g(\text{opt})} = 1,96$ eV (**Figure 75A**). La différence d'énergie entre le gap optique du **poly(T-DPB)** et celui du monomère **T-DPB** est d'environ 1 eV, ce qui reflète l'augmentation de la conjugaison dans le polymère déposé. Le polymère dopé *p* absorbe sur une large bande centrée aux alentours de 400 nm et présente une bande de conduction centrée à 1050 nm. Si on extrapole le seuil d'absorbance cette bande ($\lambda_{\text{onset}} = 1404$ nm), l'énergie du gap optique ($E_{g(\text{opt})}$) est estimée à 0,88 eV.

Dans le cas du **poly(BT-DPB)** dans son état neutre, une large bande d'absorption centrée à 380 nm est observée avec un seuil d'absorption déterminé à 640 nm, ce qui correspond à $E_{g(\text{opt})} = 1,9$ eV (**Figure 75B**). Comme on peut le constater, la différence de gap optique avec le monomère est moins

importante pour le **poly(BT-DPB)** que pour le **poly(T-DPB)**, la diminution étant ici de 0,53 eV. Lorsqu'il est dopé *p*, le **poly(BT-DPB)** présente quatre bandes d'absorptions centrées à 350 nm, 555 nm, 630 nm et 900 nm. Un seuil d'absorbance de $\lambda_{\text{onset}} = 1090$ nm est obtenu, correspondant à une énergie de 1,13 eV.

Enfin, le dépôt obtenu par oxydation de **EDOT-DPB** est plus simple à préparer car le couplage EDOT-EDOT est plus efficace que le couplage thiophène-thiophène. Deux bandes d'absorption pour le polymère non-dopé situées à 350 nm et à 650 nm sont notées (Figure 75C). A l'état neutre, le gap énergétique, obtenu à partir du seuil d'absorbance à 850 nm, est de 1,46 eV. Ainsi, le gap HOMO-LUMO du polymère diminue de 1,21 eV par rapport à l'**EDOT-DPB**. Lorsqu'il est dopé *p*, le **poly(EDOT-DPB)** présente une première bande d'absorption centrée à environ 355 nm et une seconde située au-delà des 1000 nm. Par extrapolation de cette seconde bande, la conductivité de ce polymère semble plus importante que celle du **poly(BT-DPB)**. Cette étude réalisée par spectroscopie d'absorption des **poly(DPB)** conduit à la même tendance que celle observée pour l'étude électrochimique. Toutefois, les gaps HOMO-LUMO estimés sont un peu plus élevés (Tableau 9).

V. Conclusion

Au cours de ce projet, trois dérivés de 2,3-diphénylbutadiènes (**DPBs**) ont été synthétisés avec des groupements thiényl (**T-DPB**), bithiényl (**BT-DPB**) ou 3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT-DPB**). Pour obtenir ces molécules, la méthode d'ouverture de cycle par désilylation des siloles a été choisie. Deux stratégies ont tout d'abord été utilisées pour obtenir les trois précurseurs siloles. La première stratégie impliquant la méthode décrite par Tamao *et al.*,¹⁹ permet d'obtenir les siloles **sil-T** et le **sil-BT** avec un rendement de 65% et 59%, respectivement. Cependant, il n'a pas été possible de synthétiser le **sil-EDOT** dans ces conditions. Par conséquent, nous nous sommes tournés vers une seconde stratégie basée sur un couplage de Stille, qui a conduit aux trois siloles désirés avec des rendements entre 40% et 50%.

Les précurseurs siloles entre nos mains, les **DPBs** ont été préparés par attaque nucléophile des ions fluorures sur le cycle silacyclopentadiène des siloles correspondants. Les dérivés butadiènes **T-DPB**, **BT-DPB** et **EDOT-DPB** ont été isolés par recristallisation dans un mélange de dichlorométhane / *n*-hexane avec des rendements allant de 60% à 87%. Comme attendu, ces **DPBs** possèdent des caractéristiques AIE/AEE tout comme leurs précurseurs siloles. L'effet bathochrome relevé dans les spectres d'absorption et d'émission suit l'ordre **T-DPB** < **EDOT-DPB** < **BT-DPB** qui est lié à l'augmentation de l'effet donneur et de la conjugaison dans les groupements EDOT et bithiophène par rapport au thiophène. Les émissions des **DPBs** vont du bleu (**T-DPB**) jusqu'au jaune (**BT-DPB**) en passant par le vert (**EDOT-DPB**). Néanmoins, hormis le **sil-T** et dans une moindre mesure le **T-DPB**, toutes les molécules présentées dans ce chapitre ont montré une forte photolabilité en solution. Il a

pu être montré que les siloles (**sil-EDOT** et **sil-BT**) étaient sensibles à la photo-oxydation ; ce processus pouvant être fortement diminué en utilisant des solutions dégazées. Par contre, la photolabilité des **DPBs** semblerait résulter d'un phénomène d'isomérisation E/Z photo-induite. L'étude électrochimique a permis de déterminer les niveaux d'énergies des orbitales HOMO et LUMO des **DPBs** qui se sont révélées être proches des estimations optiques et théoriques. Enfin, par la présence des dérivés thiophènes greffés en position 1 et 4 des **DPBs**, des **poly(DPB)** ont été synthétisés par électrodéposition au cours des cycles d'oxydation. Les investigations par électrochimie et spectrophotométrie UV-Vis ont montré que les polymères obtenus présentaient un faible gap énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO des polymères en particulier pour **le poly(EDOT-DPB)**.

VI. Références

1. J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2001, 1740-1741.
2. J. Chen, B. Xu, X. Ouyang, B. Z. Tang and Y. Cao, *J. Phys Chem. A*, 2004, **108**, 7522-7526.
3. W. A. Yee, J. S. Horwitz, R. A. Goldbeck, C. M. Einterz and D. S. Kliger, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 380-382.
4. H. Wen, J. Ma, J. Chen, Z. Ke, D. Zou and Q. Li, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 9183-9187.
5. B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. Sze Lee, Y. Liu and D. Zhu, *J Mater Chem*, 2001, **11**, 2974-2978.
6. J. Freudenberg, A. C. Uptmoor, F. Rominger and U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 11787-11791.
7. Y. Wen, J. Xie, C. Deng and Y. Wu, *Synlett*, 2015, **26**, 1755-1758.
8. Y. Hirshberg, E. Bergmann and F. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5120-5123.
9. J. Saltiel, T. S. R. Krishna, S. Laohhasurayotin, K. Fort and R. J. Clark, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 199-209.
10. M. K. Bera, C. Chakraborty and S. Malik, *J Mater Chem C*, 2017, **5**, 6872-6879.
11. Y. Zhang, H. Mao, W. Xu, J. Shi, Z. Cai, B. Tong and Y. Dong, *Chem. Eur. J*, 2018, **24**, 15965-15977.
12. P. Liu, D. Chen, Y. Wang, X. Tang, H. Li, J. Shi, B. Tong and Y. Dong, *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **92**, 536-541.
13. Y. Wang, X. Pan, Z. Peng, Y. Zhang, P. Liu, Z. Cai, B. Tong, J. Shi and Y. Dong, *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, **267**, 351-356.
14. L. Kong, Y. Zhang, H. Mao, X. Pan, Y. Tian, Z. Tian, X. Zeng, J. Shi, B. Tong and Y. Dong, *Faraday Discuss*, 2017, **196**, 101-111.
15. Y. Zhang, T. Han, S. Gu, T. Zhou, C. Zhao, Y. Guo, X. Feng, B. Tong, J. Bing, J. Shi, J. Zhi and Y. Dong, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 8856-8861.
16. H. J. Reich and I. L. Reich, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 2248-2250.
17. J.-H. Li, Y. Liang and Y.-X. Xie, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 8125-8127.
18. B.-A. Feit and L. Buzhansky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 1777-1782.
19. S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 1683-1692.
20. A. J. Boydston and B. L. Pagenkopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 6336-6338.
21. Y. Ezhumalai, T. H. Wang and H. F. Hsu, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 536-539.
22. T. Satoh, S. Ogino, M. Miura and M. Nomura, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 5173-5175.
23. T. Satoh, S. Ogino, M. Miura and M. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 5063-5065.
24. J. L. Banal, J. M. White, K. P. Ghiggino and W. W. Wong, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 4635.
25. X. Du, M. Suguro, K. Hirabayashi, A. Mori, T. Nishikata, N. Hagiwara, K. Kawata, T. Okeda, H. F. Wang, K. Fugami and M. Kosugi, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3313-3316.
26. M. M. S. Andappan, P. Nilsson and M. Larhed, *Chem. Commun.*, 2004, 218-219.
27. K. Amro, A. K. Thakur, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, L. Hirsch, W. E. Douglas, S. Clément and P. Gerbier, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 464-473.
28. N. Huby, L. Hirsch, G. Wantz, L. Vignau, A. S. Barrière, J. P. Parneix, L. Aubouy and P. Gerbier, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 084907.
29. L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, A. van der Lee and P. Gerbier, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1290-1300.
30. K. Amro, S. Clément, P. Déjardin, W. E. Douglas, P. Gerbier, J.-M. Janot and T. Thami, *J Mater Chem*, 2010, **20**, 7100-7103.

31. K. A. Wills, H. J. Mandujano-Ramírez, G. Merino, G. Oskam, P. Cowper, M. D. Jones, P. J. Cameron and S. E. Lewis, *Dyes. Pigm.*, 2016, **134**, 419-426.
32. Y. Hua, S. Chang, J. He, C. Zhang, J. Zhao, T. Chen, W. Y. Wong, W. K. Wong and X. Zhu, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 6300-6308.
33. Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube and K. Hara, *Chem Mater*, 2008, **20**, 3993-4003.
34. F. Piron, P. Leriche, I. Grosu and J. Roncali, *J Mater Chem*, 2010, **20**, 10260-10268.
35. F. Larmat, J. R. Reynolds, B. A. Reinhardt, L. L. Brott and S. J. Clarson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, **35**, 3627-3636.
36. R. Hu, X. Yang, A. Qin and B. Z. Tang, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 4073-4088.
37. Y.-w. Wu, A.-j. Qin and B. Z. Tang, *Chin. J. Polym. Sci.*, 2017, **35**, 141-154.
38. K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11974-11975.
39. N. A. Morra. and B. L. Pagenkopf, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 53-63.
40. I. Y. Song, M. Kim and T. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 11482-11489.
41. J.-L. Wang, X.-F. Duan, B. Jiang, L.-B. Gan, J. Pei, C. He and Y.-F. Li, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 4400-4410.
42. S. W. Lehrich, A. Hildebrandt, T. Rüffer, M. Korb, P. J. Low and H. Lang, *Organometallics*, 2014, **33**, 4836-4845.
43. S. Yamaguchi, Y. Itami and K. i. Tamao, *Organometallics*, 1998, **17**, 4910-4916.
44. G. K. Henry, R. Shinimoto, Q. Zhou and W. P. Weber, *J. Org. Chem.*, 1988, **350**, 3-8.
45. C. Booker, X. Wang, S. Haroun, J. Zhou, M. Jennings, B. L. Pagenkopf and Z. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 7731-7735.
46. J. Hwang, P. Li, M. D. Smith, C. E. Warden, D. A. Sirianni, E. C. Vik, J. M. Maier, C. J. Yehl, C. D. Sherrill and K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 13301-13307.
47. Y. Lee, S. Sadki, B. Tsuie, P. Schottland and J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 77-78.
48. Y. Lee, S. Sadki, B. Tsuie and J. R. Reynolds, *Chem Mater*, 2001, **13**, 2234-2236.
49. Y. Lee, M. Lee, S. Sadki, B. Tsuie and J. R. Reynolds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **377**, 289-292.
50. J. C. Byers, P. M. DiCarmine, M. M. A. R. Moustafa, X. Wang, B. L. Pagenkopf and O. A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15715-15723.
51. Y. Nakadaira and H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1971, **12**, 1183-1186.
52. H. Sakurai, A. Nakamura and Y. Nakadaira, *Organometallics*, 1983, **2**, 1814-1818.
53. T. Sato, I. Moritani and M. Matsuyama, *Tetrahedron Lett.*, 1969, **10**, 5113-5116.
54. K. Amro, A. K. Thakur, M. Rolland, A. Van Der Lee, V. Lemaury, R. Lazzaroni, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, L. Hirsch, S. Clément and P. Gerbier, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 2006-2017.
55. G. Yu, S. Yin, Y. Liu, J. Chen, X. Xu, X. Sun, D. Ma, X. Zhan, Q. Peng, Z. Shuai, B. Tang, D. Zhu, W. Fang and Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6335-6346.
56. A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 181-191.
57. M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13873-13900.
58. Y. Zhang, H. Mao, L. Kong, Y. Tian, Z. Tian, X. Zeng, J. Zhi, J. Shi, B. Tong and Y. Dong, *Dyes Pigm.*, 2016, **133**, 354-362.
59. H. Mao, Y. Li, Y. Zhang, L. Kong, Y. Tian, J. Shi, Z. Cai, B. Tong and Y. Dong, *Dyes Pigm.*, 2020, **175**, 108169.
60. H. Agnihotri, A. K. Vasu, V. Palakollu and S. Kanvah, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015, **14**, 2159-2167.

61. T. Han, Y. Zhang, X. Feng, Z. Lin, B. Tong, J. Shi, J. Zhi and Y. Dong, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7049-7051.
62. S.-J. Yoon and S. Park, *J Mater Chem*, 2011, **21**, 8338-8346.
63. C. Shi, Z. Guo, Y. Yan, S. Zhu, Y. Xie, Y. S. Zhao, W. Zhu and H. Tian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 192-198.
64. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem Mater*, 2004, **16**, 4556-4573.
65. N. Cocherel, C. Poriel, O. Jeannin, A. Yassin and J. Rault-Berthelot, *Dyes Pigm.*, 2009, **83**, 339-347.
66. P. Hapiot, C. Lagrost, F. Le Floch, E. Raoult and J. Rault-Berthelot, *Chem Mater*, 2005, **17**, 2003-2012.
67. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711-738.
68. J. Roncali, P. Blanchard and P. Frère, *J Mater Chem*, 2005, **15**, 1589-1610.
69. G. A. Sotzing, J. R. Reynolds and P. J. Steel, *Chem. Mater*, 1996, **8**, 882-889.
70. C. Xia, R. C. Advincula, A. Baba and W. Knoll, *Langmuir*, 2002, **18**, 3555-3560.
71. Q. Bricaud, A. Cravino, P. Leriche and J. Roncali, *Synth. Met*, 2009, **159**, 2534-2538.
72. J. Rault-Berthelot, C. Paul-Roth, C. Poriel, S. Juillard, S. Ballut, S. Drouet and G. Simonneaux, *J. Electroanal. Chem*, 2008, **623**, 204-214.
73. J. Rault-Berthelot and C. Rozé, *Synth. Met*, 1996, **83**, 153-157.
74. J. Rault-Berthelot, C. Rozé, M. M. Granger, *J. Electroanal. Chem*, 1997, **436**, 85-101.

Chapitre III : Synthèse et études de structures AIEgens comportant un système donneur-accepteur

I. Introduction

Si les chromophores et les fluorophores organiques absorbant et/ou émettant dans la zone des 350 à 700 nm sont légion, ceux couvrant le domaine du proche infrarouge sont nettement moins nombreux. Cette zone spectrale, habituellement dominée par l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques, connaît actuellement un effort de synthèse de la part des chimistes organiciens pour accéder à des molécules pouvant trouver des applications dans des domaines jusqu'alors inaccessibles aux matériaux conventionnels tels que la médecine avec l'imagerie médicale et la thérapie photodynamique (PDT)¹⁻³ ou l'optoélectronique avec les NIR-OLED ou les biocapteurs, par exemple.⁴⁻⁶ Afin de couvrir un tel domaine de longueurs d'onde, il est nécessaire de diminuer le gap optique. Pour ce faire, nous avons vu dans le chapitre d'introduction qu'une stratégie de diminution du gap HOMO-LUMO est basée sur le greffage à des positions adéquates, de groupements électroattracteurs (**A**) et de groupements électrodonneurs (**D**) sur un cœur photoactif. Ce greffage a pour effet la déstabilisation du niveau HOMO (groupement **D**) et la stabilisation du niveau LUMO (groupement **A**) de la molécule. A titre d'exemple, nous présentons dans la **Figure 76**, trois dérivés AIE du triphénylamino-2-thiophène dans lesquels l'augmentation du pouvoir électroattracteur du groupement présent en position 5 du thiophène (H : **TTV**, aldéhyde : **TTG** et dicyanovinyle : **TTDR**) induit un fort déplacement de l'émission vers le rouge à l'état agrégé.⁷

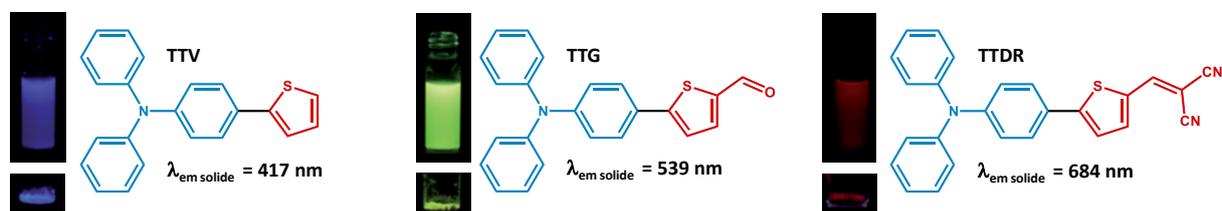


Figure 76. Effet du groupement attracteur sur l'émission des AIEgens, photos à l'état agrégé (en haut) et à l'état solide (en bas) sous irradiation UV $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ (données issues de la réf⁷).

De ces trois molécules, **TTDR** dans lequel le groupement électroattracteur est le dicyanovinylène permet d'observer un maximum d'émission à 684 nm approchant le domaine du proche infrarouge. Par extrapolation, il est raisonnable d'atteindre cette zone en augmentant encore le pouvoir électroattracteur en augmentant le nombre de groupements -CN sur la double liaison. Ceci

peut être réalisé en tirant profit de la réactivité du 1,1,2,2-tétracyanoéthène (**TCNE**) vis-à-vis de nucléophiles (Figure 77A), de diènes comme dans la cycloaddition [4+2] de Diels-Alder (Figure 77B)^{8,9} ou d'alcynes comme dans la cycloaddition-retroélectrocyclisation (CARE) [2+2]¹⁰⁻¹² (Figure 77C).

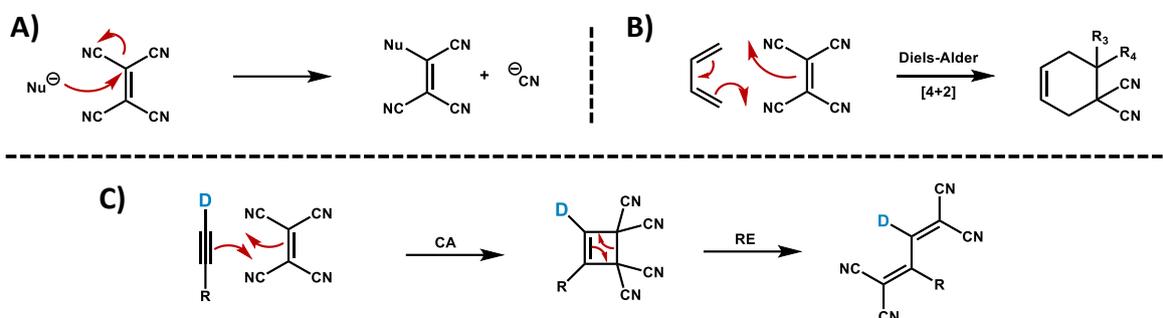


Figure 77. A) réaction de Diels-Alder [4+2], B) substitution nucléophile et C) réaction de CA-RE [2+2] sur le TCNE.

La réaction de CARE [2+2] (Figure 77C) a été décrite pour la première fois par M. I. Bruce *et al.* en 1981 pour la synthèse ligands de complexes organométalliques.¹³ C'est 18 ans plus tard qu'elle a été reprise pour la synthèse de molécules purement organiques.^{10,11} Ce type de réaction est efficace pour introduire un groupement au fort pouvoir électroattracteur dans des conditions douces, sans catalyseur et avec une économie d'atomes.¹² Elle exploite le caractère donneur de la triple liaison pour initier une cycloaddition (Figure 77C) avec un alcène appauvri en électrons, ici le **TCNE**, pour former un intermédiaire cyclique à quatre atomes de carbones. Ce dernier subit ensuite une réaction d'ouverture de cycle par rétroélectrocyclisation (Figure 77C) pour former le dérivé 1,1,4,4-tétracyanobutadiène (**TCBD**). Le produit ainsi formé possède un fort caractère de transfert de charge entre le groupement donneur (**D**) vers le groupement accepteur (**TCBD**).¹² Cette réaction a été largement exploitée et étudiée par F. Diederich pour développer une famille de molécules actives en optique non linéaire (ONL) (Figure 78A).^{14,15} A la suite du **TCNE**, la réaction de CARE [2+2] a été étendue au 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (**TCNQ**)^{16,17} et au 2,3,5,6-tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (**F₄-TCNQ**)¹⁸ pour en augmenter le pouvoir électroattracteur (Figure 78B et C).

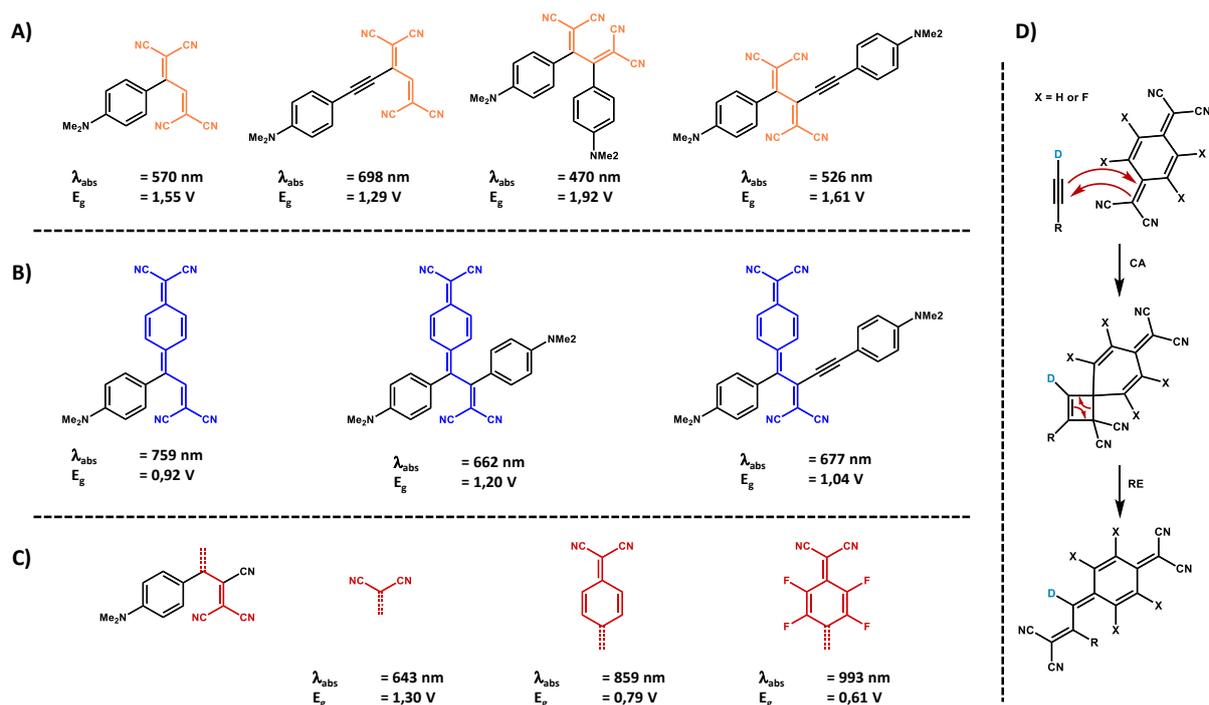


Figure 78. A), B), C) Molécules obtenues par CARE [2+2] (E_g estimée par voltamétrie cyclique, données issues des refs ^{15,16, 18}) et D) mécanisme de la CARE[2+2] avec le TCNQ ou le F_4 -TCNQ.

Il est à noter que lors de la réaction avec le TCNQ ou le F_4 -TCNQ, le motif dicyanoquinodiméthane (DCQM) se situe toujours au plus proche du groupement donneur (Figure 78D).^{16, 19} Cette représentation sera utilisée tout au long de ce manuscrit pour représenter les cycloadduits avec cette topologie.

Basée sur ces premiers travaux, cette méthode a été élargie aux systèmes π plus étendus comme le pyrène en vue d'application dans le domaine de l'ONL ou de l'optoélectronique (Figure 79).²⁰⁻²⁶

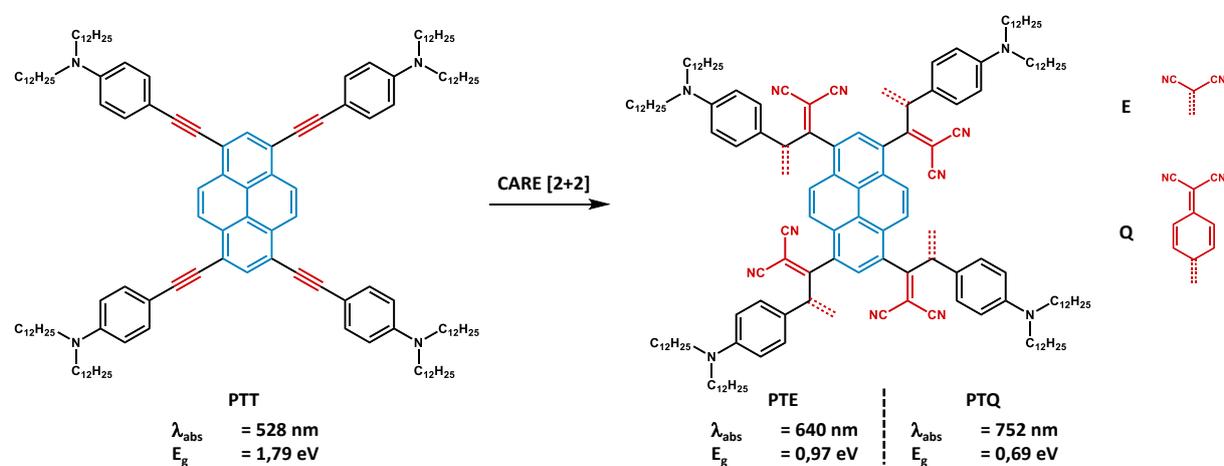


Figure 79. Structure et propriétés des adduits du pyrène par la CARE [2+2] (E_g estimée par voltamétrie cyclique, données issues de la réf ²⁷).

Comme attendu, le greffage de groupements **D** et **A** autour du cœur émissif pyrène induit un fort déplacement bathochrome de l'absorbance (+ 112 nm pour le **PTE** et + 224 nm avec le **PTQ** par rapport au précurseur alcyne **PTT**) traduisant une forte diminution du gap HOMO-LUMO (E_g) qui est estimé par voltammétrie cyclique à moins de 1 eV pour les deux adduits.²⁷

Dans une même logique, nous avons cherché à développer des structures analogues à base d'un cœur AIE. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur la fonctionnalisation d'un motif **TPE** par un système push-pull obtenu par réaction de CARE [2+2] entre le précurseur donneur **TPE-alcyne** et le **TCNE**, le **TCNQ** et le **F₄-TCNQ** (Figure 80).

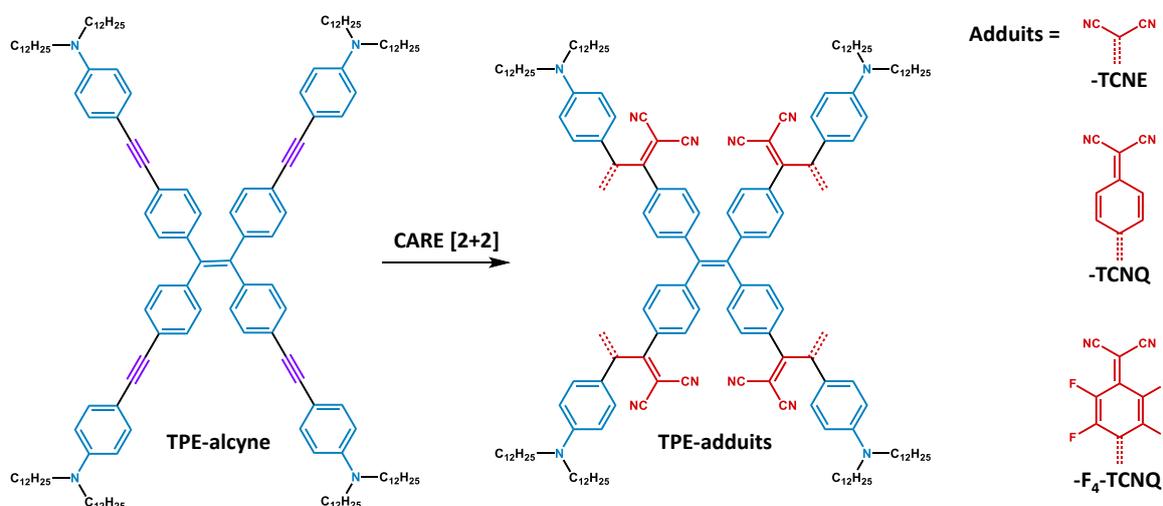


Figure 80. Structures des molécules développées au cours de ce chapitre.

II. Synthèse, caractérisation et propriétés optiques du précurseur TPE-alcyne

1. Synthèse et caractérisation du précurseur TPE-alcyne

Les premiers essais de synthèse du **TPE-alcyne** ont consisté à coupler le 1,1,2,2-tétrakis(4-bromophényl)éthène, obtenu par bromation directe du **TPE**,²⁸ avec la 4-éthynyl-N,N-dimétylaniline dans les conditions de Sonogashira (Figure 81).²⁹

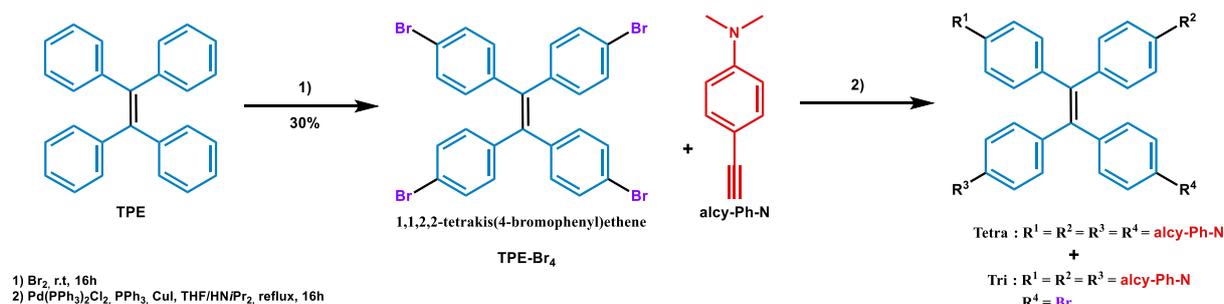


Figure 81. Schéma de la première voie de synthèse du TPE-alcyne.

Au cours de cette réaction, un précipité jaune se forme dans le milieu. Après isolement de ce dernier, il s'est avéré être constitué d'un mélange du composé attendu tétrafonctionnalisé (majoritaire) et d'un autre composé trifonctionnalisé (minoritaire). Malheureusement, en raison de la faible solubilité de ces deux produits dans les solvants organiques courants (dichlorométhane, chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, cyclohexane, ...), il n'a pas été possible de séparer ces deux produits convenablement. Pour pallier ces problèmes de solubilité, les groupements méthyles portés par l'amine ont été remplacés par des groupements dodécyles.^{26, 27} Cependant, le couplage de Sonogashira ne s'est pas montré efficace dans les mêmes conditions que celles employées pour la 4-éthynyl-N,N-diméthylaniline.

Pour cette raison, une nouvelle approche, basée sur le couplage de McMurry a été développée. L'introduction des chaînes dodécyles est réalisée en début de synthèse sur la benzophénone à partir de laquelle le couplage de McMurry sera effectué (Figure 82). La première étape de la synthèse de la benzophénone (**Bz-alkyne-N-C₁₂**) consiste en la bis-alkylation de la 4-iodoaniline par le 1-bromododécane en présence de carbonate de potassium dans le DMF à 120°C. Le **Ph-I-N-C₁₂** ainsi obtenu réagit ensuite via un couplage de Sonogashira avec le triméthylsilylacétylène pour former le composé intermédiaire **Ph-SiMe₃-N-C₁₂**. Après déprotection des fonctions alcynes dans un mélange méthanol / dichlorométhane en présence de carbonate de potassium, un couplage de Sonogashira de **Ph-alkyne-N-C₁₂** avec la 4,4'-dibromobenzophénone est réalisé permettant d'obtenir la **Bz-alkyne-N-C₁₂** sous la forme d'une poudre jaune après purification sur gel de silice et précipitation dans l'acétone avec un rendement global de 9%.

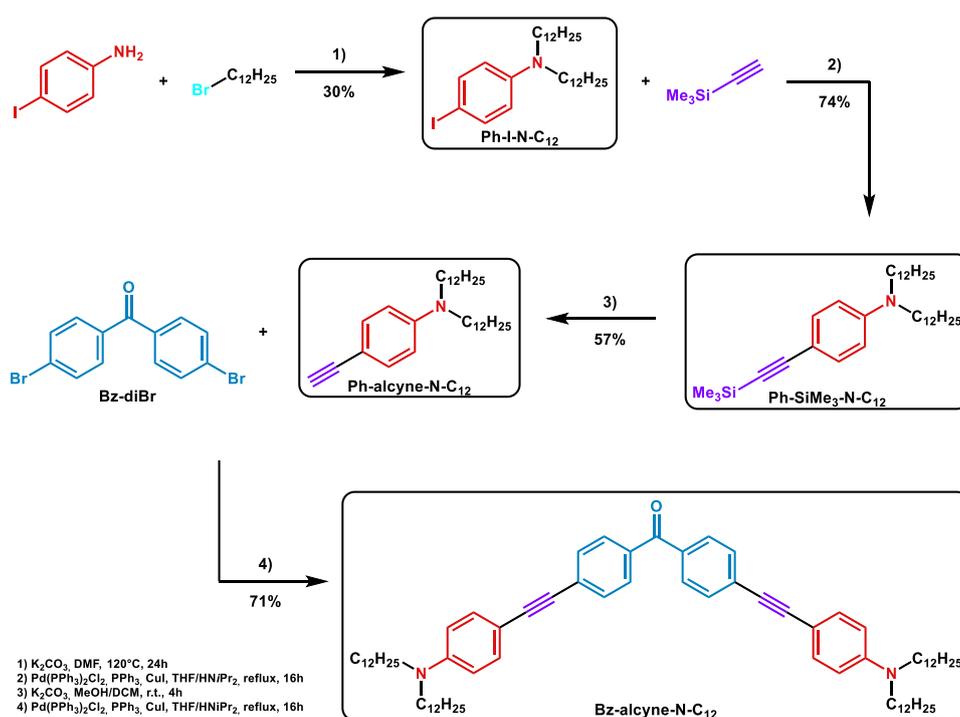


Figure 82. Schéma de synthèse de la **Bz-alkyne-N-C₁₂**.

Enfin, dans une dernière étape, le motif **TPE** est formé par couplage de la **Bz-alkyne-N-C₁₂** dans les conditions de McMurry (TiCl₄ / Zn / pyridine) dans le THF.^{30, 31} Un mélange complexe de produits est obtenu (Figure 83) ce qui a nécessité une longue mise au point de la méthode de purification afin d'isoler le **TPE-alkyne**. Ainsi, il a été nécessaire :

- De neutraliser le gel de silice par l'ajout de triéthylamine dans l'éluant à hauteur de 1% pour limiter la protonation des groupements anilines.
- D'utiliser des conditions isocratiques d'éluion car un gradient ne permet pas la bonne séparation des produits.
- D'utiliser une colonne manuelle, sans surpression, pour faciliter l'éluion. En effet, la purification par chromatographie flash ne permet pas une séparation optimale du **TPE-alkyne** et de la **Bz-alkyne-N-C₁₂** résiduelle.

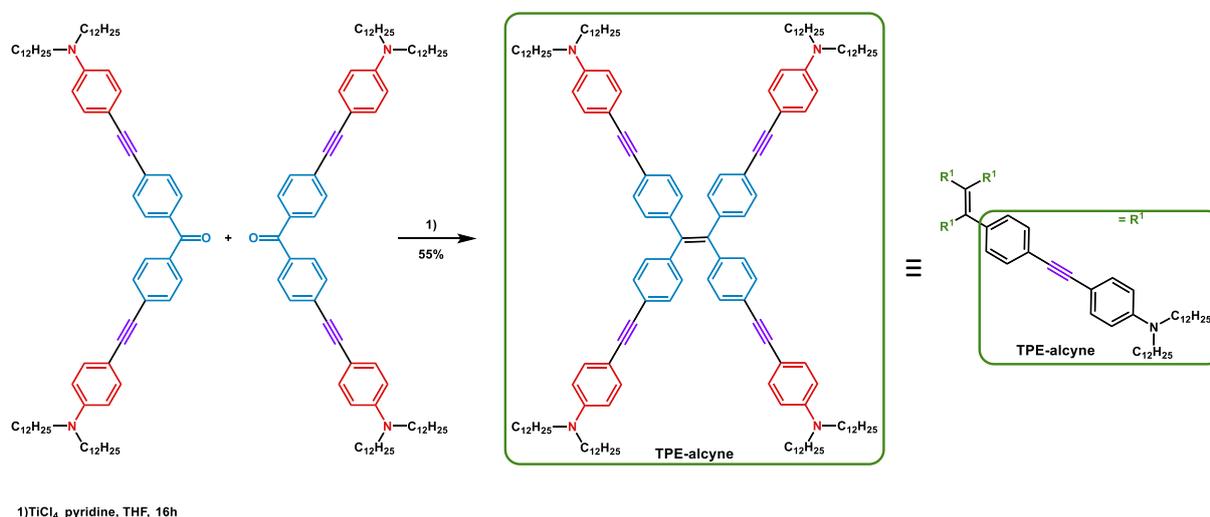
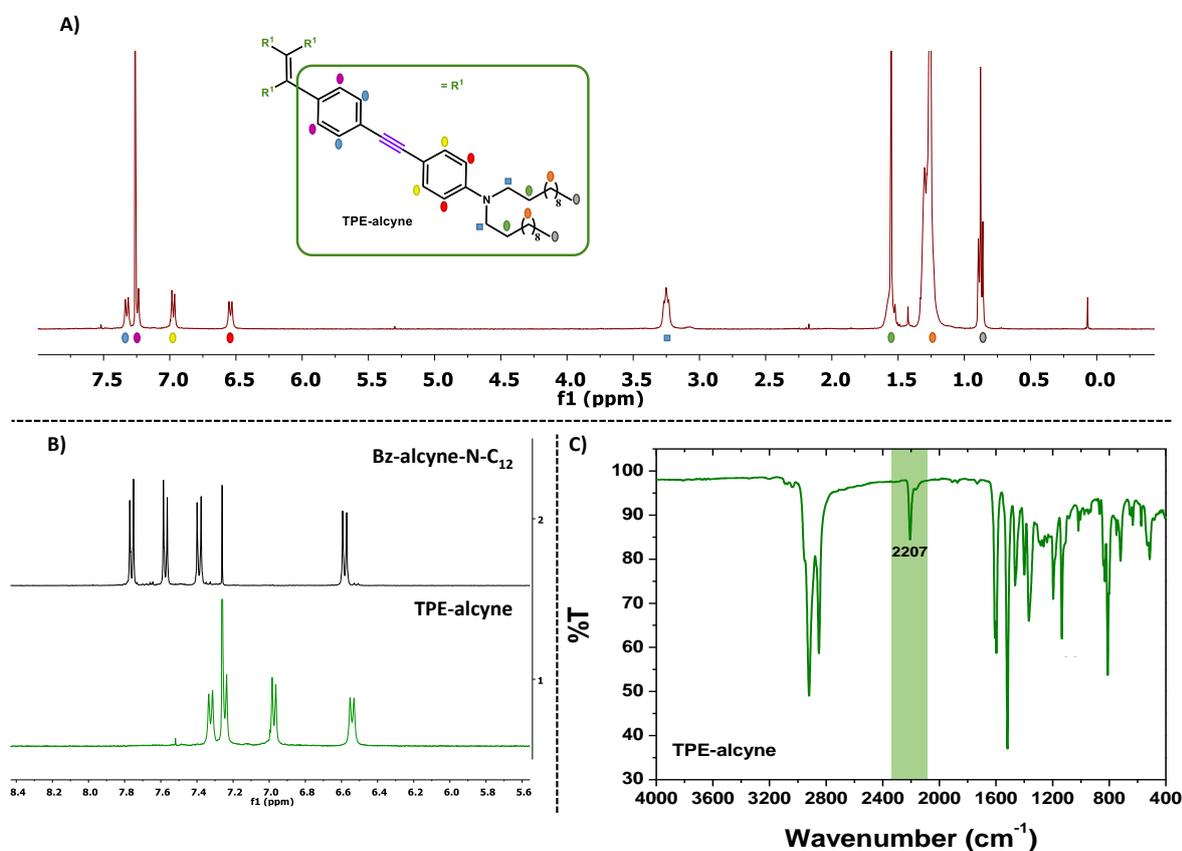


Figure 83. Schéma de synthèse du **TPE-alkyne** par couplage de McMurry.

Après amélioration des conditions de purification, le **TPE-alkyne** est obtenu sous la forme d'un gel de couleur jaune avec un rendement de 55% pour cette étape. Ce dernier a ensuite été caractérisé par spectroscopies infrarouge, RMN ¹H et ¹³C{¹H} et spectrométrie de masse (MALDI-Tof). Les spectres IR et RMN ¹H du **TPE-alkyne** sont présentés dans la Figure 84. En raison de la symétrie élevée de la molécule, relativement peu de signaux sont observés sur le spectre RMN ¹H du **TPE-alkyne** (Figure 84A). Ainsi, les signaux correspondants aux groupements dodécyles sont observés à 0,89 ppm (CH₃), 3,25 ppm (CH₂-N) et entre 1,20 et 1,65 ppm (CH₂). Dans la zone des aromatiques, quatre doublets sont observés entre 6,55 ppm et 7,35 ppm. Comparé à la benzophénone, un blindage des signaux aromatiques est noté dû à la disparition de la fonction carbonyle au profit de la liaison C=C (Figure 84B). Le spectre IR du **TPE-alkyne** montre aussi la disparition de la bande de vibration ν_{C=O} et la conservation de la fonction alcyne, identifiée par la bande de vibration ν_{C≡C} à 2207 cm⁻¹ (Figure 84C).

Enfin, l'ion moléculaire du **TPE-alkyne** est identifié par spectrométrie de masse (MALDI-ToF) à 2137,77 Da confirmant le couplage des deux **Bz-alkyne-N-C₁₂**.



2. Propriétés optiques du **TPE-alkyne**

a. Spectre d'absorption et d'émission

Les spectres d'absorption UV-Visible et d'émission du précurseur **TPE-alkyne** ont été mesurés en solution dans le THF ($C = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et sont représentés dans la **Figure 85**. Le **TPE-alkyne** possède un maximum d'absorption à 359 nm (**Figure 85, courbe violette**) et une émission située dans le jaune avec une bande large centrée à 581 nm, conduisant donc à un grand déplacement de Stokes de 222 nm. Cette bande est déplacée vers le rouge par rapport au **TPE** ($\lambda_{em} \approx 470 \text{ nm}$) résultant notamment de l'extension de la conjugaison.^{32, 33} Le rendement quantique de fluorescence du **TPE-alkyne** (13%) est également plus élevée que celui du **TPE** (4%), ce qui peut être expliquée par la rigidité et la linéarité amenée par les triples liaisons.

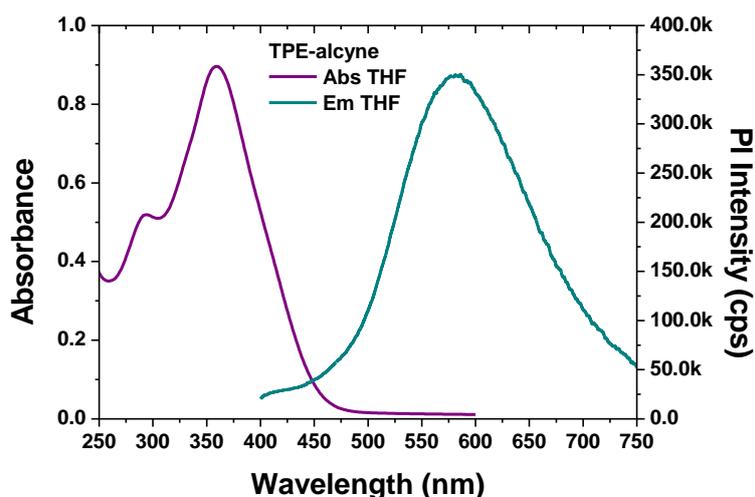


Figure 85. Spectre d'absorption UV-Visible (courbe violette) et d'émission (courbe bleue) du TPE-alcyne dans le THF ($C = 6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

b. Etude des propriétés d'émission du TPE-alcyne après agrégation

Les propriétés d'émission du TPE-alcyne ont été étudiées dans différents mélanges de solvant THF / eau ($C = 6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, Figure 86). Le TPE-alcyne présente déjà une émission assez intense en solution dans le THF comme nous l'avons vu précédemment.

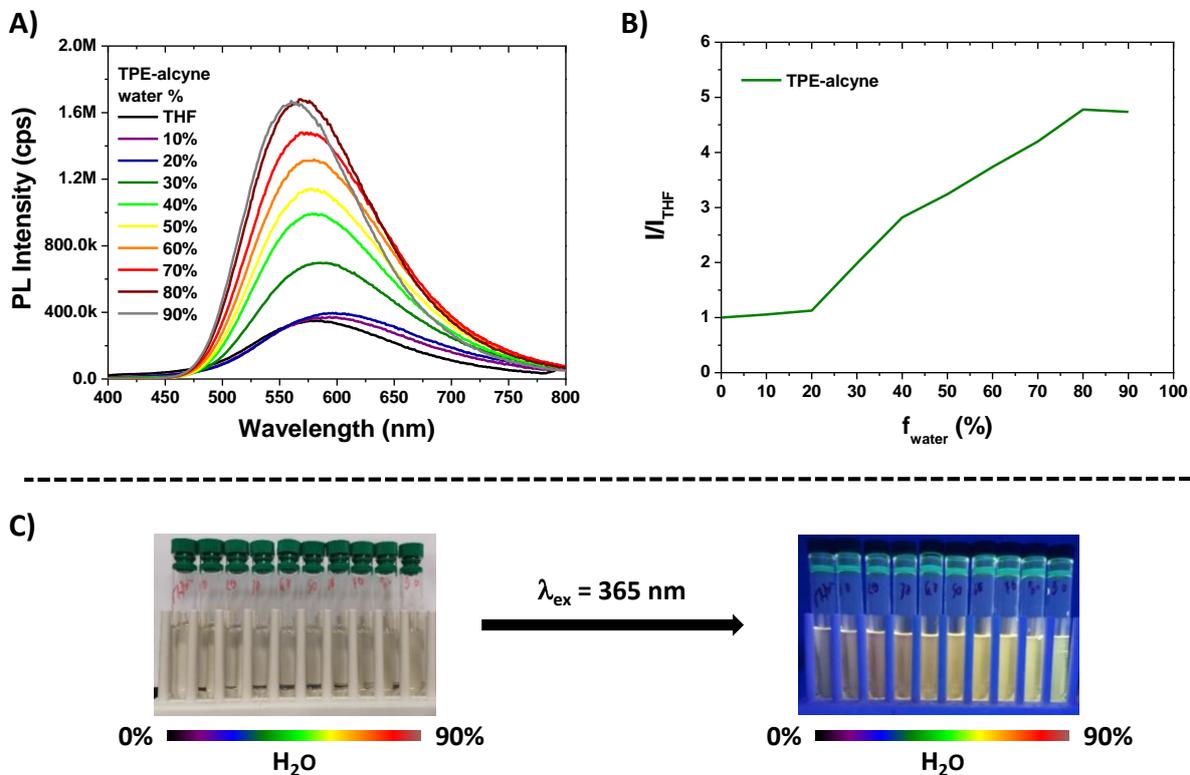


Figure 86. A) Spectres d'émission dans les mélange THF/H₂O ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) B) I/I_{THF} en fonction de la proportion en eau (f_{water}) et C) Photos des solutions à la lumière du jour et sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) du TPE-alcyne ($C = 6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'ajout d'eau, jusqu'à 20%, modifie peu l'intensité mais entraîne un léger effet bathochrome sur l'émission de 18 nm ($\lambda_{em\ THF} = 581\text{ nm}$ et $\lambda_{em\ 20\%} = 599\text{ nm}$). Au-delà, l'intensité ne cesse d'augmenter progressivement jusqu'à 80% d'eau où elle atteint son maximum ($I_{80\%}/I_{THF} = 4,8$, **Figure 86B**). Un déplacement hypsochrome de 10 nm ($\lambda_{em\ 80\%} = 571\text{ nm}$) à 18 nm ($\lambda_{em\ 90\%} = 563\text{ nm}$) est également noté témoignant d'une moins bonne conjugaison à l'état agrégé. La dernière mesure avec la plus grande proportion en eau (90%) influe peu sur l'intensité de la fluorescence. Une fois agrégé, le **TPE-alcyne** présente un rendement quantique amélioré ($\Phi_{90\%} = 21\%$) comparé à celui en solution, indiquant un comportement AEE (Agregation Enhanced Emission) plutôt qu'AIE.

c. Influence du pH sur l'émission du TPE-alcyne

Les quatre fonctions amines présentes dans la structure du **TPE-alcyne** lui conférant un certain caractère basique, nous avons voulu étudier l'effet de la protonation du doublet de l'azote (**Figure 87A**) sur ses propriétés optiques. La **Figure 87B** montre l'évolution du spectre d'émission d'une solution de **TPE-alcyne** dans le THF ($C = 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du pH.

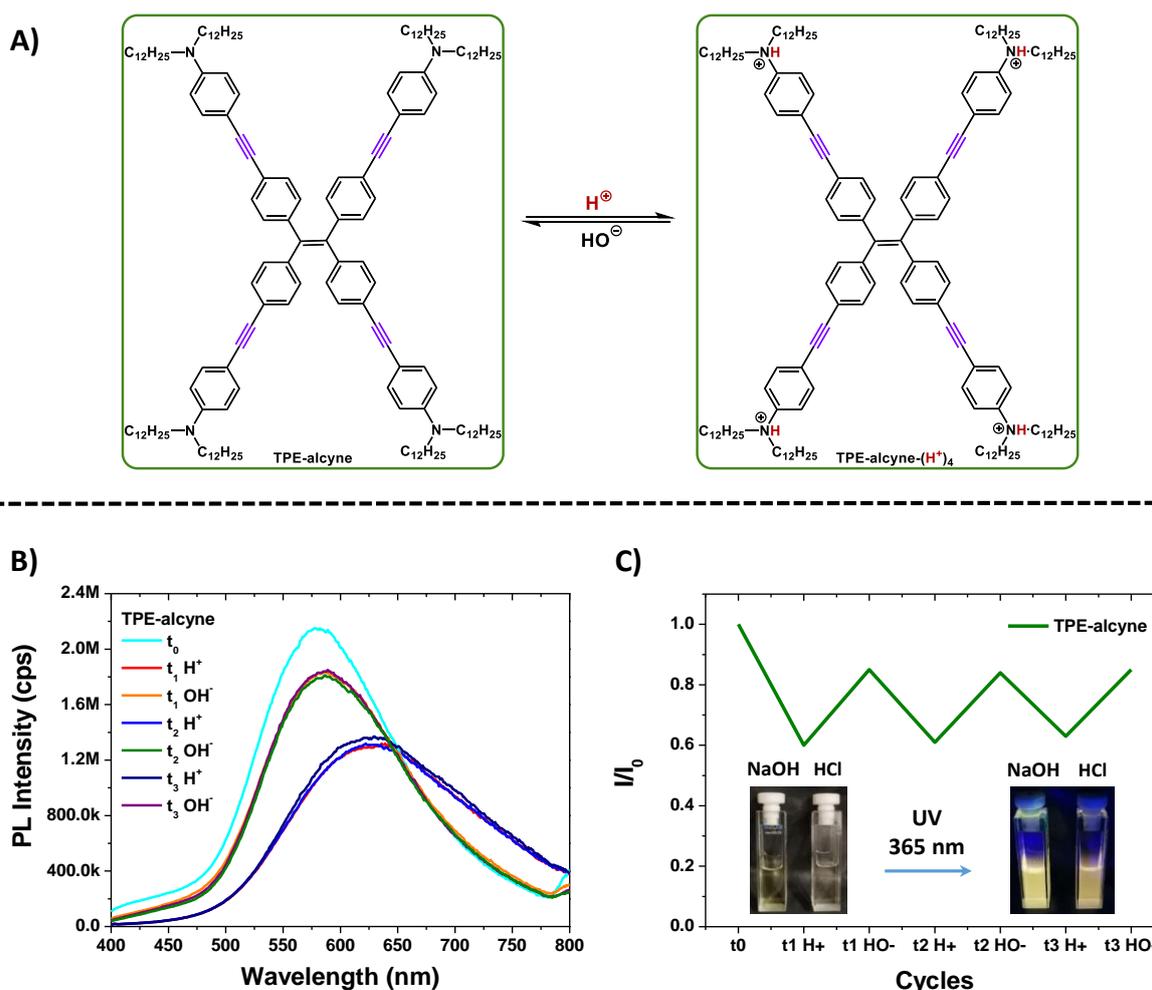


Figure 87. A) Réaction acido-basique du **TPE-alcyne**, B) Spectres d'émission du **TPE-alcyne** en solution dans le THF ($C = 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du pH (acide : HCl ou basique : NaOH) et C) I_{max}/I_0 en fonction du milieu.

L'acidification de la solution par ajout d'acide chlorhydrique (5 mol.L⁻¹, 20 µL) dans la solution de THF entraîne à la fois une diminution de l'intensité d'émission initiale mais également, son déplacement vers l'orange ($\lambda_{em\ initial} = 581\text{ nm}$ et $\lambda_{em\ protonée} = 625\text{ nm}$). Ce déplacement du maximum d'émission entre formes protonée et déprotonée est modeste par rapport à ce qui est observé avec des indicateurs colorés pHmétriques classiques, mais tout à fait raisonnable dans la mesure où d'une part, il n'y a pas de système D- π -A dans cette molécule et que d'autre part, la molécule est assez symétrique. La neutralisation par l'ajout de soude restaure les propriétés d'émission initiales. Toutefois, une légère baisse d'intensité est notée dans les premiers cycles qui se stabilise lors des cycles suivants (Figure 87C).

3. Etude des propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques du **TPE-alcyne** ont été étudiées par voltammétrie cyclique (CV) dans le dichlorométhane en présence de NBu₄PF₆ comme électrolyte support. Les mesures ont été effectuées par les Drs Antoine Vacher et Yann Trolez de l'Institut des Sciences Chimique de Rennes (ISCR). Le voltamogramme obtenu pour le **TPE-alcyne** en oxydation est représenté dans la Figure 88.

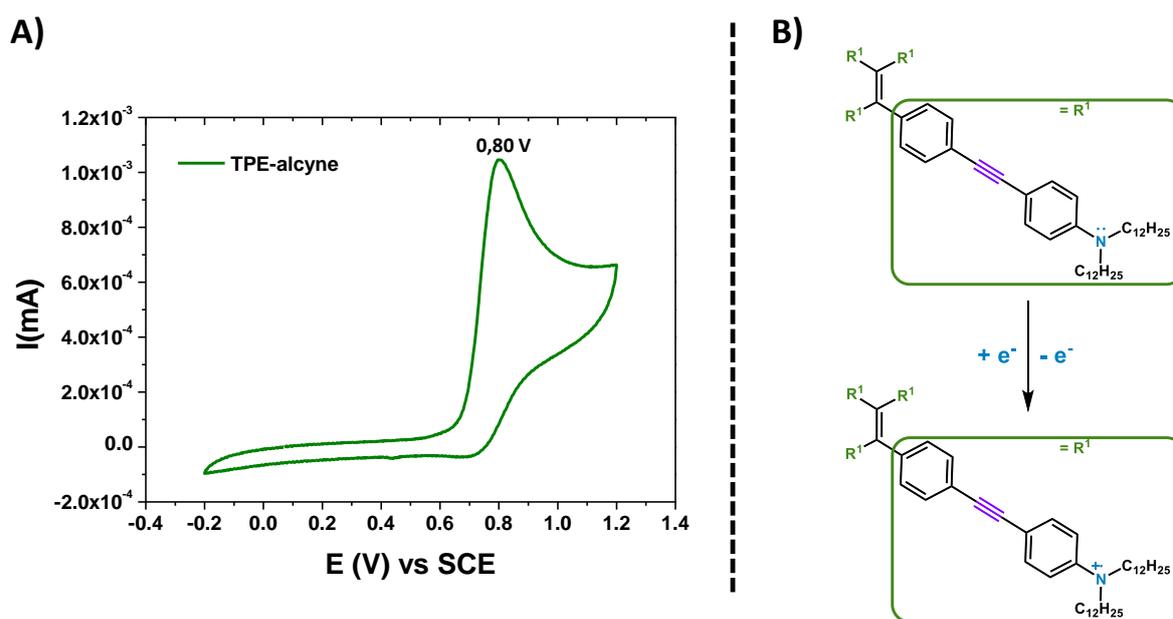


Figure 88. Voltamogramme cyclique du **TPE-alcyne** ($C = 1.0 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$) dans le dichlorométhane, Bu₄NPF₆ ($C = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$) comme électrolyte support, électrode de référence au calomel saturée (SCE), électrode de travail à disque de platine et électrode auxiliaire en carbone vitreux.

Le **TPE-alcyne** possède une vague d'oxydation non réversible à 0,80 V qui correspond à l'oxydation des fonctions amines de la molécule et conduit à la formation de radicaux cations (Figure 88B). L'observation d'une seule vague d'oxydation indique que les quatre fonctions amine s'oxydent en même temps et sont électroniquement indépendantes. Dans le cas contraire, l'oxydation d'une première fonction aurait modifié le potentiel d'oxydation de la seconde et celles des suivantes. Enfin,

en utilisant le formalisme de Jenekhe³⁴ appliqué à la vague d'oxydation (HOMO (eV) = $-[E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} (\text{vs. ECS}) + 4,4]$), un niveau HOMO de -5,00 eV est déterminée pour le **TPE-alcyne**. Aucune réduction n'a été mesurée dans ces conditions due au caractère fortement donneur de la molécule. Ainsi, ni la LUMO, ni le gap électrochimique n'ont été déterminés par voltammétrie cyclique.

4. Calculs

Afin de compléter les informations déterminées par les études optiques et électrochimiques du **TPE-alcyne**, des calculs Cam-B3LYP 6-311+G ont été réalisés par les Drs Imane Arbouch et Jérôme Cornil du Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux (CMN) de l'Université de Mons (Belgique). Cette méthode de calcul est plus adaptée pour étudier le comportement et l'influence des molécules comportant des systèmes donneur-accepteur (D-A) comparée à la méthode courante simple B3LYP 6-311+G. Elle sera particulièrement utile pour la modélisation des niveaux d'énergie des **TPE-adduits**. Néanmoins, les valeurs absolues des niveaux énergétiques calculés ne sont pas toujours représentatives de ces systèmes. Pour réaliser ces calculs, la structure de **TPE-alcyne** a été simplifiée en remplaçant les chaînes dodécyles par des chaînes éthyles (**Figure 89**).

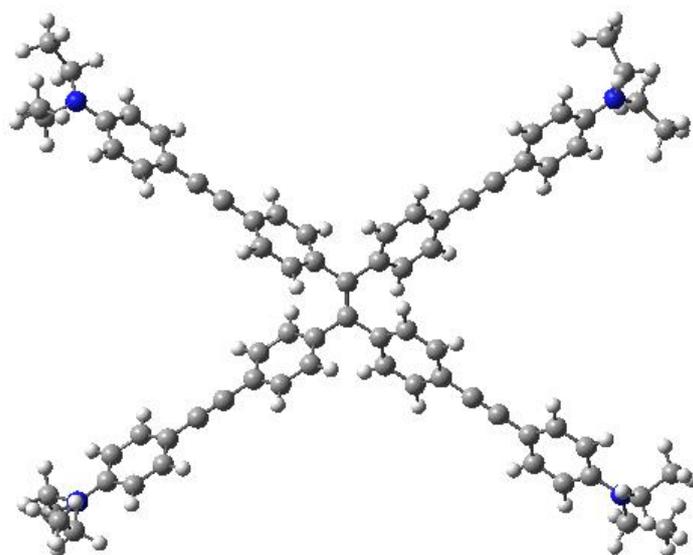


Figure 89. Structure optimisée par calculs DFT (Cam-B3LYP/6-311g(d,p)) du **TPE-alcyne**.

D'un point de vue global, la structure optimisée de **TPE-alcyne** présente une pseudo-symétrie d'ordre 4 autour d'un axe passant par le centre de la molécule. Au niveau du cœur **TPE**, l'arrangement hélicoïdal des noyaux aromatiques est bien retrouvé avec un angle de torsion moyen de ces derniers par rapport au plan de la double liaison centrale de 50°. Ceci induit une diminution drastique de la conjugaison entre les bras de la molécule et explique l'indépendance électronique des fonctions amines observées par voltammétrie cyclique. Au sein de chaque bras, le système π est par contre bien conjugué : les noyaux aromatiques sont assez coplanaires, un angle de torsion de seulement 6° étant

mesuré entre ces-derniers. Le doublet libre de l'azote est presque orthogonal au plan du phényl auquel il est rattaché. Le calcul des orbitales frontières (Figure 90) montre une répartition assez homogène de la densité électronique de la HOMO sur l'ensemble de la molécule ($E_{\text{HOMO}} = -6,22 \text{ eV}$). On notera le fort caractère antiliant du système π entre le cœur TPE et les bras. Pour la LUMO, le nuage π^* est plus concentré sur le cœur TPE ($E_{\text{HOMO}} = -0,89 \text{ eV}$) et présente par contre, un caractère liant plus marqué.

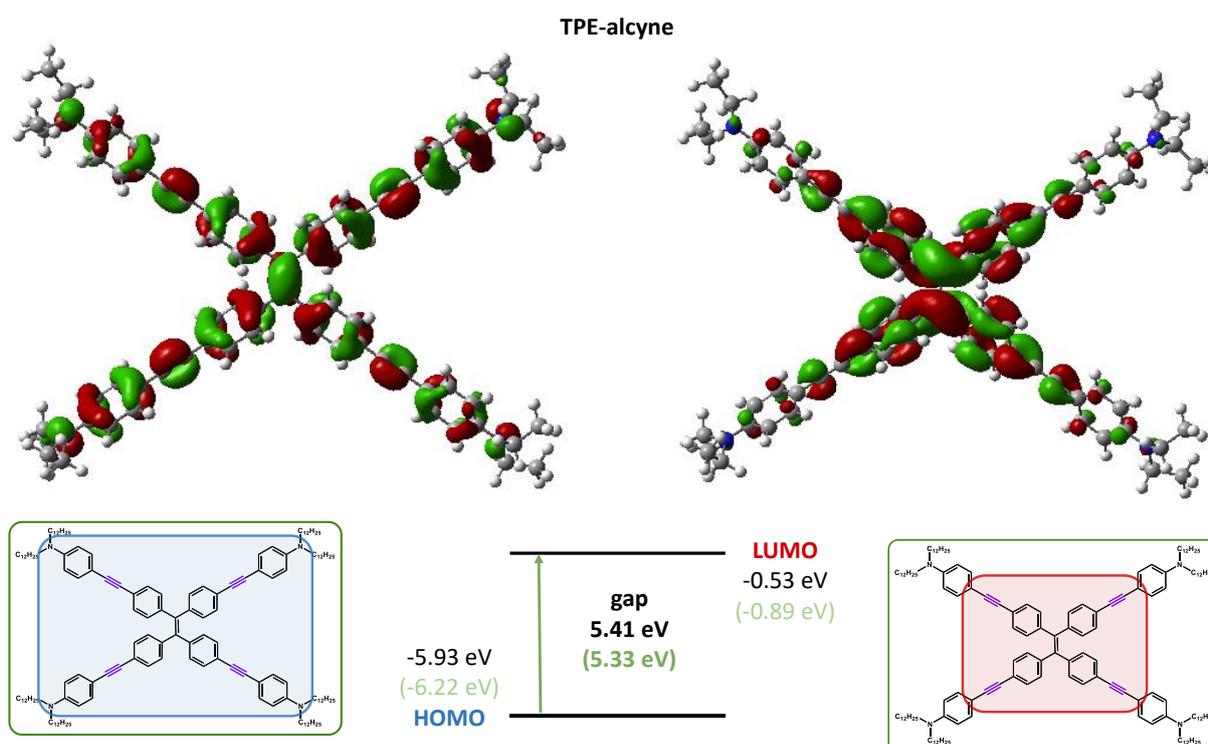


Figure 90. Orbitales frontières, niveaux d'énergie et valeurs associées à l'état gazeux (en noir) et dans le THF (en vert) obtenus par calculs Cam-B3LYP/6-311g(d,p) de TPE-alcyne.

III. Synthèse et caractérisation des cycloadduits TPE-TCNE, TPE-TCNQ et TPE-F₄-TCNQ

1. Synthèse des TPE-adduits par réaction de CARE [2+2]

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la présence de la fonction dialkylaniline confère un caractère donneur à l'alcyne permettant la réaction de CARE [2+2] du TPE-alcyne avec le TCNE, TCNQ et F₄-TCNQ pour conduire aux cycloadduits TPE-TCNE, TPE-TCNQ et TPE-F₄-TCNQ (Figure 91). La réaction suit le mécanisme décrit dans l'introduction avec une première étape de cycloaddition suivie de la rétroélectrocyclisation pour conduire aux trois produits représentés sur la Figure 91. La réaction est relativement rapide puisque le précurseur de départ, le TPE-alcyne est consommé en une à deux heures dans ces conditions. Un rendement de 71% est observé pour le TPE-TCNE tandis que le TPE-TCNQ et le TPE-F₄-TCNQ sont isolés après chromatographie sur colonne avec des rendements de 47%

et 32%, respectivement. Les trois **TPE-adduits** sont obtenus sous la forme de solides foncés présentant un caractère filmogène.

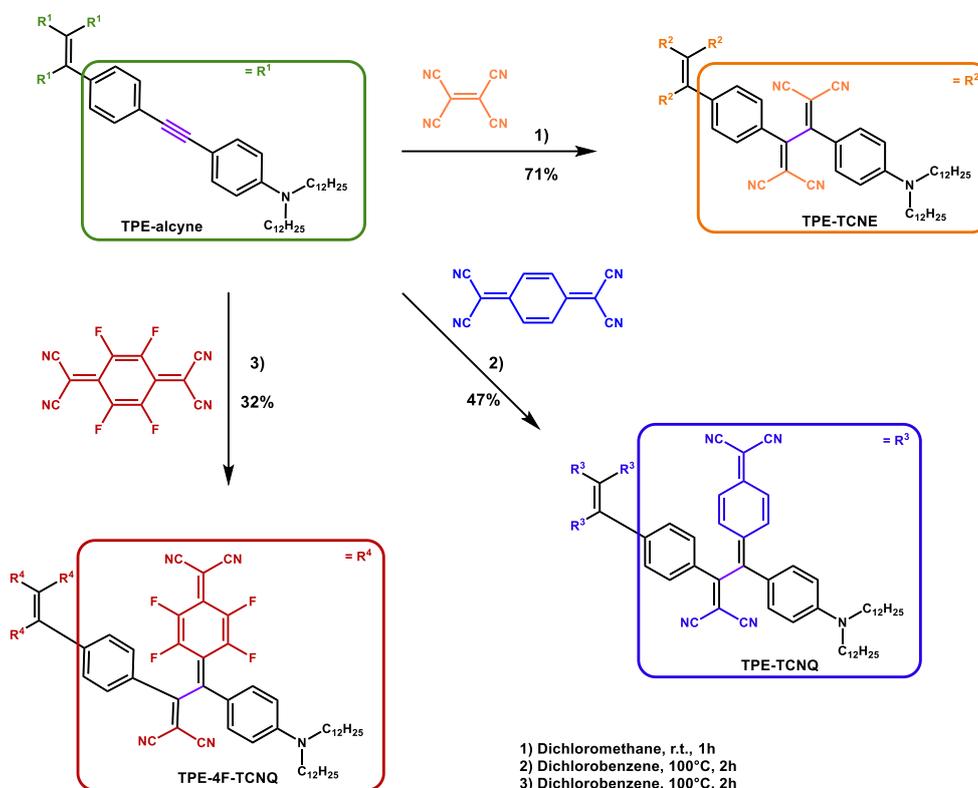


Figure 91. Schéma de synthèse par la réaction de CARE [2+2] du **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ**.

2. Caractérisation des **TPE-adduits**

La fonctionnalisation du **TPE-alkyne** par la réaction de CARE [2+2] a été mise en évidence par spectroscopie IR des **TPE-adduits** où la vibration de la liaison -C≡N peut être identifiée aux alentours de 2200 cm⁻¹ liée aux quatre groupements cyano présents sur les fragments accepteurs (Figure 92).

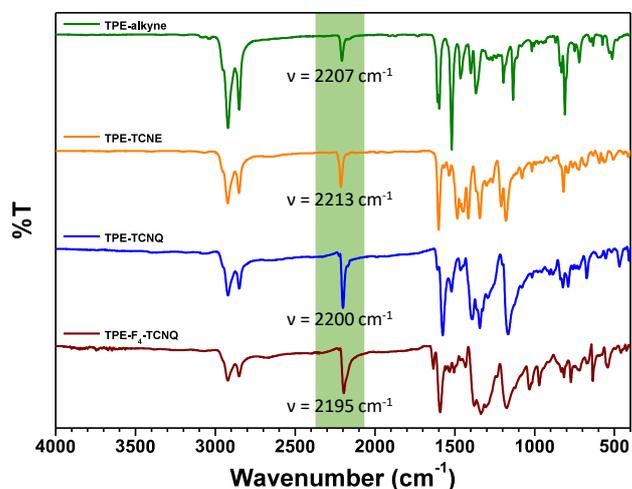


Figure 92. Spectres ATR FTIR du **TPE-alkyne** (vert), du **TPE-TCNE** (orange) du **TPE-TCNQ** (bleu) et **TPE-F₄-TCNQ** (rouge).

La confirmation de la réaction de CARE [2+2] est également apportée par la spectroscopie RMN ^1H . Les spectres RMN ^1H des quatre produits synthétisés sont présentés sur la **Figure 93** : le **TPE-alcyne** (4, spectre vert), le **TPE-TCNE** (3, spectre orange), le **TPE-TCNQ** (2, spectre bleu) et le **TPE-F₄-TCNQ** (1, spectre rouge). Par rapport au **TPE-alcyne**, un décalage des déplacements chimiques des protons aromatiques mais également, des protons des chaînes aliphatiques en α et β de l'azote est noté témoignant de la présence des groupements accepteurs tétracyanobutadiènes (**TCBD**) et dicyanoquinodiméthane (**DCQM**). En effet, un déblindage des signaux des protons des chaînes aliphatiques en α et β de l'azote induit par la proximité du groupe électroattracteur et relié au caractère accepteur du groupement **TCBD** est noté : δ : **TCNE** \approx **TCNQ** < **F₄-TCNQ**. Ce déblindage est plus marqué pour les protons en α de l'azote ($\delta \approx 3,5$ ppm) que pour ceux en β ($\delta \approx 1,7$ ppm). Ainsi, le signal initialement mesuré à $\delta = 3,25$ ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$) pour le **TPE-alcyne**, se situe à $\delta = 3,40$ ppm pour le **TPE-TCNE** et le **TPE-TCNQ** et atteint $\delta = 3,62$ ppm pour le **TPE-F₄-TCNQ**.

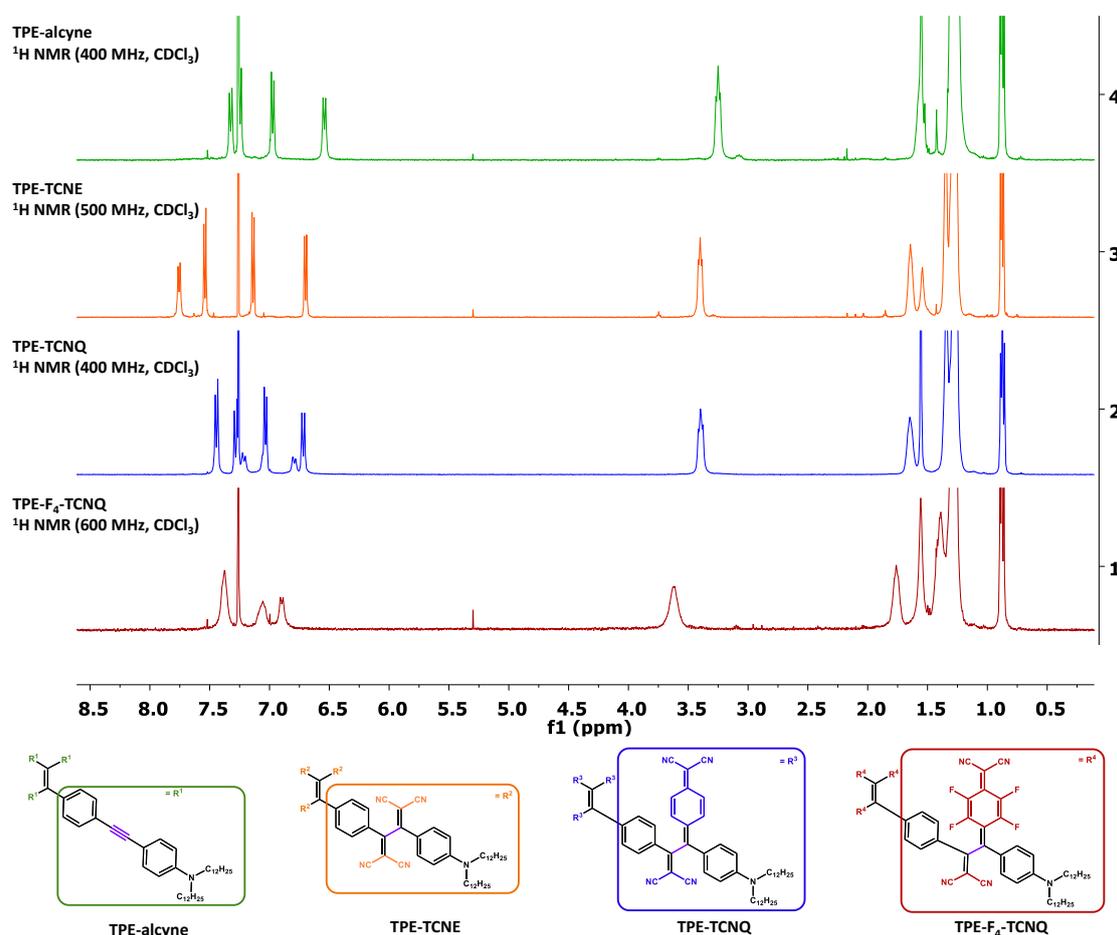
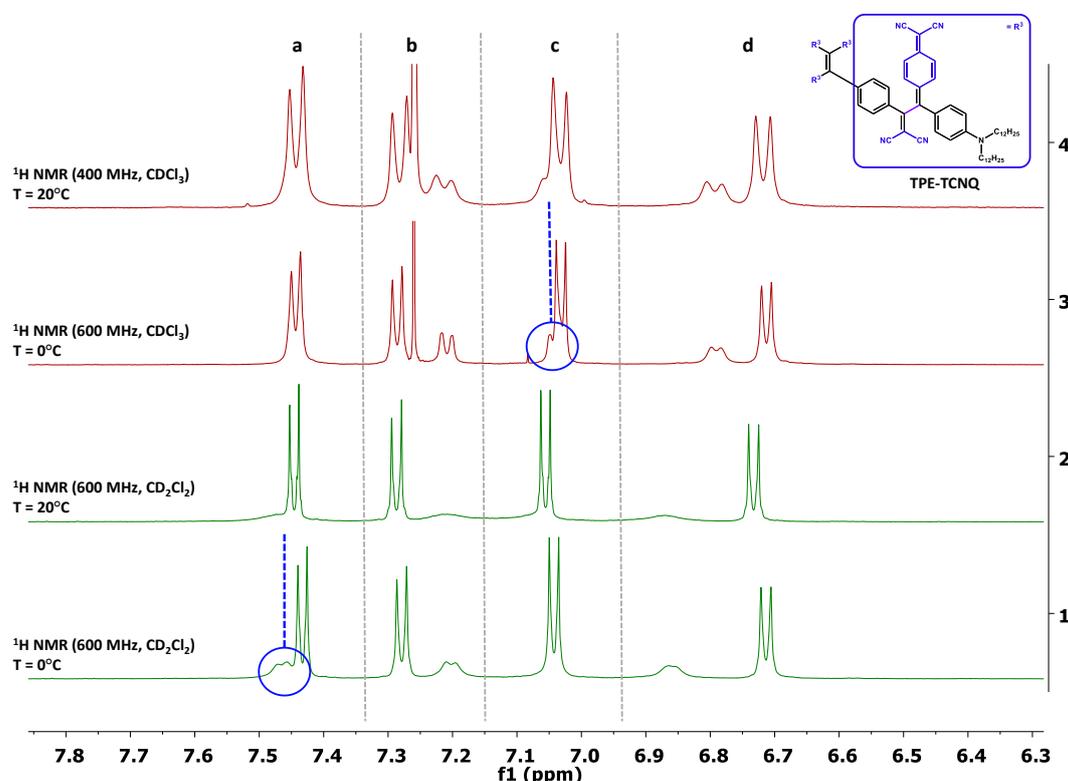


Figure 93. Spectres RMN ^1H du **TPE-alcyne** (4, vert), **TPE-TCNE** (3, orange), du **TPE-TCNQ** (2, bleu) et du **TPE-F₄-TCNQ** (1, rouge) dans CDCl_3 .

Pour les protons aromatiques, les doublets du **TPE-TCNE** sont à la fois déblindés et éloignés les uns des autres par rapport au **TPE-alcyne** en raison de la proximité du motif électroattracteur **TCBD**.

Dans le cas du **TPE-TCNQ**, l'effet de déblindage des signaux est plus faible. Cependant, l'apparition de deux nouveaux signaux larges et de faible intensité ($\delta = 6,87$ ppm et $\delta = 7,20$ ppm) peut être observée et correspond aux protons du motif **DCQM**. La structure de ce type de butadiène non planaire, relativement peu flexible, conduit à une non équivalence des protons du **DCQM**. Quatre signaux devraient être donc observés pour les différents protons du motif **DCQM**. Afin de mieux visualiser les signaux, une analyse par spectroscopie RMN ^1H à température variable dans le chloroforme et le dichlorométhane deutéré a été réalisée (Figure 94). La Figure 94 présente les quatre spectres RMN ^1H du **TPE-TCNQ** : les deux premiers (3 et 4, rouges) ont été enregistrés respectivement à 20°C et 0°C dans le CDCl_3 alors que les spectres (1 et 2, vert) sont enregistrés dans le CD_2Cl_2 . Pour pouvoir les commenter, ils ont été séparés en quatre zones : a, b, c et d. Chacune de ces zones regroupe à la fois un doublet correspondant à deux protons aromatiques et un second signal attribué à un proton du **DCQM**. En comparant les analyses dans le CDCl_3 , il est possible de distinguer deux signaux appartenant aux protons du **DCQM**, dans les zones b et d, qui sont relativement larges et de faibles intensités. En abaissant la température à 0°C, il devient possible d'apercevoir partiellement un troisième signal, à 7,05 ppm. En revanche il est impossible de repérer le signal du dernier proton qui est totalement superposé à celui des phényles à 7,44 ppm. C'est en réalisant la mesure dans le CD_2Cl_2 qu'il devient possible de l'observer. A 20°C, les protons du **DCQM** sont à peine observables alors qu'en diminuant la température à 0°C, il devient possible de les identifier. Ainsi, dans la zone (a) du spectre 1 (Figure 94, vert), le déplacement chimique du proton du **DCQM** et ceux des phényles deviennent distinguables.



Le spectre RMN ^1H du **TPE-F₄-TCNQ** (Figure 93, 1, rouge) montre quant à lui des signaux mal résolus par rapport aux autres cycloadduits. La même perte de résolution est également notée sur le spectre RMN ^{19}F du **TPE-F₄-TCNQ** (Figure 95) pour les doublets correspondant aux atomes de fluor du système **F₄-DCQM** à -134,3 et -143,2 ppm.

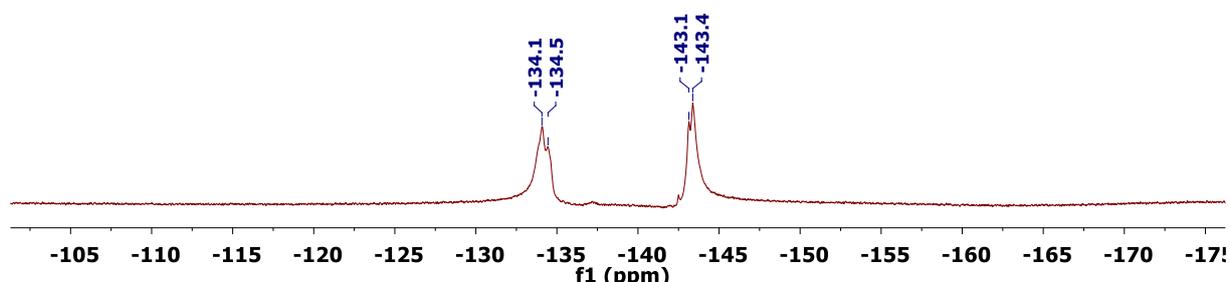


Figure 95. Spectre RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3 , 20°C) du **TPE-F₄-TCNQ**.

Ce type de comportement a déjà été observé pour les analogues à cœur pyrène décrits dans la Figure 79, résultant de la réaction de CARE [2+2] avec le **F₄-TCNQ**.¹⁸ Il est dû à la présence de radicaux qui entraîne un paramagnétisme de l'échantillon et l'altération de la qualité du spectre.^{12, 18} La formation d'un radical anion est possible et se situe certainement au niveau des groupements dicyanovinyles, rendu possible par le fort caractère attracteur du motif **F₄-DCQM** qu'on ne trouve pas chez le **TPE-TCNQ**. La présence de radicaux a été confirmée par une analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) où un signal de faible intensité a pu être observé (Figure 96).

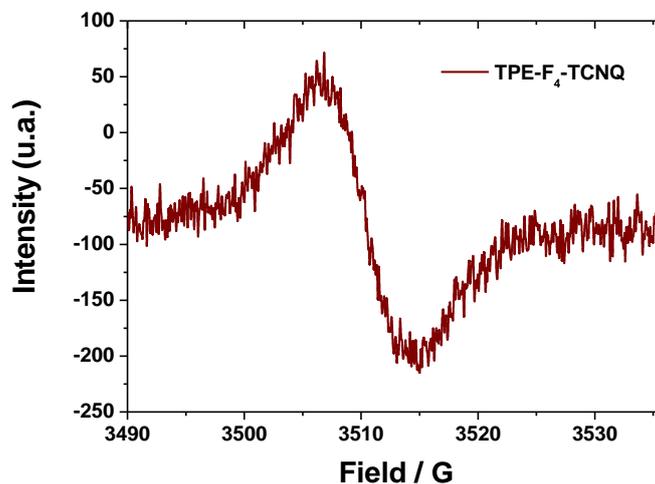


Figure 96. Spectre RPE du **TPE-F₄-TCNQ** dans le THF à 20°C.

Enfin le succès de la réaction de CARE [2+2] est confirmée par spectrométrie de masse (MALDI-Tof) où les ions moléculaires du **TPE-TCNE** et **TPE-F₄-TCNQ** et l'ion pseudo-moléculaire pour **TPE-TCNQ** sont observés (Tableau 10).

Tableau 10. Données de la spectrométrie de masses (MALDI-TOF).

	TPE-TCNE	TPE-TCNQ	TPE-F ₄ -TCNQ
<i>m/z</i> calculé (Da)	2649,88	2955,01	3241,9
<i>m/z</i> mesuré (Da)	2649,79	2954,92	3241.8

IV. Propriétés optiques des TPE-adduits

Les principaux résultats de l'étude photophysique des trois **TPE-adduits** ainsi que ceux obtenus pour le **TPE-alcyne** à titre de comparaison sont rassemblés dans le **Tableau 11**. Les mesures d'absorption UV-Visible ont été réalisées sur l'ensemble des composés présentés. Toutefois, dans le cas des **TPE-adduits**, seules les propriétés d'émission du **TPE-TCNE** ont pu être étudiées. En effet, dans le cas des **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ**, aucune émission n'a été observée que ce soit en solution ou à l'état solide. Ce comportement est également noté avec d'autres analogues **TCNQ** et **F₄-TCNQ** issus de la réaction de CARE [2+2] en raison de l'activation de voies de désexcitation non radiative.³⁵ Le **TPE-TCNE** entre donc dans la catégorie des quelques molécule de type **TCBD** qui conservent leurs propriétés d'émissions.^{24, 25}

Tableau 11. Données optiques du **TPE-alcyne** et des **TPE-adduits**.

	TPE-alcyne	TPE-TCNE	TPE-TCNQ	TPE-F ₄ -TCNQ
Absorbance^a (nm) / (ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹))	294 (82 400) 359 (143 400)	307 / (45 600) 469 (113 400)	337 (113 900) 468 (78 500) 688 (155 000)	348 (97 500) 497 (73 600) 849 (163 400)
λ_{em} max (solution^a / agrégé^b / solide)	582 / 560 / -	≈700 / 786 / 808	-	-
Φ_{sol} (%)^a	13%	-	-	-
Φ_{agr} (%)^b	21%	NM	-	-
λ_{onset} (nm)^c	460	540	900	-
E_g opt (eV)^d	2,70	2,30	1, 38	-

^a mesurées dans le THF, ^b 10% THF / 90% eau · ^c Valeurs obtenues par extrapolation de la courbe d'absorption UV-visible du **TPE-TCNQ**, ^d Calculées par la relation $E = h \times c / \lambda_{onset} \times 1,6 \cdot 10^{-19}$. NM : non mesuré.

1. Propriétés d'absorption UV-Visible des TPE-adduits

Les propriétés d'absorption des **TPE-adduits** ont été étudiées en solution dans le THF. La **Figure 97** représente les courbes de leurs coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde. Quand on compare le spectre d'absorption UV-Visible du **TPE-alcyne** (**courbe verte**) avec ceux des **TPE-adduits**, il apparaît des bandes intenses vers les grandes longueurs d'onde en plus de celles situées en dessous de 400 nm, correspondant à une bande de transfert de charge allant du groupement donneur amine vers le groupement dicyanovinyles. Ces bandes de transfert de charge possède un coefficient d'extinction molaire très élevé allant de $1,2 \cdot 10^5$ à $1,6 \cdot 10^5$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Les maxima d'absorption de cette bande de transfert de charge sont de 469 nm pour le **TPE TCNE** (**courbe orange**), de 688 nm pour

le **TPE-TCNQ** (courbe bleu) et de 849 nm pour le **TPE-F₄-TCNQ** (courbe rouge). Bien que cela soit couramment observé pour des composés présentant un phénomène de transfert de charge, nous n'avons pas mis en évidence de solvatochromisme pour ces **TPE-adduits**. Cela peut être lié à la symétrie de ces molécules qui implique qu'elles possèdent un moment dipolaire peu intense à l'état excité.

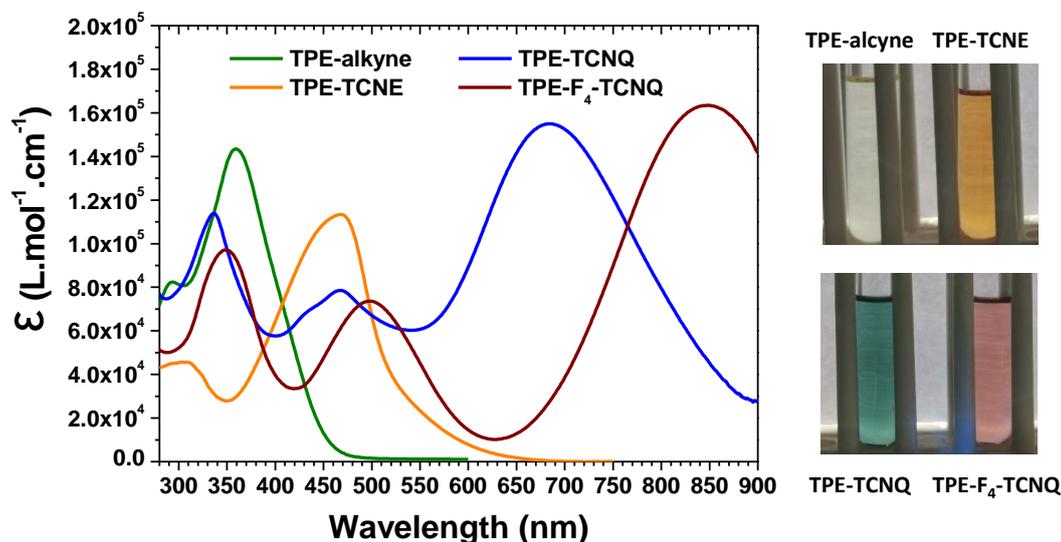


Figure 97. Spectres d'absorption UV-Visible du **TPE-alkyne** (vert), **TPE-TCNE** (orange), **TPE-TCNQ** (bleu) et **TPE-F₄-TCNQ** (rouge) dans le THF ($C = 6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et photo des solutions à la lumière du jour.

2. Propriétés d'émission des TPE-adduits

Comme il a été précisé plus haut, seul le **TPE-TCNE** présente des propriétés d'émission à l'état solide et en solution. Les mesures de fluorescence se situant dans une zone non couverte par le détecteur de notre spectrofluorimètre, les mesures de fluorescence ont été réalisées par le Dr. Yann Bretonnière du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon. La **Figure 98** présente le spectre d'absorption UV-Visible en solution dans le THF (courbe violette) ainsi que les spectres d'émission en solution dans le THF (courbe bleue) et à l'état solide (courbes orange et rouge) du **TPE-TCNE**. Le **TPE-TCNE** n'est pratiquement pas fluorescent en solution comme le laisse présager le caractère bruité de la courbe d'émission avec une fluorescence centrée à $\approx 700 \text{ nm}$. A l'état solide, le **TPE-TCNE** présente une émission plus intense et fortement déplacée vers le rouge par rapport à la solution (808 nm). La différence d'intensité d'émission du **TPE-TCNE** en solution et à l'état solide laisse présager d'un comportement AIE. Afin de mettre en évidence ce comportement AIE, les propriétés d'émission du **TPE-TCNE** dans des mélange THF/eau (**Figure 99**) ont été étudiées.

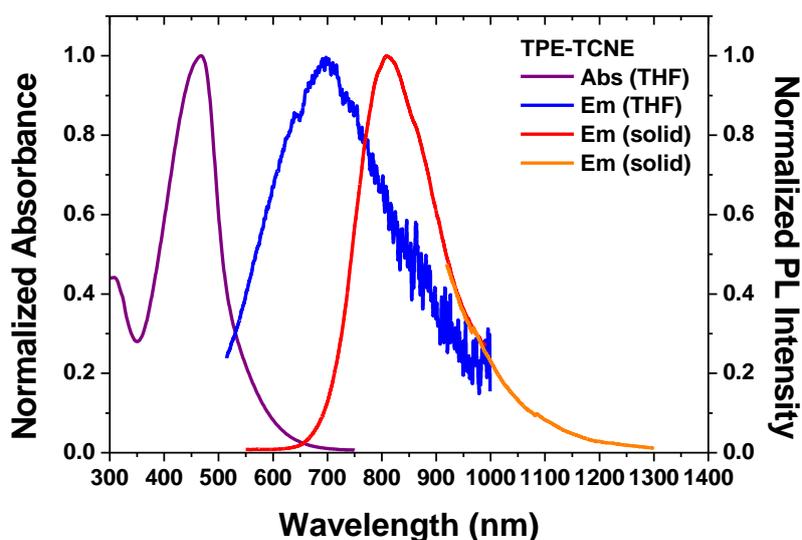


Figure 98. Spectres d'absorption UV-Visible dans le THF et de fluorescence à l'état solide du TPE-TCNE.

L'évolution de la fluorescence du TPE-TCNE en fonction de la teneur en eau montre deux comportements (Figure 99). Le premier est un comportement AIE assez classique avec une augmentation franche de l'intensité à partir de la formation des premiers agrégats pour un mélange eau/THF de 70/30 pour atteindre un gain d'un facteur 20 pour un mélange 90/10. Le deuxième phénomène est un fluorobathochromisme d'environ 85 nm n'apparaissant qu'entre les états solvatisés et agrégés suggérant une plus grande stabilisation de la molécule à l'état excité dans l'état agrégé.

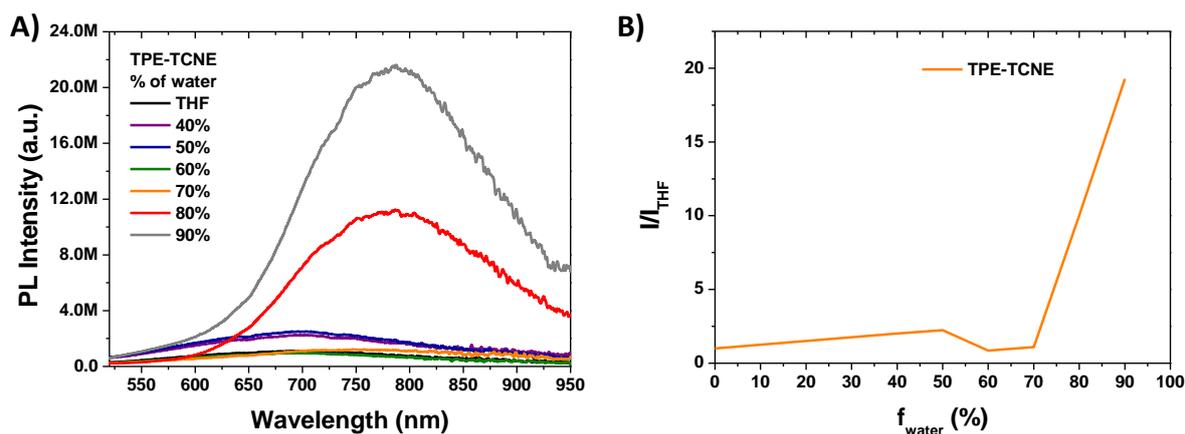


Figure 99 : A) Spectres de fluorescence en fonction du pourcentage d'eau dans le milieu et B) I/I_{THF} en fonction de la fraction en eau (f_{water}) du TPE-TCNE ($C = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 480 \text{ nm}$).

V. Propriétés électrochimiques des TPE-adduits

A l'instar du **TPE-alcyne**, les propriétés d'oxydo-réduction du **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ** ont été étudiées par voltammétrie cyclique en collaboration avec le Dr. Yann Trolet le Dr. Antoine Vacher de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR). L'ensemble des données sont regroupées dans le **Tableau 12** et les voltamogrammes présentés dans la **Figure 100**.

Tableau 12. Caractéristiques électrochimiques des **TPE-adduits**.

	TPE-alcyne	TPE-TCNE	TPE-TCNQ	TPE-F ₄ -TCNQ
E_{red} (V)	-	-0,55 / -1,04	-0,31 / -0,53	0,05 / -0,29
$E_{onset red}$ (V)	-	-0,63	-0,09	+0,27
E_{LUMO} (eV) ^a	-	-3,77	-4,31	-4,67
E_{ox} (V)	0,80	1,31	0,88	0,97
$E_{onset ox}$ (V)	0,61	+1,12	+0,65	+0,78
E_{HOMO} (eV) ^b	-5,00	-5,52	-5,05	-5,18
E_g (CV) (eV) ^c	-	1,75	0,74	0,51

^a $E_{HOMO} = -[E_{onset ox} + 4,4]$, ^b $E_{HOMO} = -[E_{onset red} + 4,4]$, ^c E_g (CV) = $E_{HOMO} - E_{LUMO}$

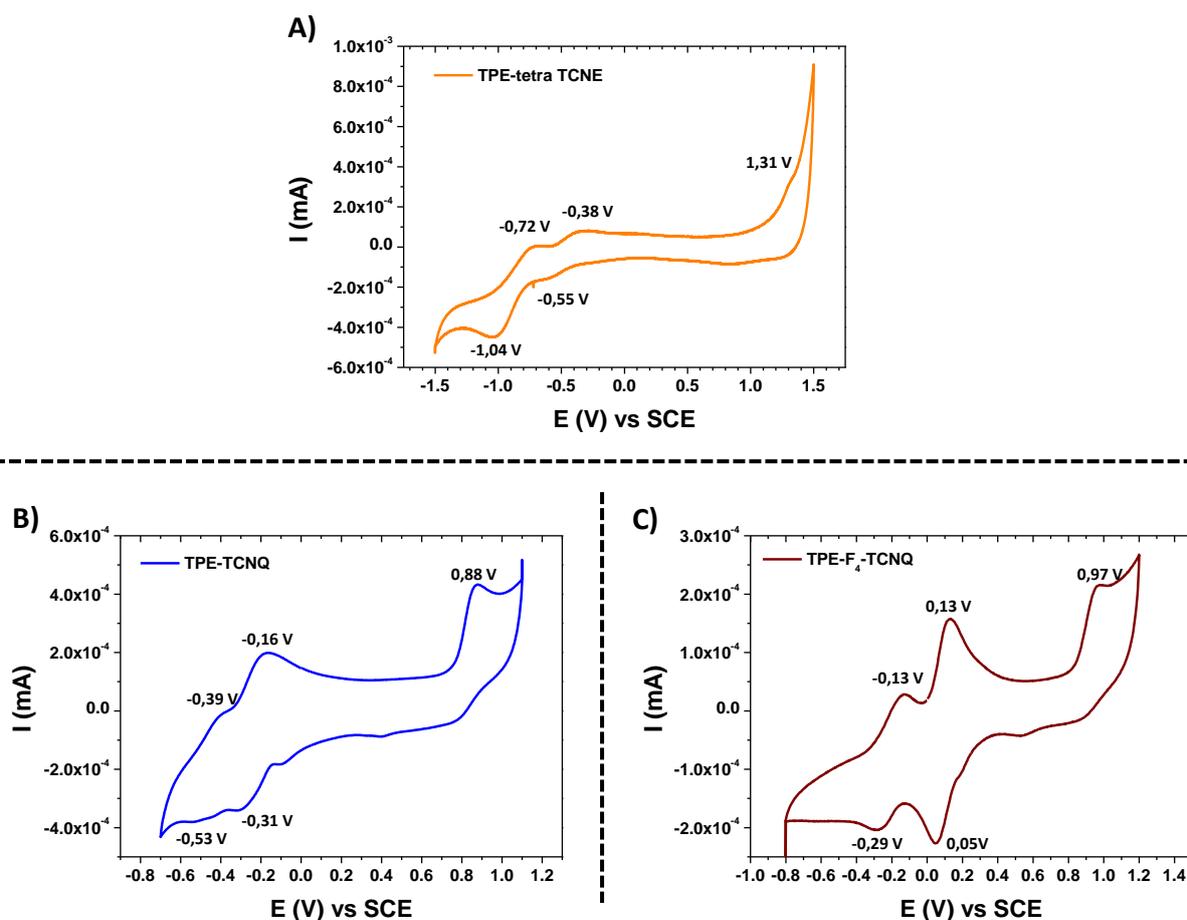


Figure 100. Voltamogrammes cycliques A) du **TPE-TCNE** ($C = 8,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), B) du **TPE-TCNQ** ($C = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et C) du **TPE-F₄-TCNQ** ($C = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le dichlorométhane, Bu_4NPF_6 ($C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) comme électrolyte support, électrode de référence au calomel saturée (SCE), électrode de travail de platine et électrode auxiliaire en carbone vitreux.

Comme observé avec le **TPE-alcyne**, les trois **TPE-adduits** présentent une seule vague d'oxydation irréversible correspondant à l'arrachement d'un électron du doublet libre de l'azote de la fonction amine pour former un radical cation (Figure 88B). Par rapport au **TPE-alcyne**, l'addition des groupements accepteurs d'électrons conduit à une augmentation du potentiel d'oxydation : pour le **TPE-TCNQ** de +0,08 V et pour le **TPE-F₄-TCNQ** de +0,17 V alors que pour le **TPE-TCNE**, l'augmentation est beaucoup plus marquée (+0,51 V) (Figure 100). Cette différence de comportement peut s'expliquer par la nature du groupement fonctionnel directement lié en position para de la fonction amine. En effet, comme nous l'avons dit plus haut, il a été rapporté que lors de la réaction de CARE [2+2] avec le **TCNQ** ou le **F₄-TCNQ**, le motif dicyanoquinodiméthane (**DCQM**) se situe toujours au plus proche du groupement donneur, c'est-à-dire de la N,N-dialkylaniline.^{16, 19} Bien que nous n'en n'ayons pas la preuve formelle, ces résultats semblent valider cette hypothèse. Enfin, l'énergie du niveau HOMO de ces molécules a été estimée à -5,52 eV pour le **TPE-TCNE**, -5,05 eV pour le **TPE-TCNQ** et -5,18 eV pour le **TPE-F₄-TCNQ**.

En réduction, deux vagues sont observées pour les trois **TPE-adduits** et correspondent à la réduction des groupements dicyanovinyles en radicaux anions (Figure 101).

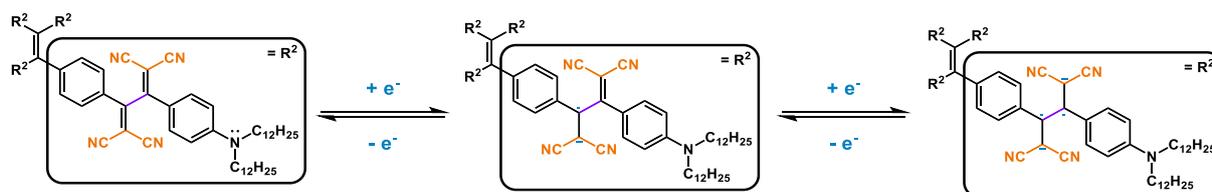


Figure 101. Réduction des fonctions dicyanovinyles par électrochimie exemplifiées avec le **TPE-TCNE**.

On notera par ailleurs que la première vague correspond à un nombre d'électrons plus important pour le **TPE-TCNQ** ou le **TPE-F₄-TCNQ** que pour le **TPE-TCNE** où c'est l'inverse. L'observation de deux vagues a une explication différente selon qu'on se réfère soit au **TPE-TCNQ** ou au **TPE-F₄-TCNQ**, soit au **TPE-TCNE**. Dans le cas du **TPE-TCNQ** ou **TPE-F₄-TCNQ**, la réduction des groupements dicyanovinyles et **DCQM** est observée à des potentiels différents : pour le **TPE-TCNQ** : $E_{\text{réd. 1}} = -0,31$ V et $E_{\text{réd. 2}} = -0,53$ V et pour le **TPE-F₄-TCNQ** : $E_{\text{réd. 1}} = +0,05$ V et $E_{\text{réd. 2}} = -0,29$ V. Dans le cas du **TPE-TCNE**, les groupements dicyanovinyles sont dans des environnements chimiques, certes différents, mais pas suffisamment pour expliquer la grande différence de potentiel observée entre les deux vagues ($E_{\text{réd. 1}} = -0,55$ V et $E_{\text{réd. 2}} = -1,04$ V). L'explication la plus raisonnable vient du fait que pour le **TPE-TCNE**, les deux groupements dicyanovinyles sont vicinaux ; la réduction du premier influençant fortement le potentiel de réduction du second. D'autre part, à l'instar de ce qui a été observé en oxydation le faible nombre de vagues en réduction montre que les bras des **TPE-adduits** sont électriquement indépendants. Enfin, l'énergie du niveau LUMO a été estimée à -3,77 eV pour le **TPE-TCNE**, -4,31 eV pour le **TPE-TCNQ** et -4,67 eV pour le **TPE-F₄TCNQ**, qui est bien corrélée avec le caractère

électroattracteur croissant de l'adduit qui stabilise le niveau de la LUMO. Les valeurs des E_g sont par conséquent de 1,75 eV pour le **TPE-TCNE**, 0,74 eV pour le **TPE-TCNQ** et de 0,51 eV pour le **TPE-F₄-TCNQ**, valeurs proches de celles rapportées pour les analogues issus de la réaction de CARE [2+2].^{18, 27}

VI. Calculs

Afin d'essayer de comprendre le comportement électrochimique des **TPE-adduits**, des calculs (Cam-B3LYP/6-311g(d,p)) ont été réalisés par les Drs Imane Arbouch et Jérôme Cornil du Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux (CMN) de l'Université de Mons. Les structures optimisées des **TPE-adduits** ainsi que celle du **TPE-alcyne** donnée à titre de comparaison sont présentées dans la **Figure 102**.

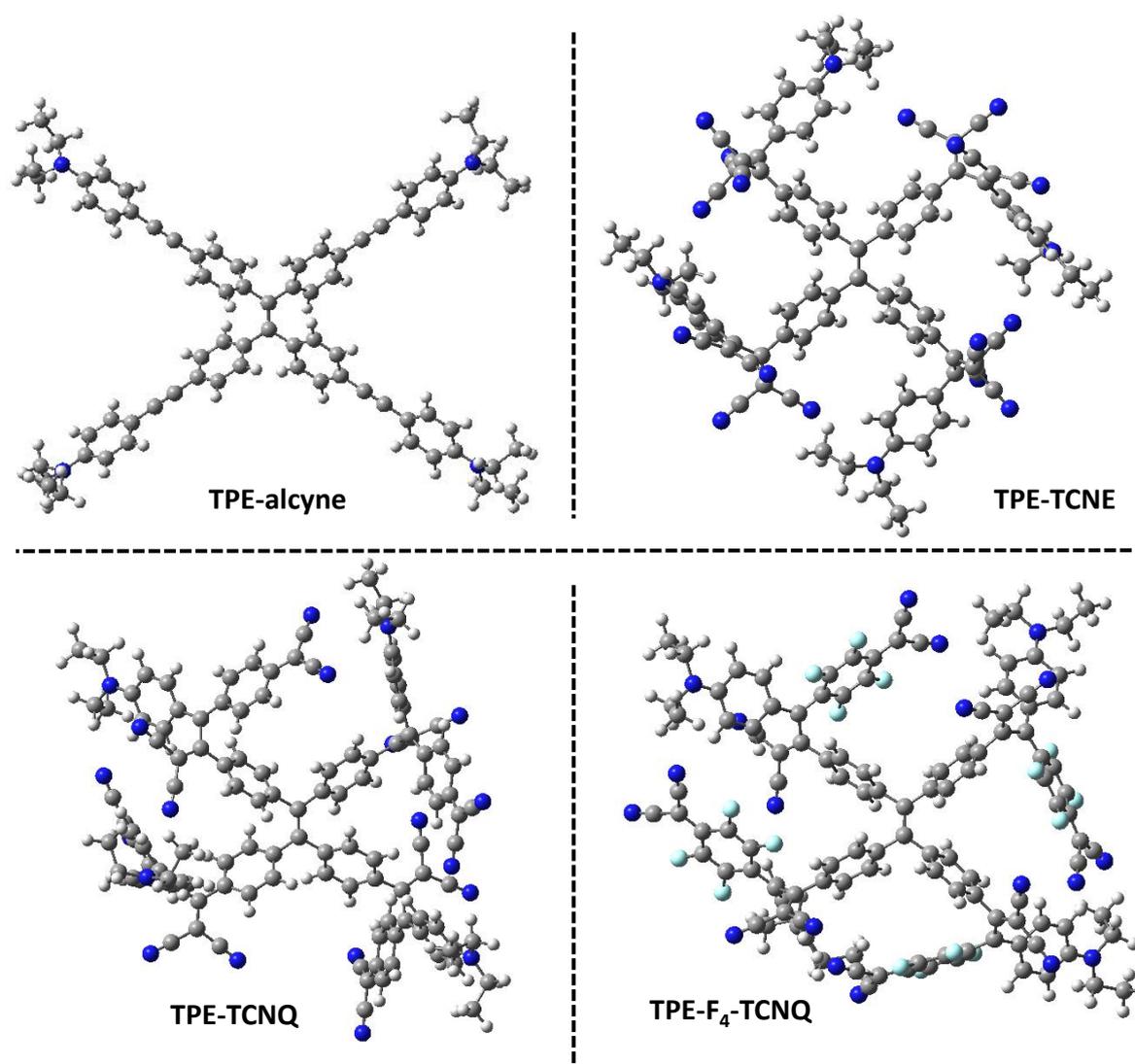


Figure 102. Structures optimisées par Cam-B3LYP/6-311g(d,p) de **TPE-alcyne**, **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄TCNQ**.

Le cœur **TPE** des trois **TPE-adduits** adopte toujours une même configuration hélicoïdale des noyaux aromatiques. En comparaison avec le **TPE-alcyne** ($\varphi_{\text{moy.}} = 50^\circ$), les angles de torsion moyens du **TPE-TCNE** et du **TPE₄-TCNQ** par rapport au plan de la double liaison centrale sont plus ouverts pour minimiser les gênes stériques engendrées par l'angulation des bras (**TPE-TCNE** : $\varphi_{\text{moy.}} = 60^\circ$ et **TPE₄-TCNQ** : $\varphi_{\text{moy.}} = 69^\circ$) alors que pour le **TPE-TCNQ** qui présente pourtant les mêmes caractéristiques, cela n'est pas le cas ($\varphi_{\text{moy.}} = 49^\circ$). Quoi qu'il en soit, les valeurs élevées de ces angles de torsion doivent limiter grandement la conjugaison du système π entre les bras. Concernant le **TPE-TCNQ**, comme indiqué précédemment, nous avons pris le parti de positionner le groupe **DCQM** du côté de la N,N-dialkylaniline, ce que semble confirmer les études en voltammétrie cyclique. La présence des cycloadduits induit une angulation quasi-orthogonale de ces derniers qui, associée à la pseudo symétrie d'ordre quatre de l'ensemble de la molécule, donne une géométrie évoquant un svastika.

A partir des structures optimisées, les orbitales frontières ont été calculées et leur représentation ainsi que leurs niveaux d'énergie respectifs à l'état gazeux et dans le THF sont donnés dans la **Figure 103**. Les trois **TPE-adduits** présentent des niveaux HOMO similaires, dégénérés et caractérisés par une forte densité électronique au niveau de l'extrémité du bras. Ce résultat reflète bien les observations faites en CV où une seule vague d'oxydation est observée. Les niveaux d'énergie calculés en solution dans le THF, même s'ils sont éloignés de ceux mesurés d'après les potentiels d'oxydation, montrent la même tendance : $E_{\text{HOMO}} \text{ TPE-TCNE} (-7,09 \text{ eV}) < E_{\text{HOMO}} \text{ TPE-F}_4\text{-TCNQ} (-6,81 \text{ eV}) < E_{\text{HOMO}} \text{ TPE-TCNQ} (-6,68 \text{ eV})$ indiquant l'influence primaire du groupement attracteur d'électrons directement rattaché au carbone en para de la fonction N,N-dialkylamine. En revanche, et comme observé dans les études précédentes, le **TPE-TCNE** se distingue des deux autres au niveau de la LUMO. Dans ce dernier cas, les groupes réductibles portés par les bras opposés semblent plus interdépendants. Toutefois, cela ne peut expliquer complètement les différences importantes qui sont constatées. Les niveaux d'énergie calculés en solution dans le THF montrent que le **TPE-TCNE** ($E_{\text{LUMO}} = -2,32 \text{ eV}$) se détache des deux autres (**TPE-F₄-TCNQ** : $E_{\text{LUMO}} = -3,27 \text{ eV}$ et **TPE-TCNQ** : $E_{\text{LUMO}} = -2,90 \text{ eV}$) avec un niveau d'énergie très déstabilisé.

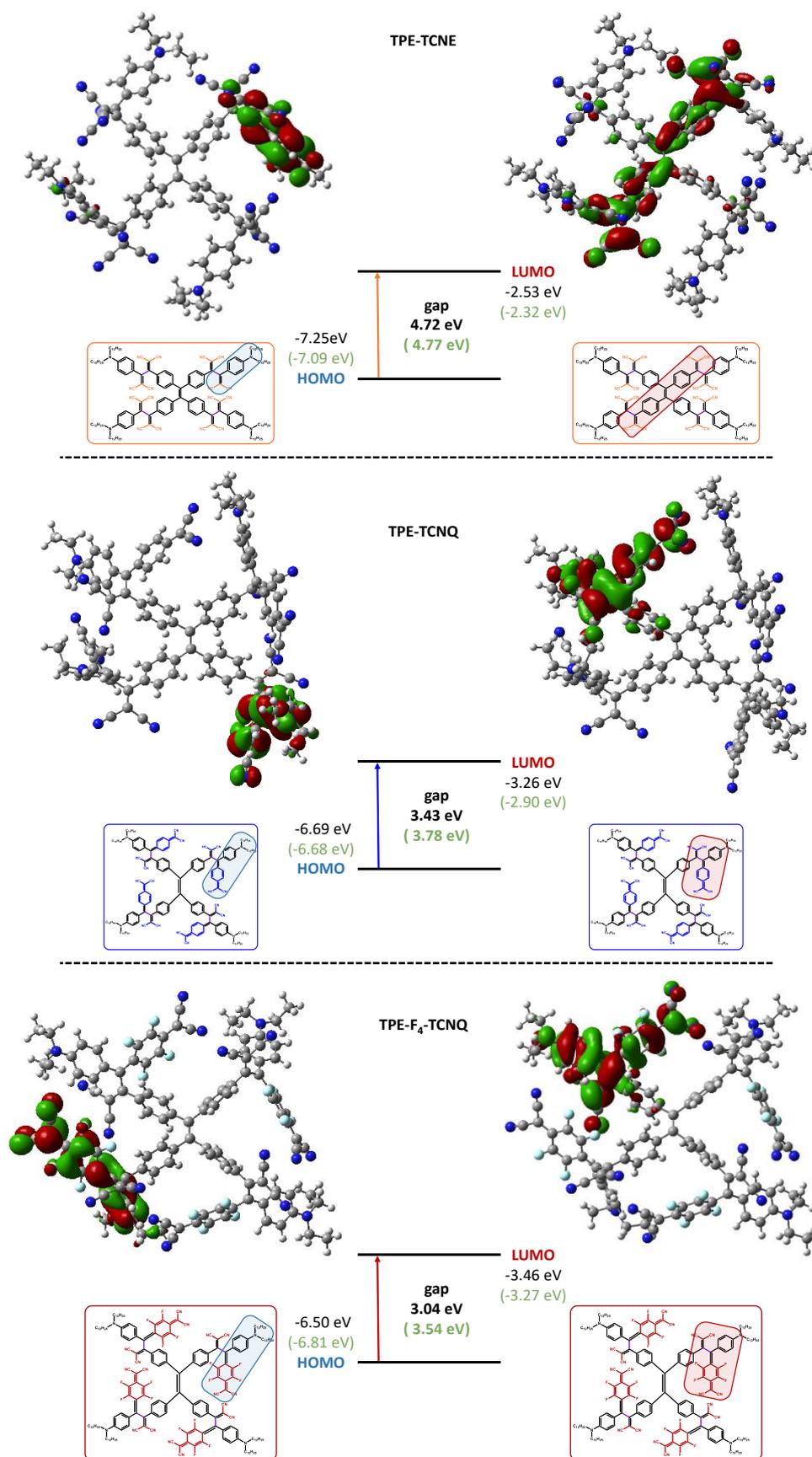


Figure 103. Orbitales frontières, niveaux d'énergie et valeurs associées à l'état gazeux en noir et dans le THF en vert obtenus par calculs Cam-B3LYP/6-311g(d,p) de TPE-TCNE, TPE-TCNQ et TPE-F₄-TCNQ.

Malgré tout, et comme on peut le constater sur la **Figure 104**, les écarts relatifs calculés par la méthode Cam-B3LYP/6-311g(d,p) sont en accord avec les données expérimentales et le comportement du **TPE-TCNE** est clairement différent de celui des deux autres. Des calculs supplémentaires en TD-DFT devraient apporter des renseignements complémentaires sur la nature des transitions observées dans les spectres d'absorption.

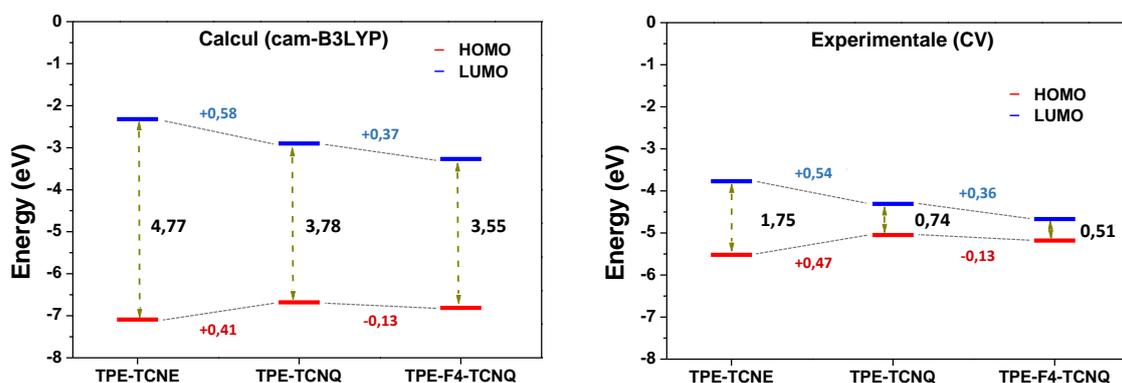


Figure 104. Représentation des niveaux HOMO et LUMO des **TPE-adduits** par Cam-B3LYP/6-311g(d,p) et par analyse électrochimique dans le THF.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué avec succès une stratégie basée sur la formation de systèmes donneur-accepteur ayant un cœur **TPE** afin d'étendre sa photoactivité au domaine du rouge / proche IR. Pour ce faire, nous avons exploité une réaction de CARE [2+2] de **TCNE**, **TCNQ** et **F₄-TCNQ** sur le **TPE** dans le but de lui adjoindre des groupements très fortement attracteurs d'électrons. Afin de préparer le précurseur **TPE** présentant des groupements 4-éthynyl-N,N-dialkylaniline, nous avons privilégié une approche utilisant le couplage de McMurry qui s'est révélée meilleure que des approches plus directes impliquant un couplage de Sonogashira. La réaction CARE [2+2] a ensuite permis d'obtenir les cycloadduits **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ**. L'ensemble de ces produits allant du précurseur aux **TPE-adduits** ont été entièrement caractérisés par spectroscopie IR, RMN ¹H et ¹³C puis par spectrométrie de masse (MALDI-Tof).

Les propriétés optiques du **TPE-alcyne** en solution dans le THF ont tout d'abord été décrites. Ce dernier présente une émission dans le jaune à 582 nm avec un rendement quantique de 13%. Un léger caractère AEE a été mis en évidence pour ce composé en raison de l'augmentation de son émission à l'état agrégé d'un facteur 2. Nous avons également montré que les propriétés d'émission de ce composé pouvaient être modulées en fonction du pH.

Après greffage de groupements attracteurs d'électrons sur le **TPE-alcyne**, un fort déplacement bathochrome de la bande d'absorption associée à un transfert de charge entre le doublet libre de

l'atome d'azote de la fonction amine vers les groupements dicyanovinyles a été noté. De ces trois adduits, seul le **TPE-TCNE** possède des propriétés de fluorescence ainsi qu'un comportement AIE associé à un déplacement vers le rouge du maximum d'émission à l'état agrégé. Les études électrochimiques, complétées par des calculs DFT, ont permis de rationaliser les tendances observées expérimentalement. Ainsi, les quatre bras des **TPE-adduits** se révèlent être électroniquement indépendants et le comportement du **TPE-TCNE** est différent de celui observé pour le **TPE-TCNQ** et le **TPE-F₄-TCNQ**. D'autre part, à l'instar des travaux publiés sur des systèmes analogues, il semble bien que le groupe **DCQM** soit positionné du côté de la N,N-dialkylaniline. L'absence de fluorescence pour les **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ** laisse penser que ces systèmes éliminent l'excédent d'énergie donné par les photons absorbés par une relaxation vibrationnelle et ainsi, en libérant de la chaleur. A ce titre, il serait intéressant d'évaluer la capacité de ces deux derniers composés dans leur capacité de conversion photothermique pour des applications potentielles en imagerie photoacoustique et/ou thérapie photothermale.

VIII. Références

1. M. Xu and L. V. Wang, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**, 041101.
2. W. Wu, D. Mao, F. Hu, S. Xu, C. Chen, C. J. Zhang, X. Cheng, Y. Yuan, D. Ding, D. Kong and B. Liu, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700548.
3. C. Xu and K. Pu, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 1111-1137.
4. A. Zampetti, A. Minotto and F. Cacialli, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**.
5. P. Brogdon, H. Cheema and J. H. Delcamp, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 86-103.
6. L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12633-12665.
7. W. Xu, M. M. S. Lee, Z. Zhang, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, D. Wang and B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 3494-3501.
8. K. Burger, H. Goth, W. Schöntag and J. Firl, *Tetrahedron*, 1982, **38**, 287-289.
9. K. E. Wise and R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 8279-8287.
10. C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli and U. W. Suter, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1847-1849.
11. X. Wu, J. Wu, Y. Liu and A. K. Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 472-473.
12. T. Michinobu and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, **57**, 3552-3577.
13. M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow and A. G. Swincer, *J. C. S. Chem Comm.*, 1981, **6**, 271-272.
14. T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio and F. Diederich, *Chem. Commun.*, 2005, 737-739.
15. T. Michinobu, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, P. Seiler, B. Frank, N. N. Moonen, M. Gross and F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 1889-1905.
16. M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross and F. Diederich, *Chem. Commun.*, 2007, 4731-4733.
17. P. Reutenauer, M. Kivala, P. D. Jarowski, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross and F. Diederich, *Chem. Commun.*, 2007, 4898-4900.
18. M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, B. Enko, P. Seiler, I. B. Muller, N. Langer, P. D. Jarowski, G. Gescheidt and F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 4111-4123.
19. P. Fesser, C. Iacovita, C. Wäckerlin, S. Vijayaraghavan, N. Ballav, K. Howes, J.-P. Gisselbrecht, M. Crobu, C. Boudon, M. Stöhr, T. A. Jung and F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 5246-5250.
20. T. Michinobu, N. Yamada, Y. Washino and K.-i. Nakayama, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **16**, 8662-8669.
21. Y. Mi, P. Liang, Z. Yang, D. Wang, H. Cao, W. He, H. Yang and L. Yu, *ChemistryOpen*, 2016, **5**, 71-77.
22. G. Ulrich, A. Barsella, A. Boeglin, S. Niu and R. Ziessel, *Chem. phys. chem.*, 2014, **15**, 2693-2700.
23. A. A. Raheem, S. Kamaraj, V. Sannasi and C. Praveen, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 777-787.
24. P. Simon Marques, J. M. A. Castan, B. A. L. Raul, G. Londi, I. Ramirez, M. S. Pshenichnikov, D. Beljonne, K. Walzer, M. Blais, M. Allain, C. Cabanetos and P. Blanchard, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 16422-16433.
25. A. T. Bui, C. Philippe, M. Beau, N. Richy, M. Cordier, T. Roisnel, L. Lemiegre, O. Mongin, F. Paul and Y. Trolez, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 3571-3574.
26. H. Gao, Z. Zhao, W. Liu, D. Wang, W. He, H. Cao and Z. Yang, *Dyes Pigm.*, 2019, **164**, 319-326.
27. Z. Jin, D. Wang, X. Wang, P. Liang, Y. Mi and H. Yang, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 4859-4864.
28. A. Schultz, S. Laschat, S. Diele and M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **2003**, 2829-2839.
29. K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4467-4470.
30. X.-F. Duan, J. Zeng, J.-W. Lü and Z.-B. Zhang, *Synthesis*, 2007, **2007**, 713-718.

31. S. Ceballos, A. Sala, S. Gil, S. Rodríguez-Nuévalos, A. M. Costero and A. Domenech, *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, **311**.
32. D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt and L. Sun, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 9550-9556.
33. Z. Zhao, C. Deng, S. Chen, J. W. Lam, W. Qin, P. Lu, Z. Wang, H. S. Kwok, Y. Ma, H. Qiu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8847-8849.
34. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem Mater*, 2004, **16**, 4556-4573.
35. F. Monti, A. Venturini, A. Nenov, F. Tancini, A. D. Finke, F. Diederich and N. Armaroli, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 10677-10683.

Chapitre IV : Synthèse et étude de matériaux thermosensibles fluorescents par couplage terminal d'une poly(2-oxazoline) avec un AIEGen

I. Introduction

De nombreux organismes vivants sont capables d'adapter leur apparence ou leur comportement aux conditions environnementales, c'est-à-dire, lorsqu'ils font face à différents stimuli extérieurs tels que la lumière, la température, la force,¹... Par exemple, les jeunes plants de tournesol sont capables de changer leur orientation pour suivre le chemin du soleil tout au long de la journée et ainsi protéger l'auxine, une hormone végétale photosensible favorisant leur développement.² L'activité de nombreux polymères naturels (ADN, ARN, protéines, ...) est également souvent liée à l'influence d'un ou plusieurs stimuli.³ Inspirées par la réponse de ces organismes vivants ou des systèmes naturels complexes à des stimuli, de nombreuses recherches ont été et sont menées ces dernières décennies dans l'élaboration de nouveaux matériaux dits « intelligents » c'est-à-dire capables de réagir de façon prédéfinie et spécifique à différents stimuli (la lumière, la température, le pH, la force, le potentiel, ...) ^{4,5} Les applications de tels systèmes sont larges et couvrent de nombreux domaines allant de la science des matériaux aux biomatériaux en passant par la pharmacothérapie. ^{6,7}

Bien que particulièrement prometteur, le développement de systèmes dits « intelligents » donc capables de répondre de façon prédictive, spécifique et contrôlée à un stimulus particulier requiert un contrôle précis de leur architecture à l'échelle moléculaire mais également, à l'échelle macroscopique.⁸ L'architecture du système à l'échelle moléculaire peut être facilement défini par une conception adaptée de la molécule ou du polymère en choisissant la nature des motifs et des liens qui les constitue. La difficulté réside plutôt à l'échelle supérieure où les interactions moléculaires, l'arrangement moléculaire à l'état solide et la morphologie macroscopique de ces systèmes joueront un rôle clé dans l'établissement des propriétés désirées.^{9, 10} Afin d'obtenir des informations sur la réponse du matériau à un stimulus extérieur à la fois du point de vue macroscopique et moléculaire, des outils optiques, notamment l'étude de la fluorescence de luminophores incorporés au sein de ces matériaux sensibles, ont été développés. En effet, la fluorescence constitue un outil très sensible pour sonder l'arrangement à l'état solide ou en solution d'un matériau à travers la couleur de l'émission, son intensité et sa durée de vie.

Dans cette optique, l'utilisation de fluorophores AIE est particulièrement intéressante vis-à-vis des fluorophores dits conventionnels dits ACQ. En effet, les fluorophores conventionnels présentent généralement une extinction de la fluorescence à l'état solide ou à l'état agrégé, alors que les fluorophores AIE sont par nature plus adaptés pour sonder les changements d'arrangement moléculaire du matériau à l'état solide. A ce titre, une variété de matériaux dits « intelligents » incorporant des fluorophores AIE et capables de répondre à un stimulus extérieur a été développée non seulement pour servir d'indicateurs de l'état d'agrégation mais également, pour élaborer des systèmes adaptatifs fluorescents où les propriétés de fluorescence peuvent être contrôlées par un stimulus. Ces systèmes couvrent un large panel d'applications de la vie réelle que ce soit en imagerie médicale ou en délivrance ciblée,^{8, 11-13} ...

Parmi les stimuli couramment utilisés permettant de moduler les propriétés AIE de ces systèmes adaptatifs, la température est certainement le plus exploité, dû à sa simplicité d'utilisation et à sa facilité de contrôle. Le changement de température est également facilement applicable à la fois *in vitro* et *in vivo* dans le domaine médical. La température est un paramètre physiologique essentiel dans les cellules vivantes, intimement reliée aux fonctions cellulaires telles que la division cellulaire, l'expression des gènes, le métabolisme, les réactions enzymatiques,¹⁴⁻¹⁶ ... En outre, de nombreux dysfonctionnements cellulaires tels que les cancers sont souvent accompagnés d'une augmentation de la température.¹⁷⁻¹⁹ Comme nous l'avons vu dans l'introduction, il est généralement admis que le phénomène AIE est lié à une restriction des mouvements intramoléculaires (rotations, vibrations). Or, la température a une influence significative sur les mouvements moléculaires : avec l'augmentation de la température, les mouvements intramoléculaires sont accentués et donc, les processus non-radiatifs, ce qui conduit à une diminution des propriétés de fluorescence des fluorophores AIE. Cette sensibilité à la température des fluorophores AIE a été exploitée pour le développement de nombreux thermomètres fluorescents à base de polymères thermosensibles,²⁰⁻²³ pour la détection de la température de transition vitreuse,²⁴ de la température critique inférieure de solubilité (LCST)²⁵ ...

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons nous intéresser au développement de systèmes **AIEgen** thermosensibles, qui seront obtenus par le couplage d'un fluorophore AIE avec un polymère thermosensible. Avant de décrire plus en détails les objectifs de ce chapitre, nous présenterons quelques propriétés des polymères thermosensibles ainsi que quelques exemples représentatifs de polymères thermosensibles incorporant des fluorophores AIE.

1. Les polymères thermosensibles

Un polymère thermosensible est un polymère dont la solubilité dans un solvant dépend de la température. Ces polymères sont ainsi pourvus d'une température de solution dite critique à laquelle

s'opère une transition de phase généralement en milieu aqueux. Cette transition implique un changement de la conformation du polymère et donc, une modification de ses propriétés de solvatation. Ce phénomène est directement lié à l'enthalpie libre du mélange (ΔG_{mel}) définie comme :

$$\Delta G_{\text{mel}} = \Delta H - T\Delta S$$

Où l'enthalpie de mélange (ΔH) dépend majoritairement des interactions polymère-polymère, polymère-solvant et solvant-solvant et l'entropie (ΔS) de l'organisation plus ou moins ordonnée des molécules d'eau dans le milieu.²⁶ Le polymère est soluble dans le solvant lorsque du point de vue thermodynamique $\Delta G_{\text{mel}} < 0$. Les polymères thermosensibles peuvent être catégorisés suivant leur type de transition :

- Transition UCST (« Upper Critical Solution Température » ou Température de solution critique supérieure) : au-dessus d'une température critique (T_c), la solubilisation du polymère dans l'eau devient favorable alors qu'en dessous de la T_c , sa solubilité diminue, voire est inexistante (Figure 105),

- Transition LCST (« Lower Critical Solution Température » ou Température de solution critique inférieure) : en dessous de la T_c , les polymères sont solubles dans l'eau mais ils perdent leur solubilité au-dessus de la T_c (Figure 105).

Ces transitions d'une solubilisation favorable à une solubilisation défavorable s'accompagnent généralement de la perte de transparence de la solution.

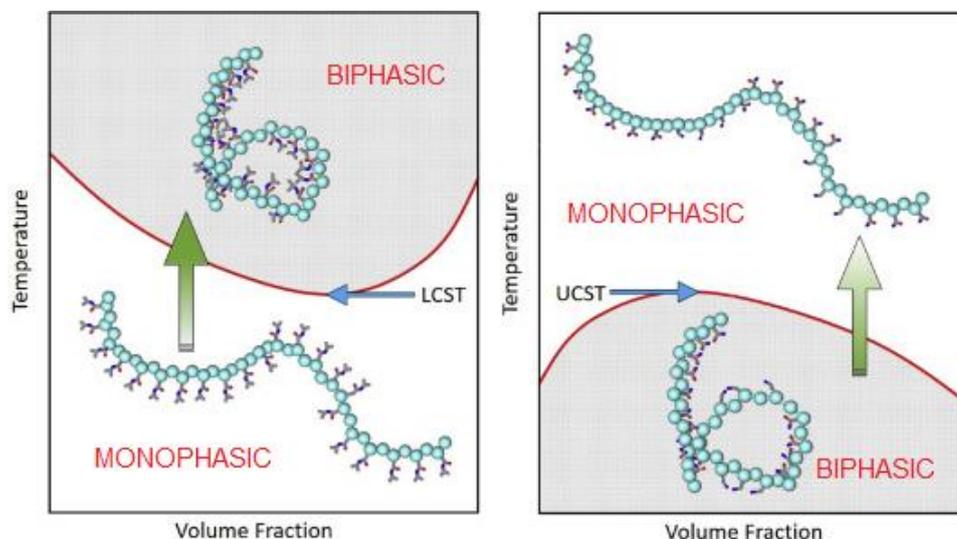


Figure 105. Illustration schématique du comportement d'un polymère thermosensible présentant une transition LCST (à gauche) et UCST (à droite) (issue de la réf²⁷).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons exclusivement aux polymères présentant une transition LCST. Ces polymères solubles dans l'eau comprennent des groupements hydrophiles polaires (amides, éthers, groupements ioniques) et des groupements apolaires. Les groupements

hydrophiles interagissent généralement avec l'eau par des liaisons hydrogènes permettant d'abaisser l'enthalpie du système ($\Delta H < 0$). Dans le cas des groupements hydrophobes, une réorganisation des molécules d'eau a lieu autour d'eux engendrant la formation d'une couche d'hydratation ordonnée. Ce phénomène conduit à la diminution du terme entropique (ΔS). Pour minimiser la perte d'entropie, les groupements hydrophobes se rassemblent via des interactions attractives et partagent leur couche d'hydratation. Ce phénomène est appelé « effet hydrophobe ».²⁸ La solubilité du polymère dans l'eau dépend alors de la balance entre les interactions polymère-eau attractives (liaisons hydrogènes) qui vont permettre la solubilisation et répulsives (liaisons hydrophobes) qui vont conduire à l'agrégation des chaînes.

Ainsi, en augmentant la température, l'agitation thermique moléculaire entraîne progressivement la rupture de la couche d'hydratation et aboutit à une déshydratation progressive du polymère. Les interactions hydrophobes polymère-polymère deviennent alors prédominantes par rapport aux interactions polymère-eau ce qui conduit à l'agrégation des chaînes de polymère de manière à limiter les contacts avec l'eau (Figure 106). Le terme entropique (ΔS) augmente et devient désormais prédominant devant le terme enthalpique (ΔH). L'enthalpie libre de mélange (ΔG_{mel}) devient alors positive, ce qui aboutit à l'apparition d'un système biphasique (Figure 106).

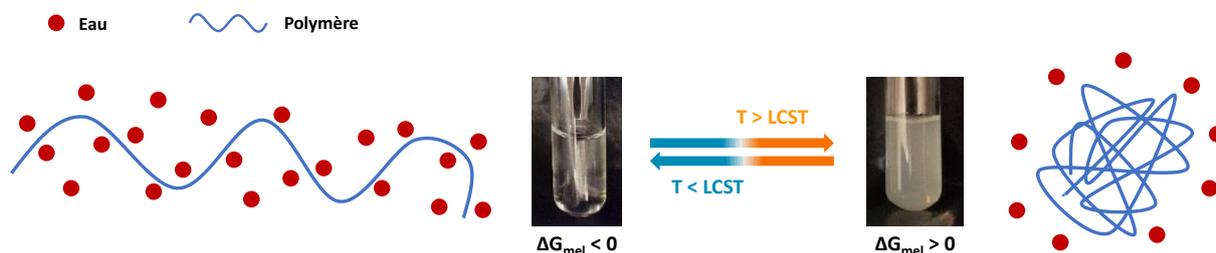


Figure 106. Schéma du phénomène de transition de phase.

Différentes familles de polymères thermosensibles telles que les poly(acrylamide)s (**PAM**), les poly(oxyde d'éthylène)s (**PEO**), les poly(2-oxazoline)s (**POx**), les poly(2-oxazine)s (**POz**) ont été utilisées pour la préparation de polymères thermosensibles en solution aqueuse (Figure 107).²⁹ Toutefois, le polymère thermosensible le plus largement exploité est sans doute le poly(*N*-isopropylacrylamide) (**PNIPAM**, Figure 107). Dû à sa LCST proche de la température du corps humain, aux alentours des 32°C,^{30, 31} le **PNIPAM** trouve majoritairement ses applications dans le domaine biomédical^{32, 33} pour l'encapsulation de médicaments,³⁴ ou en ingénierie tissulaire par exemple.³⁵

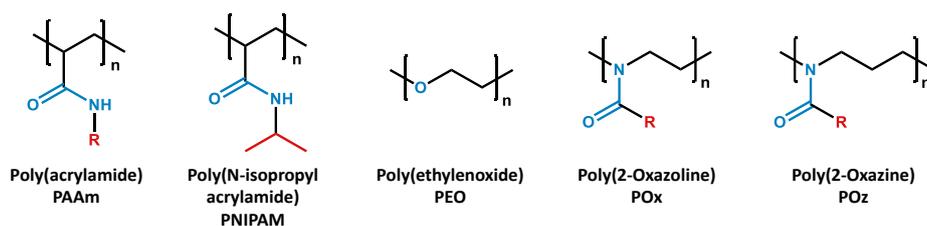


Figure 107. Exemples de quelques polymères thermosensibles (PAAm, PNIPAM, PEO, POx, POz).

La sensibilité du **PNIPAM** à la température a été également exploitée pour l'élaboration de thermomètres fluorescents à base de fluorophore AIE (Figure 108).³⁶ Tang *et al.* ont ainsi préparé des copolymères PNIPAM-co-poly(4-vinyl-1,2,3-triazoleTPE) par polymérisation radicalaire et ont fait varier la composition de ces copolymères en **TPE** (de 0,27% à 1,12%). La composition du polymère en **TPE** a permis d'ajuster la balance entre le nombre de mouvements intramoléculaires restreints par l'agrégation des chaînes de polymère et ceux activés par la température. Ainsi, un caractère monotone, ou non, de la réponse de la fluorescence du **TPE** en fonction de la température et de la quantité de **TPE** a pu être constatée. Dans le cas du copolymère contenant 0,27% de **TPE**, la fluorescence augmente brutalement au voisinage de la LCST (Figure 108) alors que pour les deux autres compositions, une diminution linéaire de la fluorescence est observée. Plus récemment, le remplacement du motif **TPE** par un cœur émissif quinoline malononitrile a permis d'étendre le spectre d'émission vers le rouge et d'obtenir un effet AIE dans une zone de 30°C à 45°C.³⁷

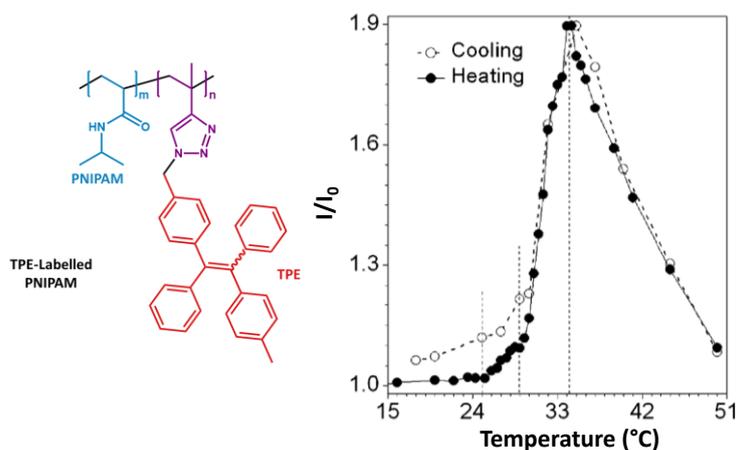


Figure 108. Structure des copolymères PNIPAM-co-poly(4-vinyl-1,2,3-triazoleTPE) (gauche) et variation de la fluorescence du **TPE** avec la température pour le copolymère contenant 0,27% de **TPE** (données issues de la réf³⁶).

Zhang *et al.* ont également montré que des nanoparticules organiques fluorescentes pouvaient être élaborées à partir de **PNIPAM** et de **TPE** pour le traçage cellulaire à long terme (Figure 109).³⁸ Ces polymères ont non seulement présenté d'excellentes propriétés AIE mais également, une excellente photostabilité. Comme attendu, leurs propriétés de fluorescence pouvaient être contrôlées en changeant la température. Elles ont été exploitées pour l'imagerie cellulaire et ont permis le traçage

de cellules longue durée puisqu'après 7 passages (un passage tous les deux jours), l'intensité de fluorescence était encore de 50%.

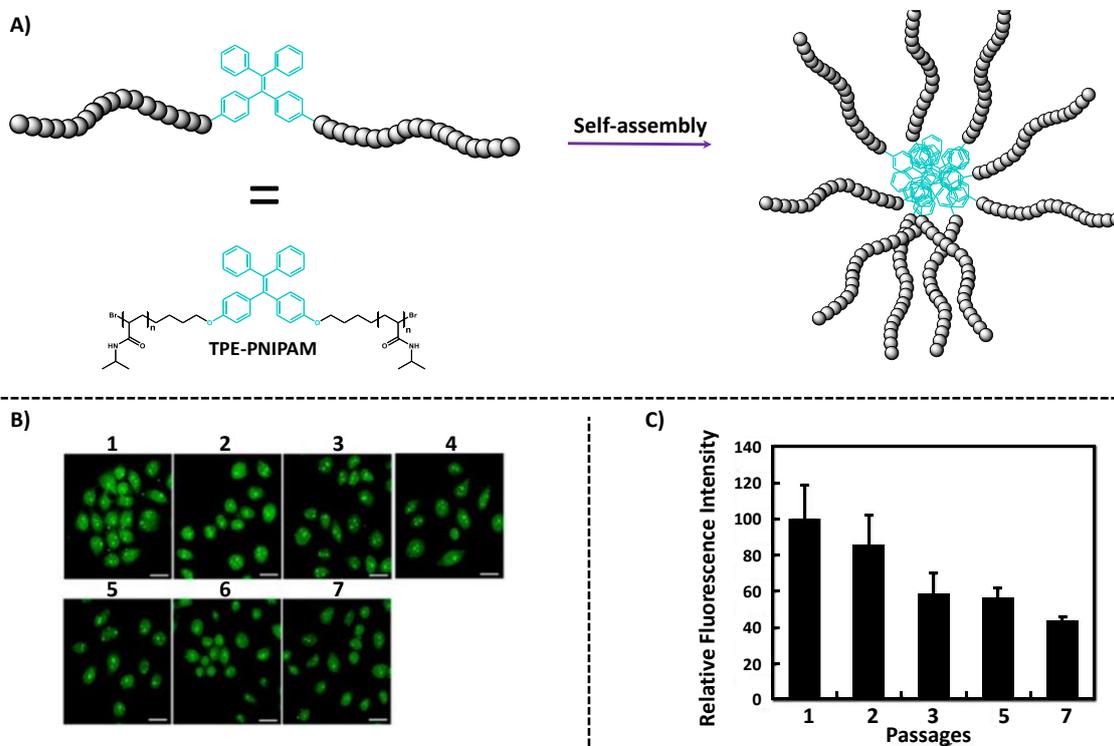


Figure 109. A) Représentation schématique de la formation des nanoparticules à partir du système **TPE-PNIPAM**, B) Images par microscopie confocale de cellules HeLa colorées avec le **TPE-PNIPAM** (100 $\mu\text{g/mL}$) à différents passages. La barre d'échelle est 25 μm , C) Intensité de la fluorescence du **TPE** dans les cellules HeLa colorées avec le **TPE-PNIPAM** (100 $\mu\text{g/mL}$) à différents passages par cytométrie en flux (données issues de la réf¹¹).

Toutefois, l'ensemble des systèmes présentés plus haut montre généralement une forte hystérèse de la transition thermique de solubilité qui est liée pour le **PNIPAM**, à la formation des liaisons hydrogènes intramoléculaires lorsque les chaînes sont agrégées.³⁹⁻⁴¹ Par conséquent, des efforts continus sont menés pour trouver des polymères alternatifs dont la LCST n'est pas affectée par les polymères environnementaux, présentant une biocompatibilité ainsi qu'une transition soluble/insoluble réversible sans ou avec une faible hystérèse. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes tournés vers les poly(2-oxazoline)s (**POx**) qui permettent de répondre à ce cahier des charges.

2. Introduction aux poly(2-R-2-Oxazoline)s (**POx**)

L'oxazoline est un hétérocycle azoté à cinq chaînons comportant un atome d'oxygène en position β de l'atome d'azote. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous focaliserons uniquement sur les (2-R-2-oxazolines), c'est-à-dire, porteur d'un groupement R en position 2. La polymérisation des 2-R-2-oxazolines a été découverte au milieu des années 60 par quatre groupes de recherche indépendants⁴²⁻⁴⁵ mais rapidement délaissée en raison du temps relativement élevée de

polymérisation. En 2005, cette chimie des **POx** est relancée par U. S. Shubert *et al* qui diminue drastiquement le temps de polymérisation de plusieurs heures à quelques minutes par l'utilisation de micro-ondes.⁴⁶⁻⁴⁸ En outre, leur excellente biocompatibilité, comparable à celle des PEO ainsi que leurs propriétés thermosensibles ont conduit à un regain d'intérêt pour cette famille de polymères.⁴⁹⁻⁵²

La synthèse des **POx** suit un mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle cationique (CROP, « Cationic Ring Opening Polymerization »), qui sera décrit par la suite. Cette voie de synthèse offre une grande versatilité de fonctionnalisation que ce soit pour les groupements terminaux ou pour la nature des chaînes latérales.⁵³⁻⁵⁵ La nature du groupement R présent sur la chaîne pendante du polymère influe sur les propriétés physico-chimiques de la **POx**, notamment sa solubilité en milieu aqueux. Ainsi, lorsque la nature de R est un groupement phényle ou *n*-butyle, le polymère est hydrophobe et est insoluble dans l'eau quelle que soit la température (Figure 110).⁵⁶ Par contre, si R est un groupement éthyle, *n*-propyle ou isopropyle, la solubilité en milieu aqueux dépend de la température et les **POx** correspondantes présentent une LCST (Figure 110).⁵⁷ Dans ce cas, la transition soluble/insoluble est réversible sans ou avec une faible hystérèse.⁵⁷ Pour le groupement méthyle, la **PMeOx** est hydrosoluble quelle que soit la température (Figure 110).⁵⁷ La LCST des **POx** est aussi dépendante de la taille du polymère et de sa concentration en solution.^{57, 58}

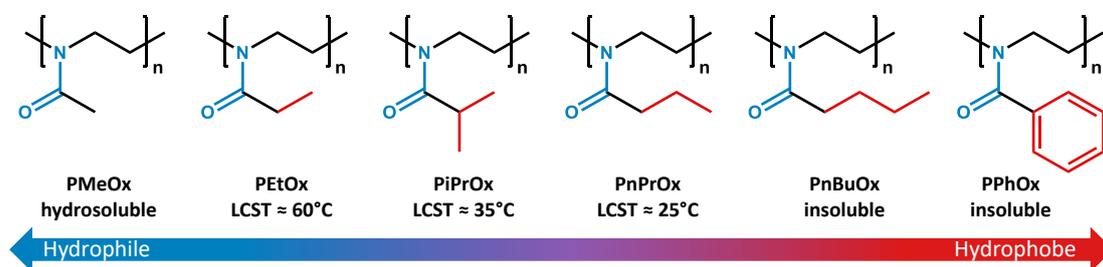


Figure 110. Propriétés de solubilité dans l'eau de différentes **POx**. (adaptée de la ref⁵⁹).

Bien que les **POx** soient des isomères structuraux des poly(acrylamide)s et des polypeptides, le caractère tertiaire de l'amide leur confère une excellente stabilité en milieu physiologique, leur permettant d'être exploités dans le domaine biomédical^{49, 60, 61} comme pour la délivrance de gènes⁶² ou de médicaments^{59, 63} (Figure 111)

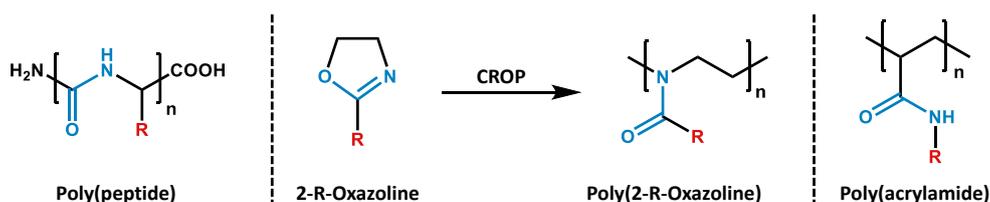


Figure 111. Structure des poly(peptide)s, des poly(2-R-2-oxazoline)s et des poly(acrylamide)s

La poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (**PiPrOx**) a été également couplée au **TPE** via une réaction de « chimie click » catalysée par du cuivre(I) afin de contrôler leur émission.⁶⁴ Ce système **TPE-PiPrOx** forme sélectivement un complexe hôte-invité avec la γ -cyclodextrin (γ -CD) dont les propriétés de fluorescence dépendent de la température (Figure 112). A basse température, aucune fluorescence n'est observée alors qu'en augmentant la température, la libération de la γ -CD conduit à une augmentation de la fluorescence.

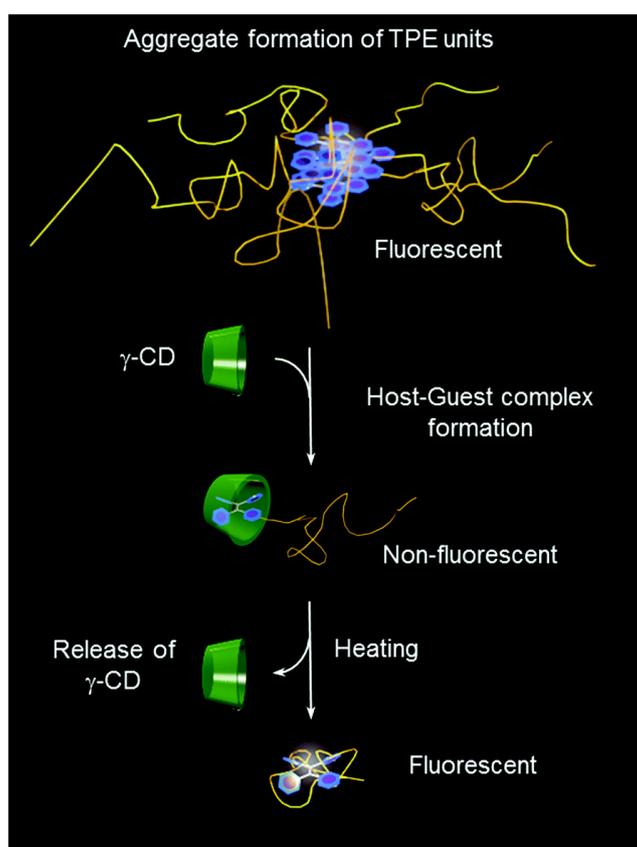


Figure 112. Représentation schématique de la formation du complexe hôte-invité et des transitions thermiques (issue de la réf⁶⁴).

Plus récemment, Cang *et al.* ont décrit la préparation de nanoparticules AIE à partir de **PEtOx** et de **dicyanovinylTPE**.⁶⁵ Les nanoparticules synthétisées présentent une forte fluorescence dans le rouge, une excellente photostabilité et biocompatibilité permettant leur utilisation en imagerie cellulaire. Basés sur ces exemples, les **POx** constituent une excellente plateforme pour la construction de matériaux fluorescents AIE.

3. Objectifs

En 2016, Kim *et al.* ont décrit le couplage de poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (**PiPrOx**) avec trois fluorophores conventionnels (pyrène, bore-dipyrométhène (BODIPY) et porphyrine) pour moduler

leurs propriétés d'émission seules ou en mélange par le contrôle de la température.⁶⁶ Le choix de ces fluorophores est lié à leurs propriétés d'émission dans le bleu (pyrène), le vert (BODIPY) et le rouge (porphyrine) et conduisent après couplage respectivement à la **blue-POx**, la **green-POx** et la **red-POx** (Figure 113A).

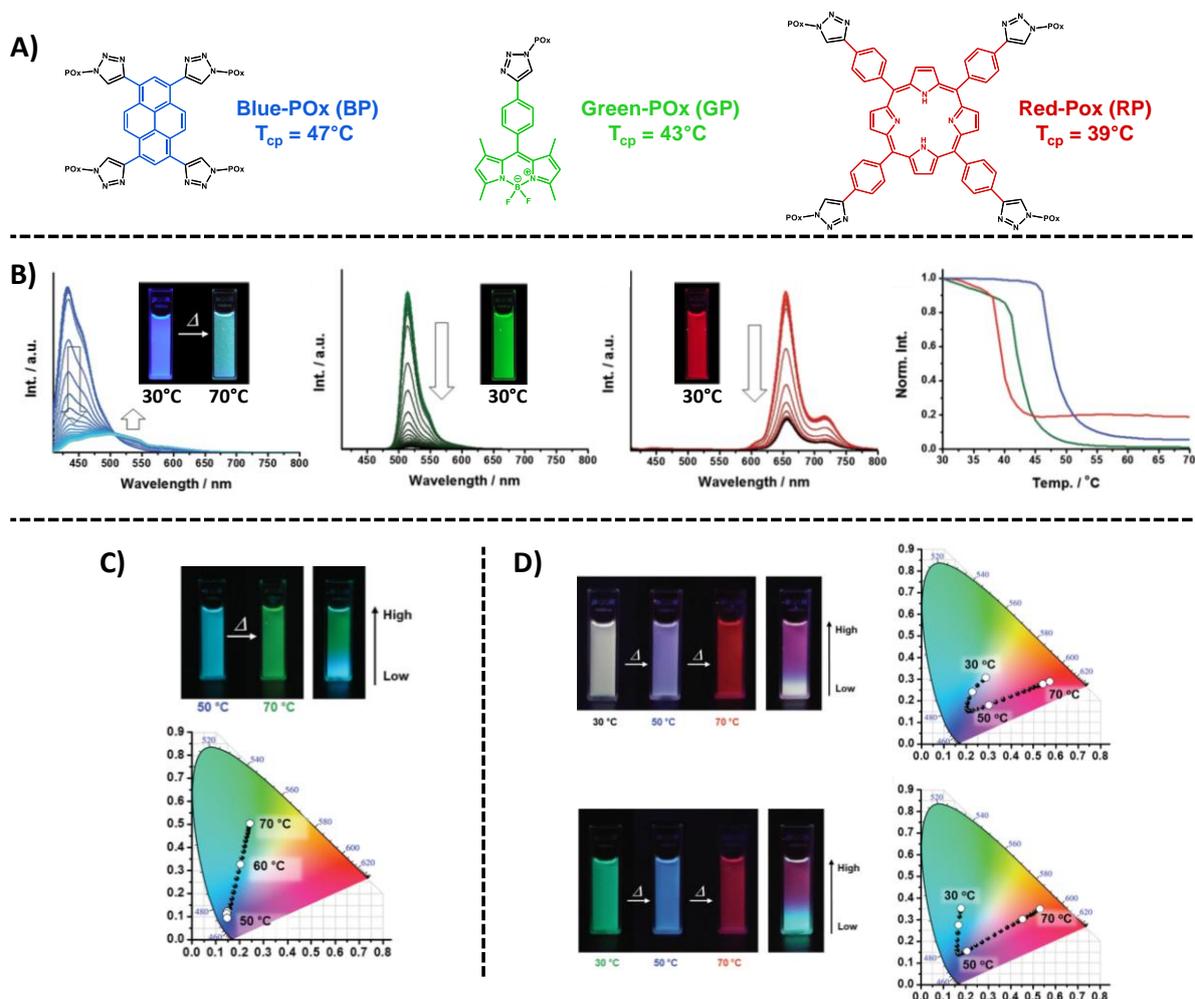


Figure 113. A) Structure du **blue-POx**, du **green-POx** et du **red-POx** et émission en fonction de la température des polymères B) seuls, C) en mélange binaire (**blue-POx** $C = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et **green-POx** $C = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et D) en mélange ternaire en solution dans l'eau (haut BP : $C = 0,1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, GP : $C = 0,1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, RP : $C = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et en bas BP : $C = 0,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, GP : $C = 4.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, RP : $C = 3.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) (données issues de la réf⁶⁶).

Une forte émission est mesurée pour chacun des polymères à température ambiante et en solution diluée dans l'eau. En revanche, celle-ci diminue drastiquement en approchant leurs LCST respectives (Figure 113B). En mélange (binaire et ternaire), les propriétés d'émission sont fortement modifiées sous l'influence de la température (Figure 113C et D), passant de la combinaison de l'émission des fluorophores à « basse » température vers une prédominance de la longueur d'onde du polymère le plus stable à « haute » température. En plus de la température, la concentration du mélange apporte un paramètre complémentaire permettant d'ajuster plus finement les longueurs

d'ondes d'émission (Figure 113D). Malgré tout, l'ensemble de ces systèmes souffrent de leur extinction de la fluorescence lorsqu'ils sont agrégés (ACQ), bien connue pour ces trois fluorophores, notamment au voisinage de la LCST.

Basé sur ces travaux, l'objectif dans ce chapitre est d'exploiter la sensibilité des polymères thermosensibles à la température, en particulier, le phénomène de transition de phase soluble/insoluble, pour induire des variations contrôlées des propriétés d'émission des fluorophores AIE et à terme, de mélanges de **POx-AIEgens**. Contrairement aux fluorophores conventionnels qui souffrent de l'effet ACQ, les **AIEgens** voient leur fluorescence apparaître ou augmenter avec l'agrégation ; le phénomène activateur de l'émission de ces molécules étant la restriction de leurs mouvements intramoléculaires (RIM, « Restriction of Intramolecular Motion »). Ainsi, au voisinage de la LCST, le passage d'une phase soluble à insoluble par agrégation des chaînes de polymères devrait permettre de réduire les RIM, et donc, d'augmenter la fluorescence contrairement aux fluorophores ACQ.¹¹

Dans cette étude, deux fluorophores AIE à base de tétraphényléthylène (**TPE**) et de la quinoline malononitrile (**QM**) ont été sélectionnés pour être couplés avec un polymère thermosensible, la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) (**PnPrOx**) (Figure 114). Ce choix est lié à leur longueur d'onde d'émission à l'état agrégé qui se situe dans le bleu pour le **TPE** ($\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$)⁶⁷ et dans le rouge pour la **QM** ($\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$)⁶⁸ permettant ainsi, de fournir deux des trois couleurs primaires.

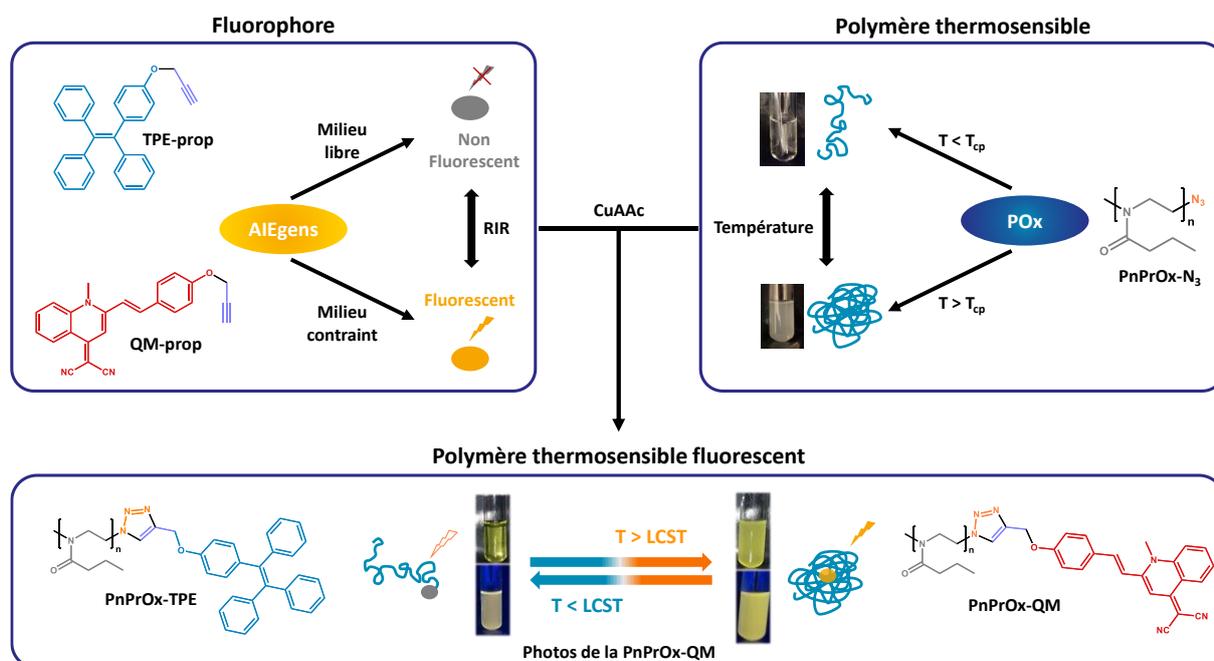


Figure 114. Structures des molécules et concept développé dans ce chapitre.

Comme nous l'avons vu plus haut, plusieurs exemples dans la littérature d'association de polymères thermosensibles (**POx** et **PnPAAm**) avec le **TPE**^{36, 64, 65, 69-72} et plus récemment avec la **QM** ont été décrits.³⁷ L'originalité de notre travail réside dans la volonté de vouloir mélanger ces matériaux fluorescents pour ajuster la couleur d'émission et la moduler en fonction de la température. Les polymères **PnPrOx-AIEgens** seront obtenus par une réaction de « chimie click », la cycloaddition-1,3-dipolaire alcyne – azoture catalysée au cuivre (I) (CuAAC). La suite de ce travail sera développée en trois sections. La première partie de ce chapitre sera dévolue à la synthèse, la caractérisation et à l'étude des propriétés optiques des **AIEgens** fonctionnalisés par un groupement propargyle (**TPE-prop** et **QM-prop**). La seconde partie sera consacrée aux poly(2-oxazoline)s avec la présentation de quelques éléments bibliographiques sur leur synthèse qui sera suivie de la synthèse et la caractérisation de la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement azoture (**PnPrOx-N₃**). Dans une dernière partie, nous décrirons la synthèse, la caractérisation des polymères (**PnPrOx-AIEgens**) et l'étude de leur comportement en solution aqueuse (température de transition de phase, propriétés optiques et AIE)

II. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés optiques des AIEgens

1. Synthèse des dérivés de tétraphényléthylène (**TPE-prop**) et de la quinoline malononitrile (**QM-prop**)

Les **AIEgens** peuvent facilement être fonctionnalisés par des groupements propargyles permettant leur couplage par « chimie click » avec la **PnPrOx** fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement azoture. Le premier **AIEgen**, le **TPE-prop**, est obtenu en deux étapes à partir du 2-bromo-1,1,2-triphényléthylène (**Figure 115**).

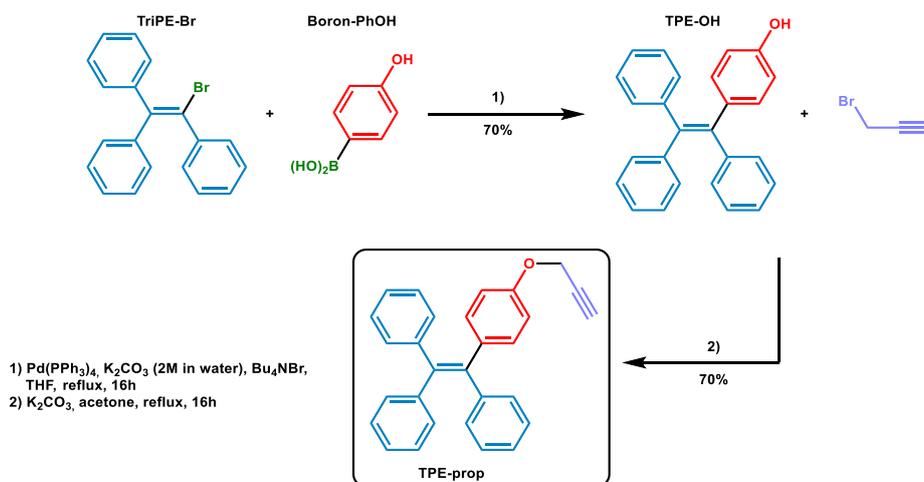


Figure 115. Schéma de synthèse du **TPE-prop**.

La première étape consiste en un couplage de Suzuki-Miyaura⁷³ entre le 2-bromo-1,1,2-triphényléthène et l'acide 4-hydroxyphénylboronique permettant d'obtenir le **TPE-OH**. Le **TPE-OH** est ensuite soumis à une réaction de substitution nucléophile avec le bromure de propargyle en présence de carbonate de sodium dans l'acétone à reflux. Le **TPE-prop** est ensuite isolé sous la forme d'un solide blanc après purification par colonne chromatographique sur gel de silice avec un rendement global de 49%. Le second **AIEgen**, dérivé de la **QM**, est quant à lui, synthétisé en quatre étapes à partir de la quinaldine (Figure 116).

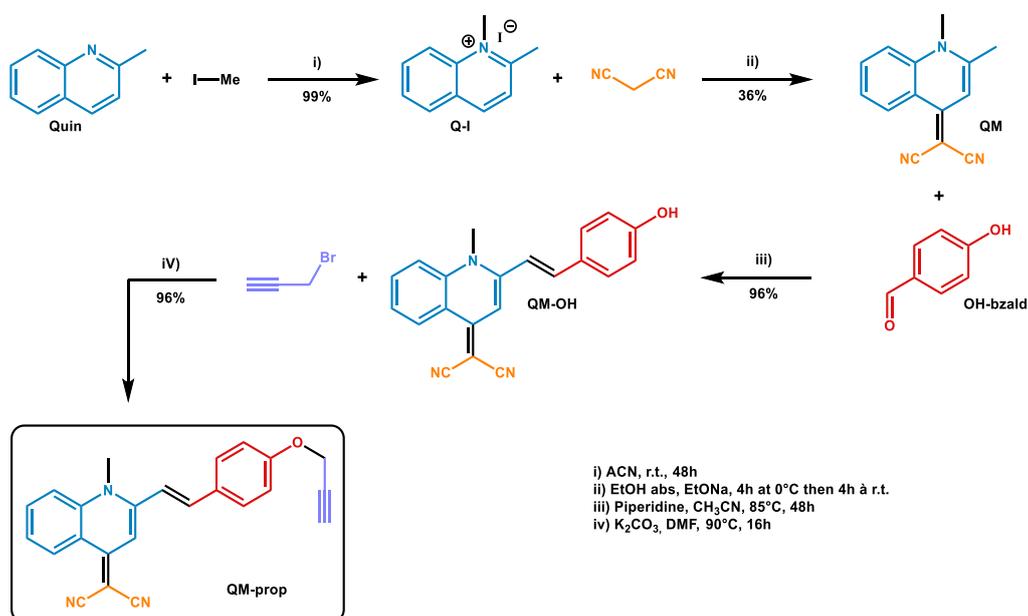


Figure 116. Schéma de synthèse de la **QM-prop**.

La quinaldine (**Quin**) est tout d'abord alkylée par l'iodométhane dans l'acétonitrile pour former l'iodure de quinaldinium (**Q-I**). La quinoline malononitrile (**QM**) est ensuite obtenue par une addition 1,4 de l'anion du malononitrile, formé *in situ* par l'action de l'éthanolate de sodium sur **Q-I**.⁷⁴ **QM** subit ensuite une réaction de condensation avec le 4-hydroxybenzaldéhyde pour conduire au **QM-OH**.⁷⁵ Enfin, la **QM-OH** est alkylée par le bromure de propargyle dans les mêmes conditions que pour le **TPE-OH**, permettant d'obtenir la **QM-prop**, sous la forme d'une poudre rouge brique avec un rendement global de 33%.

2. Caractérisation du **TPE-prop** et de la **QM-prop**

Le **TPE-prop** et la **QM-prop** ont ensuite été caractérisés par spectroscopie IR, RMN multinoyaux (¹H et ¹³C{¹H}) et par spectrométrie de masse haute résolution (HR-MS). La Figure 117 représente les spectres ATR-FTIR des dérivés du **TPE** et de la **QM**. Sur le spectre du **TPE-OH** (Figure 117A), une bande de vibration O-H de faible intensité est observée à $\nu = 3521 \text{ cm}^{-1}$. Après alkylation du **TPE-OH**, cette

bande disparaît totalement (colonne bleu) et des signaux caractéristiques d'un alcyne vrai apparaissent à 2123 cm^{-1} et 3289 cm^{-1} , attribués respectivement à la vibration d'élongation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ et de la liaison $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$ (colonne verte et orange). Ces deux bandes de vibration sont également observées sur le spectre ATR-FTIR de la **QM-prop** (Figure 117B) à 2189 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) (colonne verte), superposée avec celle de la vibration d'élongation des $\text{C}\equiv\text{N}$ et à 3251 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}}$) (colonne orange).

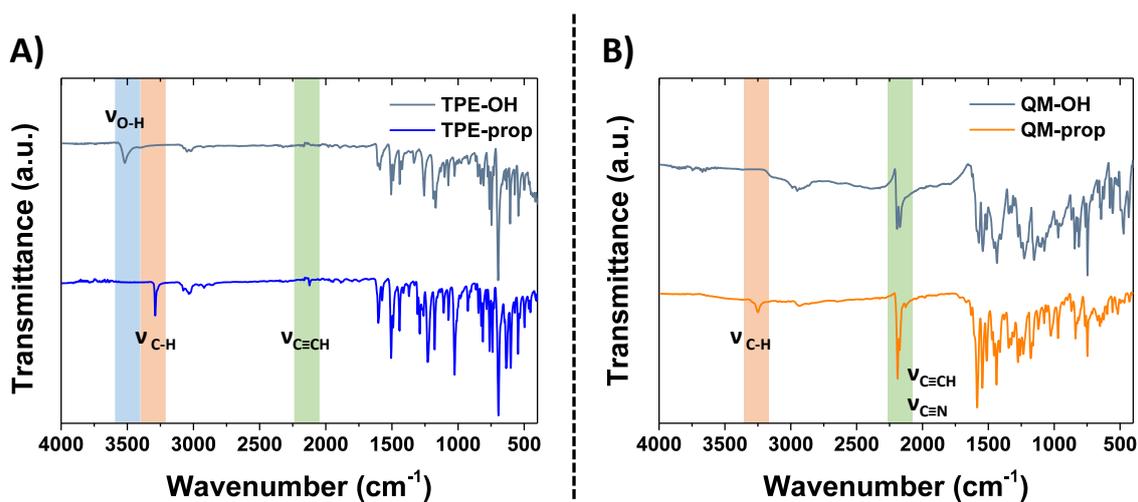


Figure 117. Spectres ATR-FTIR A) du TPE-OH et du TPE-prop, B) de la QM-OH et la QM-prop.

Ces composés ont été également analysés par spectroscopie RMN ^1H (Figure 118). Le spectre RMN ^1H du TPE-prop (Figure 118A, courbe bleu) montre dans la région des protons aromatiques, deux multiplets situés entre 7,19 ppm et 6,92 ppm correspondant aux protons CH des groupements phényles non substitués et deux doublets à 6,77 ppm et à 6,86 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 8,8\text{ Hz}$) liés aux protons du groupement phényle fonctionnalisés par le groupement O-propargyle. La présence du groupement propargyle est indiquée par deux signaux : le doublet ($^3J_{\text{H-H}} = 2,7\text{ Hz}$) à 4,70 ppm attribué au groupement CH_2 et le triplet ($^3J_{\text{H-H}} = 2,7\text{ Hz}$) à 3,54 ppm correspondant au proton de l'alcyne vrai. Dans le cas du spectre RMN ^1H de la QM-prop, les signaux des protons situés dans le domaine des protons aromatiques sont mieux définis (Figure 118B, courbe orange). Les signaux de la double liaison sont situés respectivement à 7,47 ppm et 7,38 ppm et sortent sous la forme de deux doublets, dont la constante de couplage de 15,8 Hz permet de confirmer sans ambiguïté la stéréochimie *E* de l'alcène. Les protons du groupement propargyle sont observés à 4,88 ppm pour le groupement CH_2 et à 3,61 ppm pour l'hydrogène de l'alcyne vrai. La fonctionnalisation de ces deux fluorophores a été également confirmée par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec les pics des groupements propargyles à 75,7 ppm et 79,1 ppm pour le TPE-prop et à 78,5 ppm et 79,0 ppm pour la QM-prop. Enfin, les spectres HR-MS montrent la présence des ions moléculaires à $m/z = 386,1665\text{ Da}$ et à $m/z = 364,1449\text{ Da}$ pour le TPE-prop et la QM-prop, respectivement.

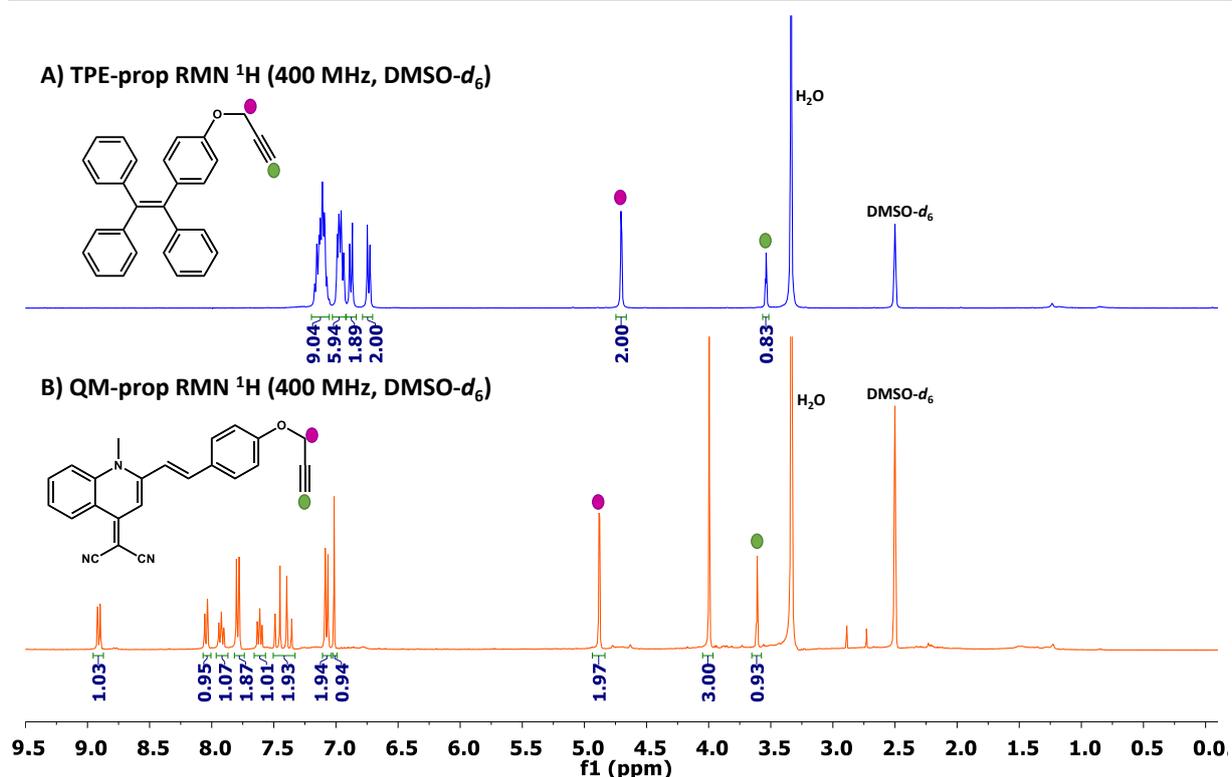
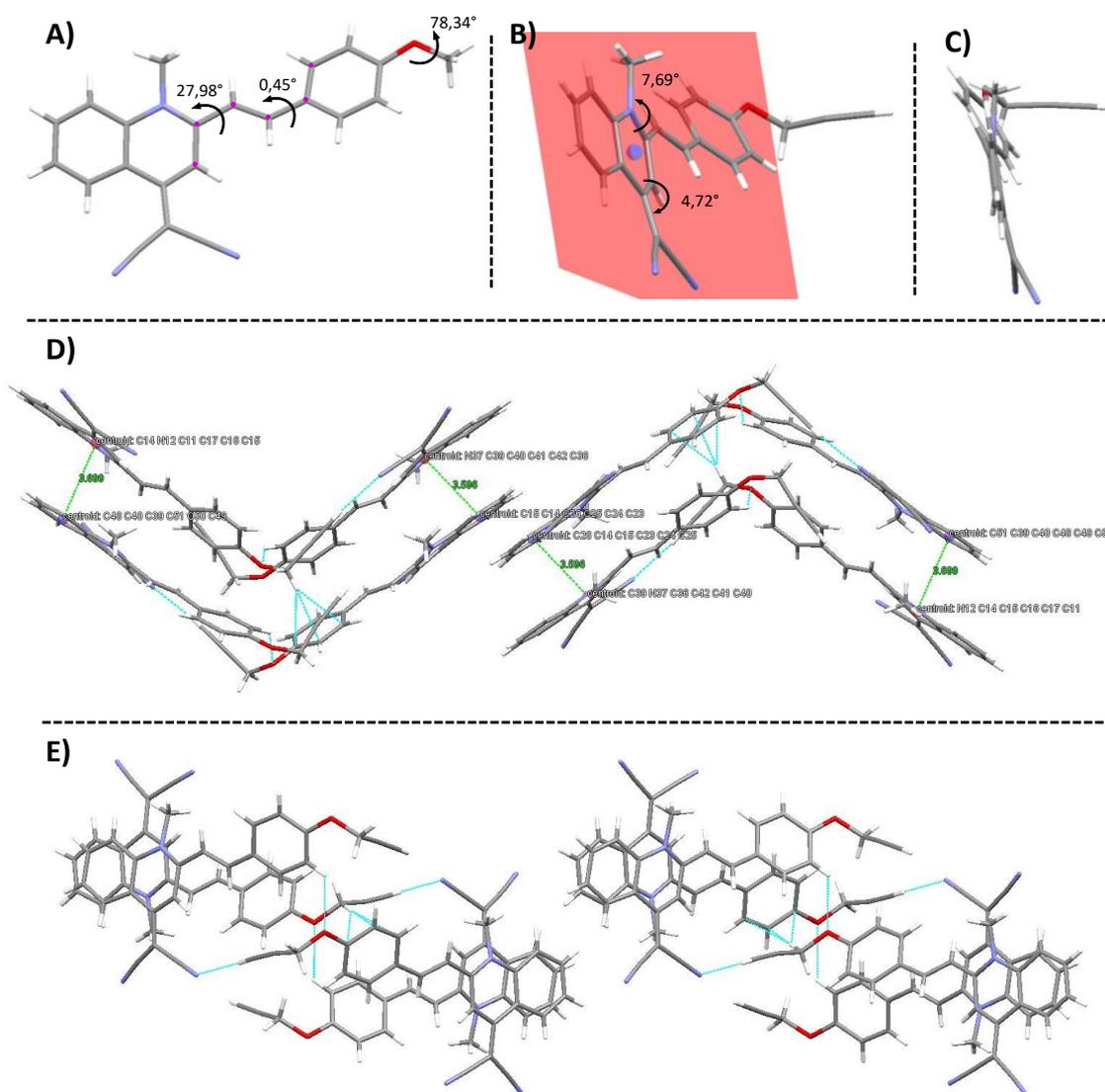


Figure 118. Spectres RMN ^1H (400 MHz) A) de la PnPrOx-TPE (bleu) et B) de la PnPrOx-QM (orange) dans le DMSO-d_6 à 20°C.

Des cristaux de la **QM-prop** ont été également obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane / *n*-hexane (Figure 119). Comme le montre la Figure 119, la structure moléculaire de la **QM-prop** obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal valide la conformation *trans* de la double liaison. La longueur de cette liaison éthylénique connectant les groupements donneurs et accepteurs est de 1,33 Å indiquant que l'hybridation $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ de la double liaison C=C n'est pas affectée par sa connexion avec les groupements donneurs et accepteurs. La **QM-prop** présente une structure non plane avec des angles de torsion autour de la double liaison de 27,98° (entre l'unité centrale éthylène et l'unité quinoline) (Figure 119A). Les Figure 119B et C montrent également que les groupements NMe et dicyanovinyles sont situés hors du plan par rapport au groupement phényle de la quinoline de 7,69° et de 4,72° respectivement. La triple liaison $\text{C}\equiv\text{CH}$ se trouve, quant à elle, dans un plan quasi-perpendiculaire au reste de la structure avec un angle de torsion de 78,34° (Figure 119B et C). Malgré tout, il apparaît à l'état solide, des interactions faibles $\pi\text{-}\pi$ ($d = 3,60 \text{ \AA} / 3,70 \text{ \AA}$) entre l'hétérocycle azoté d'une unité centrale quinoline avec le phényle d'une autre unité centrale quinoline. Ces interactions ne sont généralement pas observées chez les autres composés de la famille des **QM** pour lesquels un groupement NEt est utilisé afin d'avoir une meilleure répulsion entre les unités quinoline.^{37, 68} Toutefois, comme le montre la Figure 119E, l'empilement des unités quinoline malononitrile n'est pas optimum dû, comme nous l'avons vu précédemment, à la structure non plane de la quinoline malononitrile. La **QM-prop** adopte une structure en « zig-zag », comme le

montre l'empilement cristallin (Figure 119D), présentant des interactions intermoléculaires de type CH- π ($d = 2,67 \text{ \AA}$) avec le CH_2 du groupement propargyle et le groupement phényle du groupement donneur ainsi que des interactions hydrogène H-N ($d = 2,42 \text{ \AA}$) entre l'hydrogène de l'alcyne vrai et un azote des groupements cyano de la **QM**. La présence de ces interactions permet, à l'état solide, de restreindre les mouvements intramoléculaires de la **QM-prop**.



3. Propriétés optiques du **TPE-prop** et de la **QM-prop**

Les propriétés photophysiques des **AIEgens-prop** ont été étudiées par spectroscopies d'absorption UV-Visible et de fluorescence. Le spectre d'absorption UV-Visible de **TPE-prop** montre un maximum d'absorption dans le THF à 314 nm, attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ (Figure 120). Ce maximum d'absorption est décalé vers le rouge dans le cas de la **QM-prop** à 440 nm dû à l'extension

de la conjugaison (Figure 120). Cette bande d'absorption correspond à un transfert de charge intramoléculaire allant du groupement donneur alkoxyphényle vers le groupement accepteur dicyanovinyle.⁷⁶ Les caractéristiques optiques de ces deux AIEgens sont consignées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Caractéristiques optiques du TPE-prop et de la QM-prop.

	TPE-prop	QM-prop
λ_{abs} (nm) ^a	314 (14 600)	350 (19 900)
ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) ^a		440 (17 100)
λ_{em} (nm)	367, 384, 412	563
THF	480	560,595
Agrégé ^b	472	629
Solide		
Φ_{sol} ^a	< 1%	< 1%
Φ_{agr} ^b	4%	2%

^a Dans le THF, ^b dans un mélange 10% THF / 90% eau

Le TPE-prop présente à l'état solide, une bande large d'émission centrée à 472 nm. Dans le cas de la QM-prop, comme attendu, un déplacement vers le rouge du maximum d'émission est observé avec une large bande d'émission centrée à 629 nm à l'état solide.

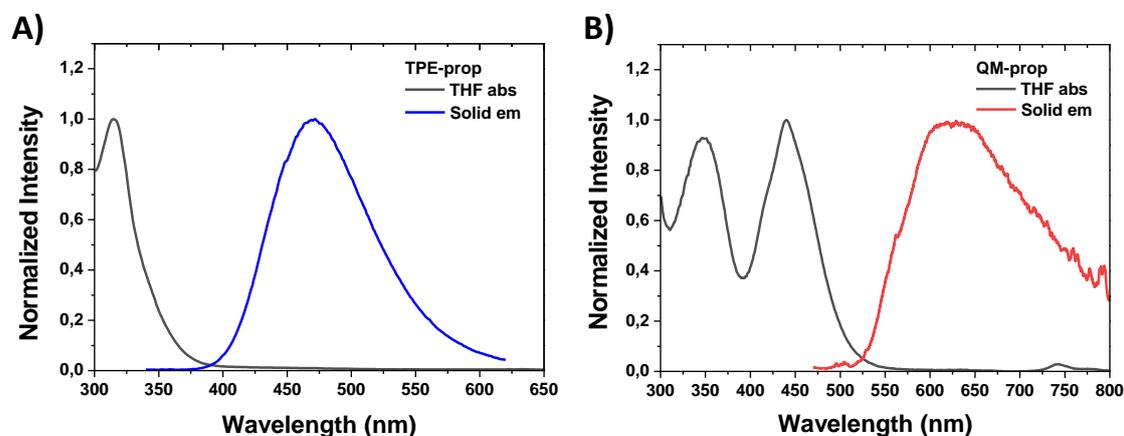


Figure 120. Spectres d'absorption UV-Visible dans le THF et d'émission à l'état solide A) de TPE-prop ($\lambda_{exc} = 310$ nm) et B) de la QM-prop ($\lambda_{exc} = 440$ nm).

Les propriétés AIE de ces fluorophores ont ensuite été étudiées en mesurant leurs spectres d'émission en solution dans un mélange THF/H₂O ($C = 10^{-5}$ mol.L⁻¹, Figure 121) contenant des proportions croissantes en eau. En solution dans le THF, le TPE-prop (Figure 121A) présente trois bandes d'émission dans le domaine de l'UV de très faible intensité, leur maxima étant de 367 nm, 384 nm et 412 nm. Ces trois bandes augmentent légèrement en intensité jusqu'à 60% d'eau mais disparaissent complètement à partir de 70% pour laisser place à une bande d'émission plus décalée vers le rouge et centrée à 480 nm, analogue à celle observée à l'état solide et typique des dérivés de

type **TPE**.⁷⁷ Cette bande devient de plus en plus intense à mesure que la proportion en eau augmente pour atteindre son maximum avec 90% d'eau dans le milieu. Dans le cas de la **QM-prop**, l'effet AIE est plus marqué (Figure 121B). Lorsqu'il est dissout dans le THF, deux bandes d'émission de très faible intensité à 470 nm et 506 nm sont observées. A partir de 80% d'eau, l'agrégation de la **QM-prop** conduit à l'apparition d'une forte bande d'émission centrée à 595 nm avec un épaulement à 560 nm. Par rapport à l'état solide, un déplacement hypsochrome de 34 nm du maximum d'émission est noté, suggérant à l'état agrégé, une diminution de la conjugaison.

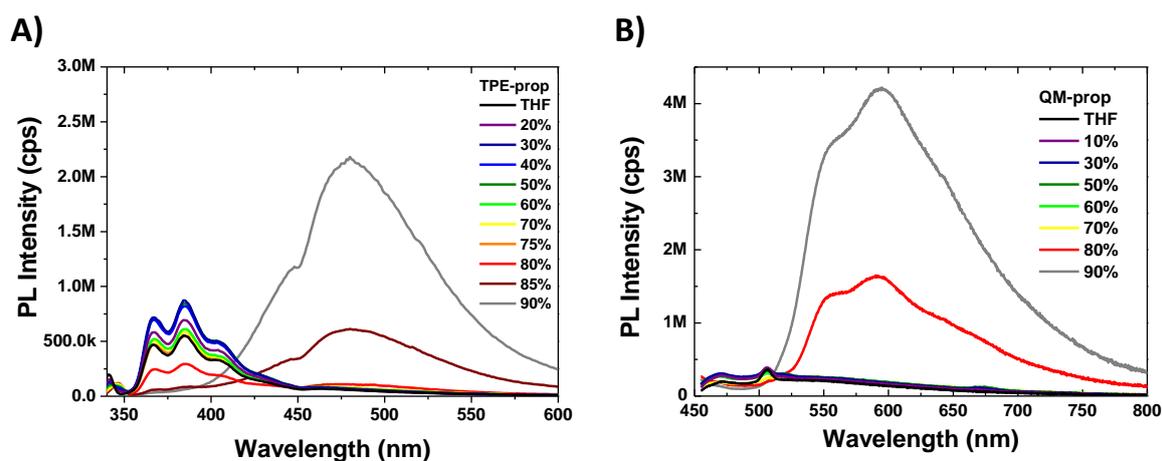


Figure 121. Spectres d'émission A) du **TPE-prop** ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et B) de la **QM-prop** ($\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du mélange THF/eau.

Pour comparaison, par la suite, avec les polymères thermosensibles fonctionnalisés par ces **AIEgens**, la fluorescence des **AIEgens-prop** ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le THF) a également été étudiée en fonction de la température (Figure 122).

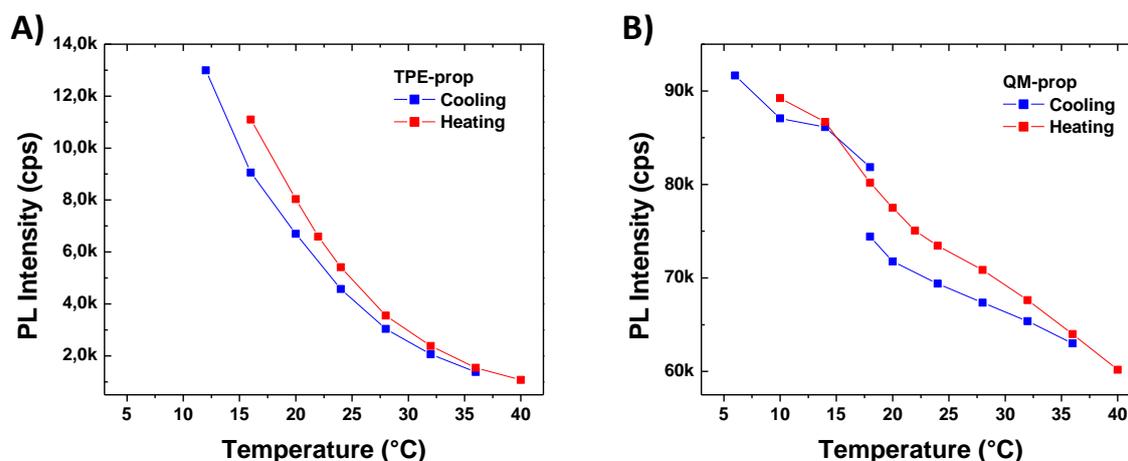


Figure 122. Influence de la température sur le maximum d'émission dans le THF A) du **TPE-prop** ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 472 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et B) du **QM prop** ($\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Dr. Rachel C. Evans du « Department of Materials Science and Metallurgy » de l'Université de Cambridge. L'évolution de la fluorescence de ces fluorophores en fonction de la température est représentée dans la [Figure 122](#). L'intensité d'émission du **TPE-prop** ([Figure 122A](#)) chute rapidement avec l'augmentation de la température alors que pour la **QM-prop** ([Figure 122B](#)) la perte de fluorescence est plus lente et linéaire. Pour les deux **AIEgens-prop**, l'effet de la température sur la fluorescence est réversible, leur intensité diminue dans un premier temps avec l'augmentation de la température puis augmente après sa diminution. Plus la température est élevée, plus les mouvements intramoléculaires, sont favorisés entraînant une augmentation des voies de désexcitation non radiatives.

III. Synthèse et caractérisation de la PnPrOx-N₃ et des PnPrOx-AIEgens

1. Synthèse des poly(2-oxazoline)s (POx)

Les deux **AIEgens-prop** ayant été préparés, l'étape suivante de ce travail consistait en la synthèse de la poly(*n*-propyl-2-oxazoline) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement azoture. La synthèse de la **PnPrOx-N₃** a été réalisée par le groupe du Pr. Richard Hoogenboom de l'Université de Gand.

La synthèse des poly(2-oxazoline)s (**POx**) est réalisée par polymérisation par ouverture de cycle (ROP, « Ring Opening Polymerization ») du monomère correspondant, la 2-R-Oxazoline (**2-R-Ox**, [Figure 123](#)). Cette polymérisation comprend trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.⁵⁴ La ROP des 2-oxazolines peut être initiée par une large gamme d'amorceurs incluant les acides de Lewis (BF₃, AlCl₃), les acides forts (HClO₄, HBr, H₂SO₄,...), les sels d'oxazolinium⁷⁸ ou encore les acides forts de Bronsted cationiques.⁷⁹ Plus généralement, un électrophile (E-X) portant un bon groupement partant (X) est employé. La nature de X est typiquement le tosylate (TsO⁻), le triflate (TfO⁻) ou un halogénure (Cl⁻, Br⁻, I⁻).⁸⁰⁻⁸²

Suivant la nucléophilie du contre-ion provenant de l'amorceur (X⁻) par rapport au monomère, deux types de mécanismes peuvent être envisagés : cationique et/ou covalent ([Figure 123](#)). Quand la nucléophilie du monomère et du contre-ion sont comparables, les deux mécanismes peuvent coexister.

Dans le cas du mécanisme ionique, l'attaque nucléophile de l'azote de la **2-R-Ox** sur l'amorceur conduit à la formation d'un sel d'oxazolinium. Ce dernier devient alors suffisamment électrophile pour subir à son tour une attaque nucléophile d'une autre molécule de **2-R-Ox** débutant ainsi l'étape de propagation ([Figure 123](#)). Cette attaque nucléophile se fait sur le carbone en α de l'oxygène, entraînant par clivage de la liaison C-O, l'ouverture du cycle et la formation d'un nouveau sel d'oxazolinium. Ce dernier pourra à son tour subir de nouvelles attaques et conduire à l'addition de nouvelles unités. Une

succession de motifs acyléthylèneimine contenant un groupement terminal oxazolinium est ainsi formée dû au caractère plus nucléophile du monomère comparé au contre-ion X^- . L'étape de terminaison consiste ensuite en l'attaque nucléophile de l'agent de terminaison sur le groupement terminal oxazolinium qui conduit à l'ouverture de ce cycle et à l'ajout de l'agent de terminaison Nu en bout de chaîne ω .

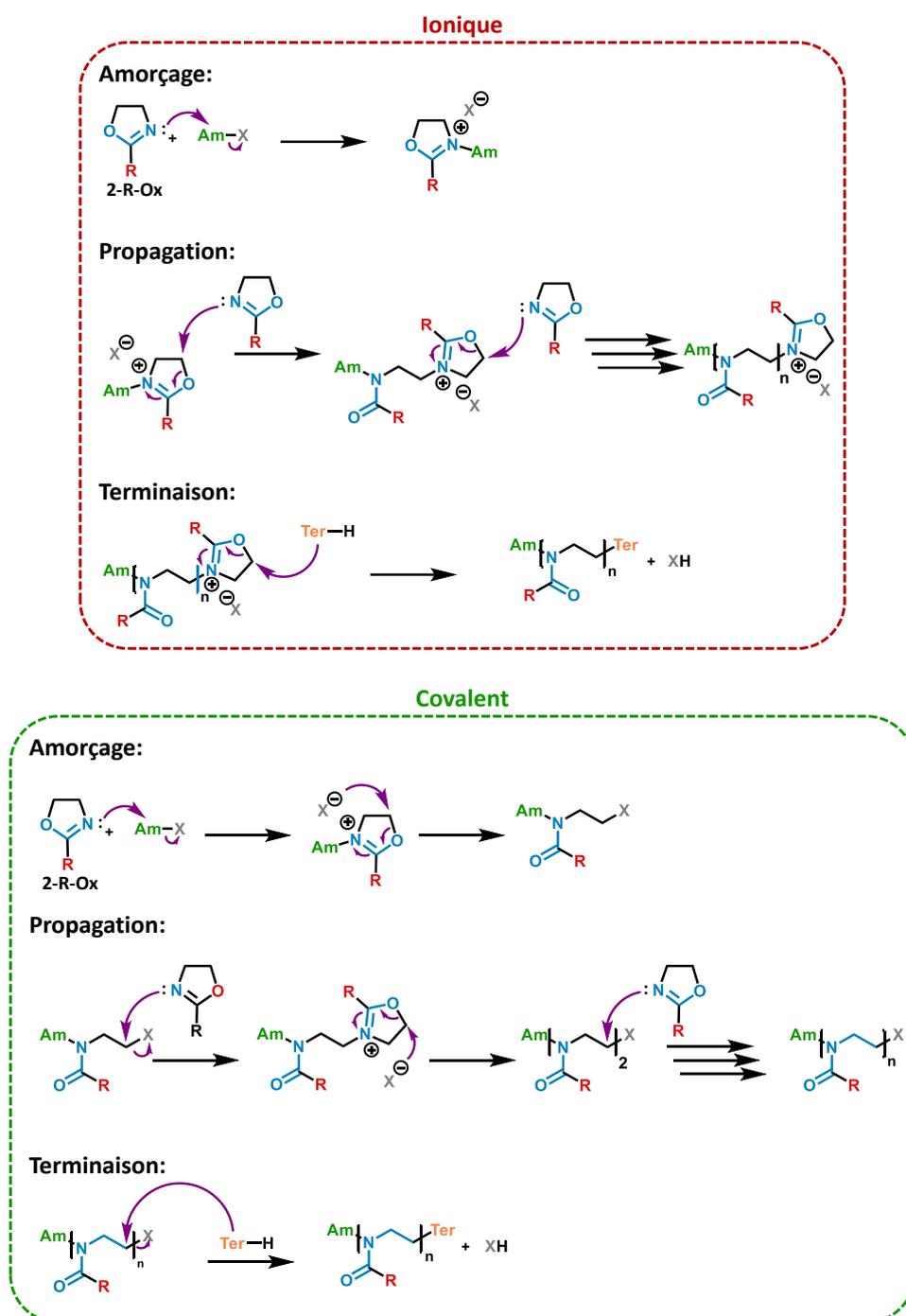


Figure 123. Mécanismes de polymérisation de la POx.

Dans le cas du mécanisme covalent, l'attaque nucléophile du monomère conduit, comme pour le mécanisme ionique, à la formation de l'espèce oxazolinium. Toutefois, le contre-ion X^- étant plus nucléophile que le monomère, une attaque nucléophile de X^- a lieu sur le carbone en α de l'oxygène donnant lieu à un clivage de la liaison C-O et à la formation d'une espèce covalente acyléthylèneimine selon un processus irréversible. Ce phénomène se répète ensuite pendant l'étape de propagation lors de l'ajout d'un monomère (Figure 123). Comme pour le mécanisme ionique, lors de l'étape de terminaison, l'espèce active est désactivée par ajout d'un excès d'agent nucléophile. Quelle que soit la nature du mécanisme, cette attaque nucléophile conduit à la même structure de chaînes polymères.

Bien que la ROP des **POx** soit une polymérisation vivante/contrôlée, des réactions secondaires peuvent avoir lieu telles que des réactions de transfert de proton, si des précautions ne sont pas prises. En effet, un proton de l'espèce propagatrice peut être arraché d'un atome de carbone en α du carbone 2 par l'atome d'azote du monomère. De cette manière, un monomère cationique est formé ainsi qu'un polymère non chargé contenant en bout de chaîne une double liaison (Figure 124).

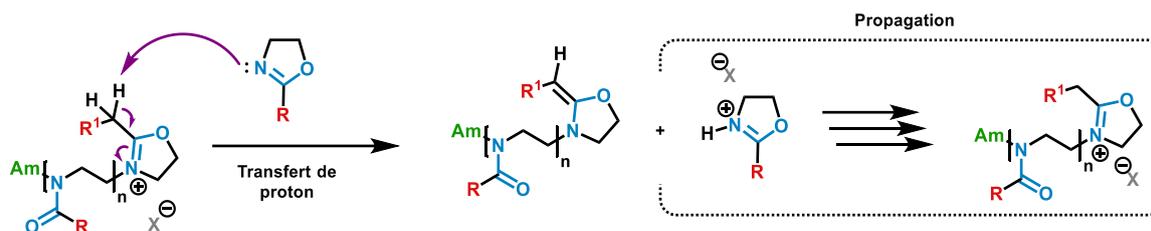


Figure 124. Mécanisme du transfert de chaîne.

Une fois que cette réaction s'est déroulée, la chaîne dormante **POx**-terminée par un alcène peut jouer à son tour le rôle de nucléophile et donner lieu à un couplage des chaînes qui se traduit aussi par l'augmentation de la masse molaire. Cette chaîne dormante étant toutefois moins nucléophile que le monomère, elle n'agit que dans la dernière phase de la polymérisation (Figure 125).

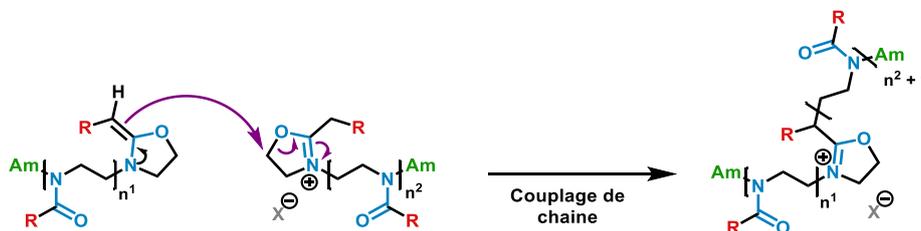


Figure 125. Mécanisme du couplage de chaînes.

Afin de contrôler la polymérisation, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés tels que la pureté du monomère, de l'amorceur ainsi que celle du solvant et sa nature sans oublier la concentration en espèces réactives.⁸³ La longueur de chaîne peut être contrôlée en ajustant le ratio

monomère / amorceur car l'étape d'amorçage est plus rapide que l'étape de propagation ($k_a \gg k_p$), ce qui signifie que l'initiation a lieu sur chaque molécule d'amorceur au même moment avant de commencer la propagation. Un autre grand avantage des **POx** réside dans sa grande polyvalence de fonctionnalisation. En effet, la **POx** peut être fonctionnalisée en position α par l'amorceur ou bien en position ω avec l'agent de terminaison (Figure 126).

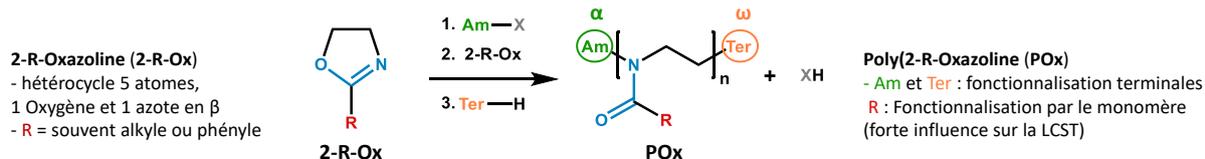


Figure 126. Schéma de synthèse et des positions de fonctionnalisation des **POx**.

Cependant, leur réactivité vis-à-vis de la ROP est à prendre en compte. Une fonctionnalisation par l'amorceur garantit la présence des groupements sur toutes les chaînes, mais peut entraîner une perte du contrôle de la polymérisation.⁸¹ Au contraire, elle peut être parfaitement maîtrisée (sous réserve d'un bon amorçage) en utilisant un agent de terminaison adapté. Toutefois, si sa réactivité est trop lente, seulement une partie des polymères sera fonctionnalisée en position ω . Dans le cadre de ce projet, la synthèse de la **PnPrOx-N₃** a été réalisée par la méthodologie décrite ci-dessus en utilisant la 2-*n*-propyl-2-oxazoline comme monomère, le tosylate de méthyle (**TsOMe**) comme amorceur et l'azoture de sodium (**NaN₃**) comme agent de terminaison (**PnPrOx-N₃**, Figure 127).

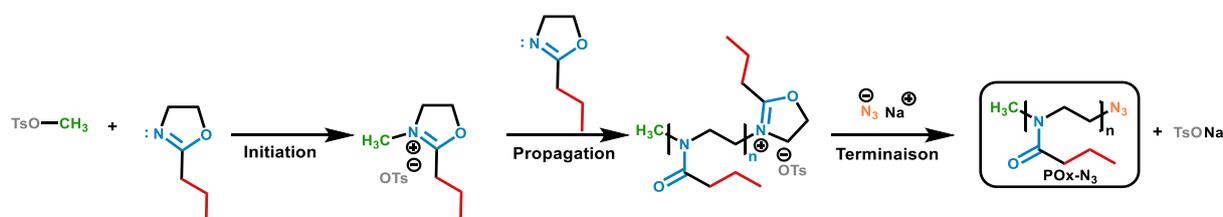
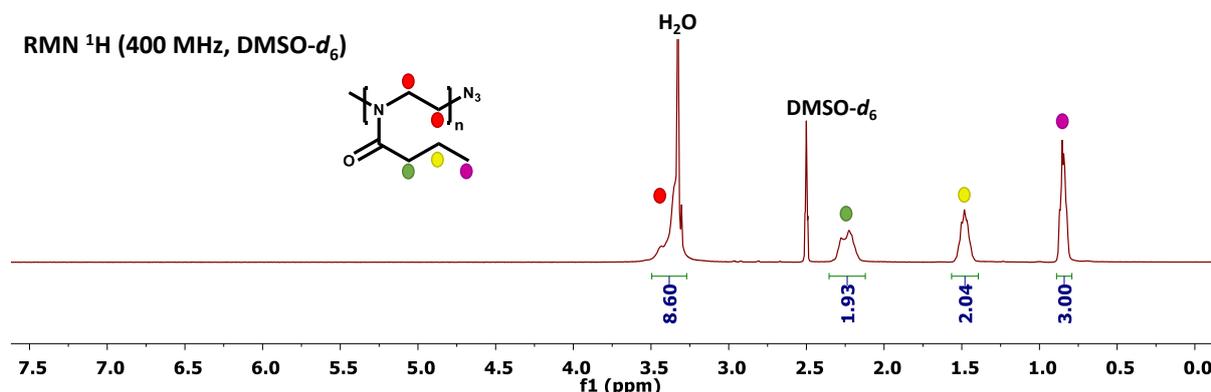


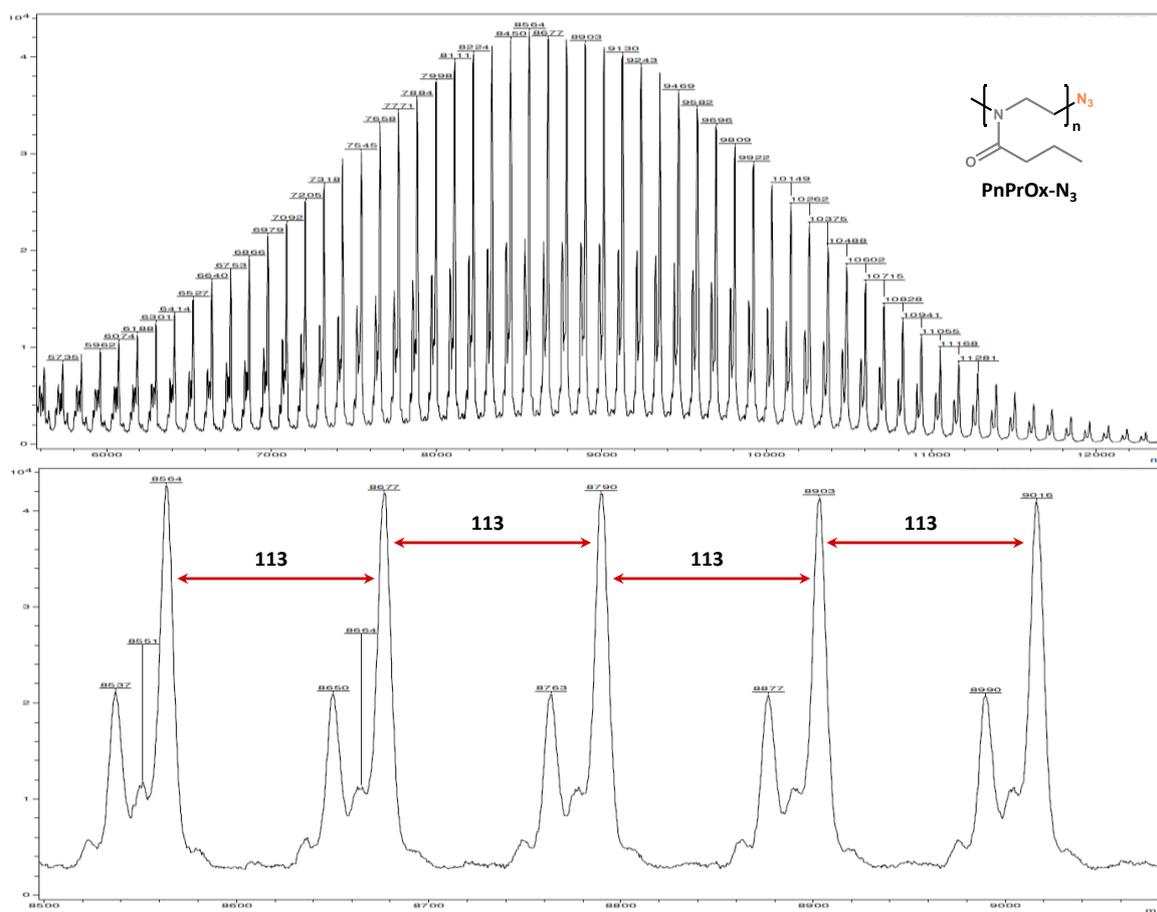
Figure 127. Schéma de la polymérisation de la **PnPrOx-N₃**.

2. Caractéristique du **PnPrOx-N₃**

La **PnPrOx-N₃** ainsi synthétisé a été caractérisée par spectroscopie RMN ¹H, chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par spectrométrie de masse (MALDI-TOF). La Figure 128 représente le spectre RMN ¹H de la **PnPrOx-N₃** dans le DMSO-*d*₆. Quatre signaux correspondant à chacun des hydrogènes de l'unité de répétition sont observés : trois pour la chaîne latérale (Figure 128, points vert, jaune et rose) et le dernier vers les champs faibles pour les CH₂ de la chaîne principale (Figure 128, points bleu). Le groupement CH₃ terminal lié à l'amorçage par le tosylate de méthyle n'est pas observable et est confondu avec ceux de la chaîne principale entre 3,25 et 3,5 ppm.



L'analyse du polymère par CES dans le THF conduit à une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de 10,2 kDa et une dispersité (\mathcal{D}) faible de 1,35 (étalons polystyrène). Basé sur la valeur de M_n , le nombre d'unités de répétition est estimé à environ 90 unités oxazoline. Afin de confirmer la nature des groupes terminaux, le spectre de masse MALDI-TOF de la PnPrOx-N_3 a été réalisé avec une matrice DCTB/ Na^+ (Figure 129).



Le spectre de masse de la **PnPrOx-N₃** dans la **Figure 129** montre une différence $\Delta m/z$ entre deux signaux de 113 Da, ce qui correspond à la masse de l'unité oxazoline. Deux distributions sont notées : l'une de plus forte intensité est attribuée à $[P_n + Na]^+$ et présente des groupements terminaux CH₃ et N₃, compatibles avec la structure attendue alors que pour la seconde distribution de plus faible intensité, nous n'avons pas réussi à déterminer la nature des groupements terminaux. L'analyse détaillée de cette distribution permet d'estimer la masse molaire moyenne du polymère et conduit à une valeur d'environ 8600 Da. Cette valeur est plus basse que celle trouvée par la CES, qui peut résulter de la tendance des **POx** à s'accrocher sur la colonne et à la calibration en étalons polystyrène entraînant une surestimation de la masse molaire.

3. Synthèse et caractérisation des **PnPrOx-AIEgens**

a. Réaction de coulage de la **PnPrOx-N₃** avec les **AIEgens** par **CuAAC**

Une fois la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement azoture et les fluorophores AIE fonctionnalisés par un groupement alcyne terminal synthétisés, leur couplage par une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre (I) (**CuAAC**) a été réalisé. L'intérêt de cette réaction est qu'elle est orthogonale à de nombreuses fonctions organiques et entre dans la définition de réaction de « chimie click » de K. Barry Sharpless.⁸⁴ La catalyse par le cuivre(I) permet la formation régiosélective du 1,4-triazole disubstitué contrairement à la cycloaddition thermique (2+3) de Huisgen, qui conduit à un mélange d'isomères 1,4 et 1,5 du cycle triazole (**Figure 130A**).^{85, 86} Le mécanisme réactionnel proposé par Sharpless et *all.* pour la réaction de **CuAAC** fait intervenir le cycle catalytique proposé dans la **Figure 130B** et est composé de cinq étapes.⁸⁵ Dans la première, le cuivre réduit réagit avec la fonction alcyne vraie pour former un complexe acétylure de cuivre par déprotonation de l'alcyne. L'atome de cuivre active la fonction azoture, qui substitue un des ligands situés dans la sphère de coordination du cuivre. Dans ce mécanisme, il est donc supposé que les ligands présents sur le cuivre sont suffisamment labiles pour être décoordinés et donc, capables de laisser des sites de coordination libres pour l'alcyne et l'azoture. L'agencement moléculaire adopté permet l'attaque du carbone 2 de l'acétylure sur l'azote 3 de l'azoture pour conduire au métallacycle à six chaînons. La contraction du cycle aboutit à la formation du dérivé cuivre-triazole qui est ensuite protoné pour régénérer le catalyseur de cuivre (I) et obtenir le triazole. Quelques années plus tard, en 2005, Fekin et *al* propose, un second mécanisme faisant intervenir un dimère de cuivre (**Figure 130C**).⁸⁷ Dans ce mécanisme, l'alcyne engagé dans une liaison σ peut également former une liaison π avec un second atome de cuivre. Les deux espèces étant présentes, elles peuvent chacune catalyser la réaction. La conversion obtenue en fin de réaction est principalement due à l'espèce bimétallique.

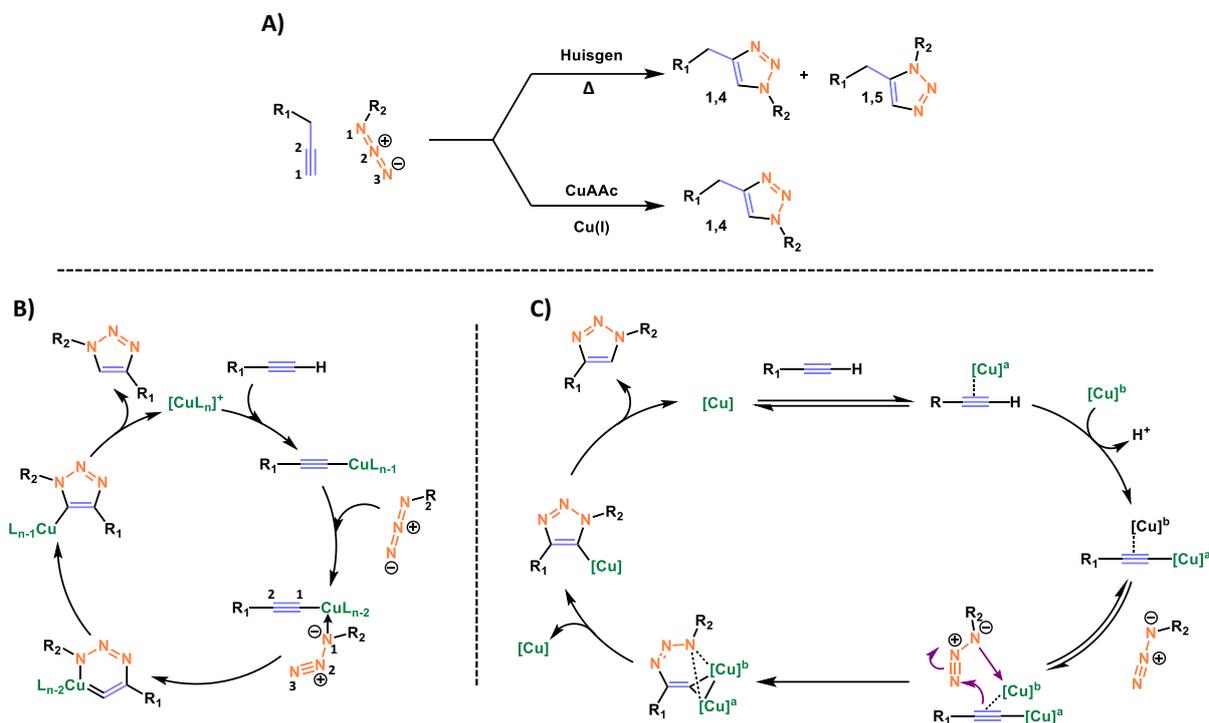


Figure 130. A) Réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire, cycle catalytique proposé de la CuAAC B) par Sharpless et al. ⁸⁵ et C) avec intermédiaire binucléaire de cuivre. ⁸⁷

Le couplage du polymère thermosensible, **PnPrOx-N₃** avec les **AIEgens-prop** par « chimie click » a été effectuée à température ambiante dans un mélange THF /eau (3:2) en combinant du CuSO₄ et de l'ascorbate de sodium comme agent réducteur (Figure 131A). Après 48 h sous agitation, les polymères ont été purifiés par dialyse dans l'eau à 5°C puis séchés par lyophilisation pour obtenir la **PnPrOx-TPE** et la **PnPrOx-QM** sous la forme de solides blanc et jaune, respectivement (Figure 131B).

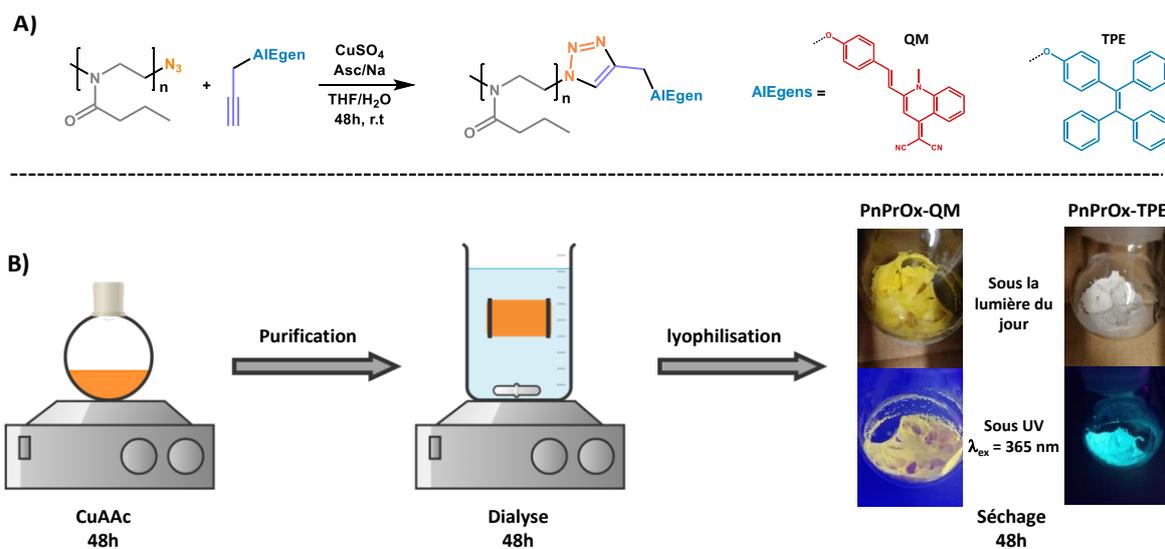


Figure 131. Réaction et schéma de synthèse des **PnPrOx-AIEgens**.

b. Caractérisations des PnPrOx-AIEgens

Les deux polymères fonctionnalisés ont été tout d'abord caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (Figure 132) dont les données sont compilées dans le Tableau 14. Les PnPrOx-AIEgens (courbes bleu et orange) présentent des profils similaires de chromatogrammes à celui de la PnPrOx-N₃ (courbe verte) (Figure 132). Toutefois, un léger déplacement du volume de rétention est noté pour les PnPrOx-AIEgens comparé au PnPrOx-N₃, indiquant une masse molaire supérieure pour ces deux polymères compatibles avec une fonctionnalisation des bouts de chaîne.

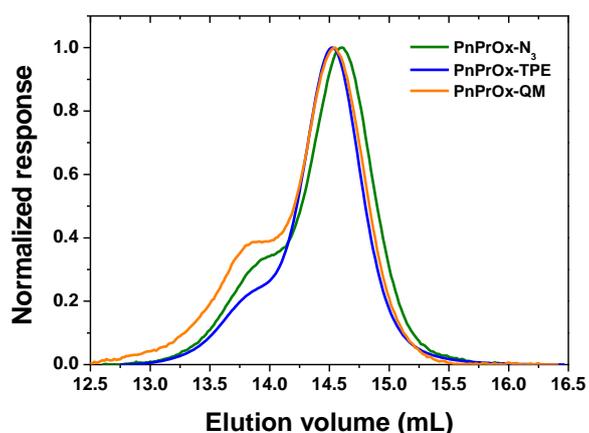


Figure 132. Chromatogramme du PnPrOx-TPE et du PnPrOx-QM par analyse CES dans le THF ($C = 1 \text{ g.L}^{-1}$).

Tableau 14. Données caractéristiques des masses moléculaires des PnPrOx-AIEgens par CES.

	PnPrOx-N ₃	PnPrOx-TPE	PnPrOx-QM
M_n (kDa)	10,2	10,8	13,0
M_w (kDa)	13,5	13,7	17,8
\bar{D}	1,32	1,27	1,37

Afin d'aller plus loin, les polymères obtenus ont été analysés par spectroscopie RMN ¹H 2D DOSY, qui permet de déterminer le coefficient de diffusion d'une molécule en solution dans un solvant à une température donnée. Les spectres RMN obtenus possèdent deux axes avec le déplacement chimique en RMN ¹H en ppm, classiquement reporté sur l'axe des abscisses, tandis que le logarithme du coefficient de diffusion log (D) est reporté sur l'axe des ordonnées. Les protons d'une même molécule diffusent ensemble et se retrouvent par conséquent alignés horizontalement. Une valeur de log (D) ($D = \text{coefficient de diffusion d'une molécule en m.s}^{-2}$) est attribuée à chaque ligne des signaux. Le phénomène de diffusion d'une molécule en solution dans un solvant donné est généralement décrit par l'équation de Stokes-Einstein, qui relie le coefficient de diffusion D au rayon hydrodynamique R_h

de la molécule, de manière inversement proportionnelle : $D = \frac{k_B \times T}{6\pi\eta \times R_h}$, avec k_B la constante de Boltzmann (en $\text{m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (en K), η la viscosité dynamique du solvant (en $\text{mPa} \cdot \text{s}$) et R_h le rayon hydrodynamique (en m). Ainsi, plus la molécule est imposante, plus elle diffuse lentement et plus sa valeur de $\log(D)$ sera faible. Les spectres RMN ^1H 2D DOSY du **PnPrOx-TPE** et du **PnPrOx-QM** sont représentés dans la **Figure 133**. Les signaux associés à la **PnPrOx-TPE** et à la **PnPrOx-QM** présentent des coefficients de diffusion très proches de $3,71 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivement tandis que le **PnPrOx-N₃** possède un coefficient plus élevé de $3,87 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, ce qui est cohérent avec sa masse molaire moins élevée. L'alignement des signaux caractéristiques des **AIEgens** (6 ppm à 9 ppm) avec ceux de la **PnPrOx** (0,5 ppm à 3,5 ppm) confirme que la **PnPrOx** et les fluorophores AIE sont couplés entre eux.

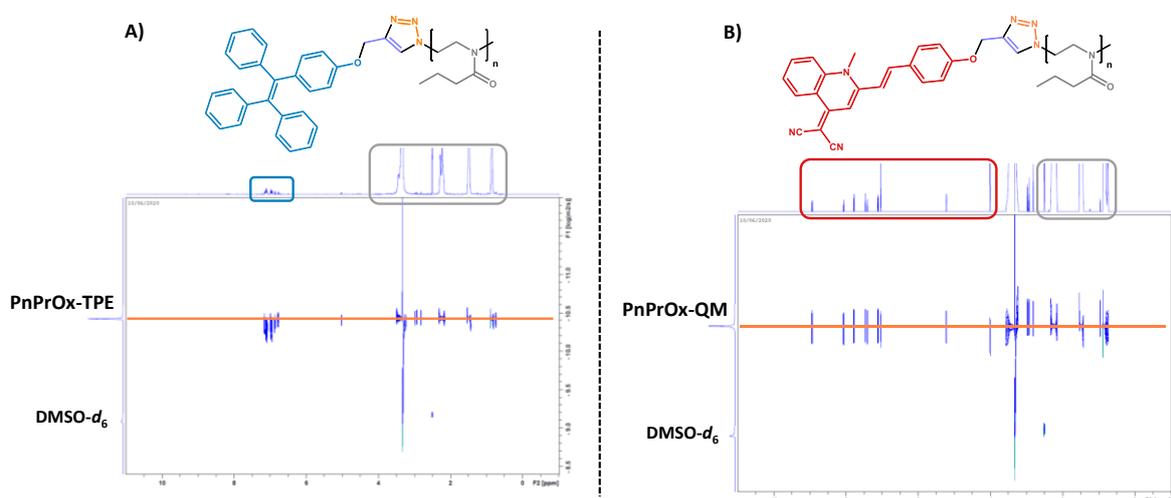


Figure 133. Analyses RMN DOSY (600 MHz, DMSO-d_6 , 20°C) de A) la **PnPrOx-TPE** et B) la **PnPrOx-QM**.

A titre d'exemple, les spectres RMN ^1H de la **PnPrOx-N₃**, du **TPE-prop** et de la **PnPrOx-TPE** dans le DMSO-d_6 sont présentés dans la **Figure 134**. Le spectre RMN ^1H confirme la disparition des signaux du groupement propargyle du **TPE-prop** et de la **QM-prop**. Si on examine la zone correspondant aux signaux du groupement propargyle (4,70 ppm pour OCH_2 et 3,53 ppm pour $\equiv\text{CH}$ dans le **TPE-prop**), un déblindage du signal du CH_2 (5,02 ppm) est observé lié au changement d'environnement, correspondant du passage d'un alcyne vrai à un cycle triazole. En revanche, la perte du signal de l'alcyne vrai n'est pas observable en raison de sa superposition avec le signal large des CH_2 de la chaîne principale de la **PnPrOx**. Les signaux des protons aromatiques n'ont pas été modifiés par le couplage indiquant que la structure de l'**AIEgen** n'a pas été impactée par les conditions réactionnelles. Un comportement similaire est également observé pour la **PnPrOx-QM**.

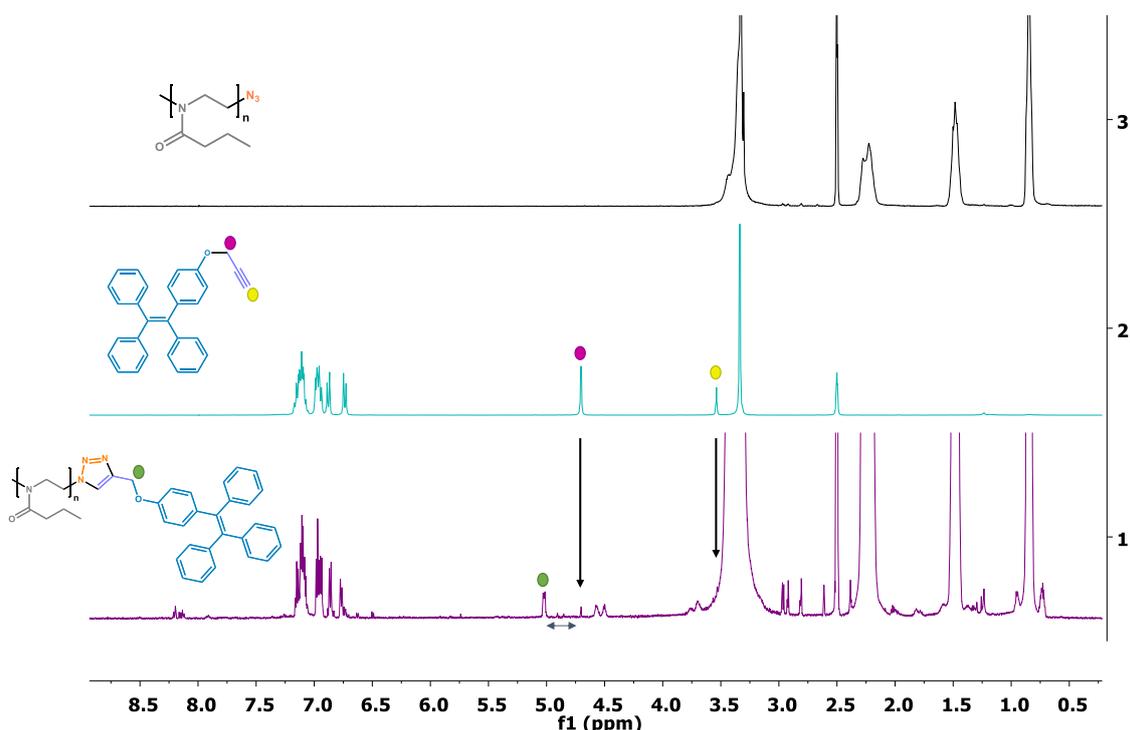


Figure 134. Spectres RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, 20°C) de la **PnPrOx-N₃** (noir, 3), du **TPE-prop** (bleu, 2) et spectre RMN ¹H (600 MHz, DMSO-d₆, 20°C) et de la **PnPrOx-TPE** (violet, 1).

Enfin, afin d'analyser la nature des bouts de chaîne et confirmer le couplage des **AIEgens** sur la **PnPrOx**, les polymères ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure 135). L'analyse des spectres de masse des **PnPrOx-N₃** (noir), **PnPrOx-TPE** (bleu), **PnPrOx-QM** (rouge) indique une différence de m/z de 113 Da entre les pics, correspondant à l'unité 2-*n*-propyl-2-oxazoline (Figure 135). La comparaison des spectres de masse des polymères couplés avec celui de la **PnPrOx-N₃** montre également un déplacement des pics vers des masses plus élevées, respectivement, de 386 Da pour la **PnPrOx-TPE** et de 363 Da pour la **PnPrOx-QM**. Ces différences correspondent exactement à la masse des fluorophores **TPE-prop** et **QM-prop** et attestent donc, et sans ambiguïté, du succès du couplage. Aucune trace des pics correspondant à la **PnPrOx-N₃** résiduel n'est également noté indiquant que toute la **PnPrOx-N₃** a été fonctionnalisée.

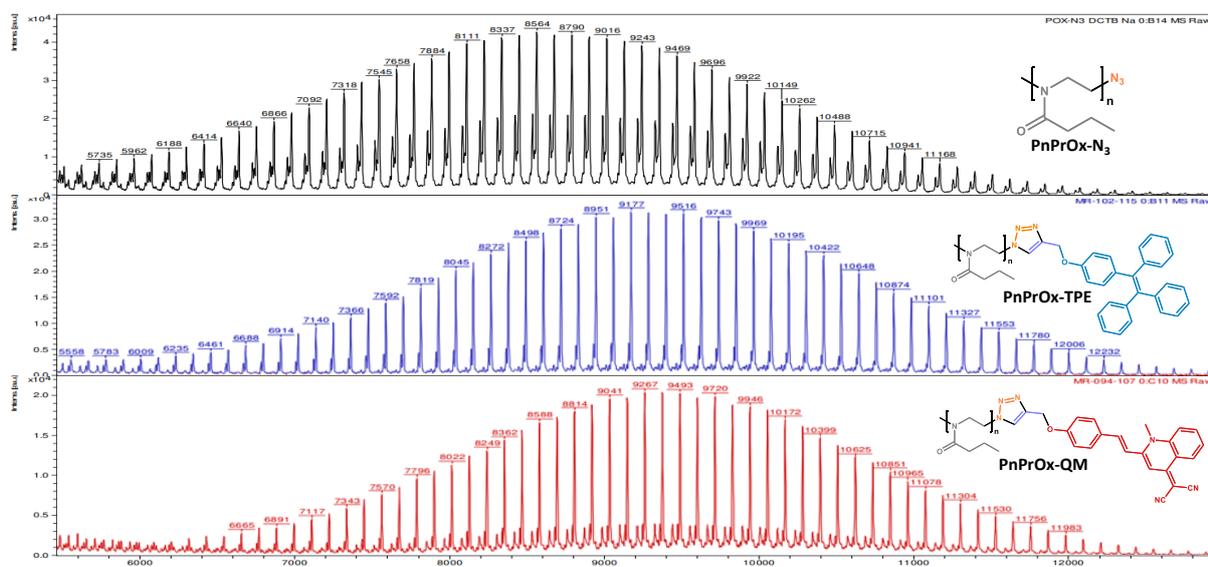


Figure 135. Spectres MALDI-TOF de la **PnPrOx-N₃** (noir), de la **PnPrOx-TPE** (bleu) et de la **PnPrOx-QM** (rouge) dans une matrice DCTB/NaI.

IV. Propriétés des PnPrOx-AIEgens en solution

La **PnPrOx** étant un polymère thermosensible, l'effet de la température sur les **PnPrOx-AIEgens** en solution a été examiné. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Vincent Lapinte et le Dr. Dr. Belkacem Tarek BENKHALED du département Chimie et Matériaux Macromoléculaires (D2) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM).

1. Température de point trouble (T_{cp})

Lorsqu'une solution aqueuse de **PnPrOx-AIEgen** est chauffée, elle se trouble et conduit à la formation de deux phases à une température dite de point de trouble (T_{cp} , cp pour « cloud point »). La détermination de la valeur de point de trouble est réalisée par spectroscopie d'absorption UV-Visible en mesurant la variation de transmittance à une longueur d'onde donnée d'une solution aqueuse de **PnPrOx-AIEgen** en fonction de la température. Pour se faire, une solution de polymère à 1 g/L dans l'eau est placée dans une cuve thermostatée. A basse température, le polymère étant dissout, le faisceau lumineux est faiblement atténué conduisant à une bonne transmittance. En revanche au-delà de la T_{cp} , la formation d'agrégats rend le milieu trouble entraînant une diminution brutale de la transmittance. La température à laquelle une perte de transmittance de 50% est notée, est définie comme la T_{cp} . Les mesures de transmittance pour les solutions de **PnPrOx-N₃**, de **PnPrOx-TPE** et de **PnPrOx-QM** dans l'eau en fonction de la température sont présentées dans la Figure 136. Basée sur ces mesures, la T_{cp} de la **PnPrOx-N₃** a été estimée à 24,5°C, valeur précédemment observée pour des poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline)s de masses molaires similaires.^{57, 88} Comparé au **PnPrOx-N₃**, les deux **PnPrOx-AIEgens** présentent une baisse de la T_{cp} de 5°C ($T_{cp} \approx 19,5^\circ\text{C}$). De nombreuses études ont

montré que la présence de groupements terminaux hydrophiles augmente la T_{CP} alors que les groupements hydrophobes (comme c'est le cas pour le **TPE** et la **QM**) diminuent la T_{CP} .⁸⁹⁻⁹¹ Toutefois, l'excellente superposition des courbes du **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM** est surprenante étant donné les différences structurales entre ces deux **AIEgens**.

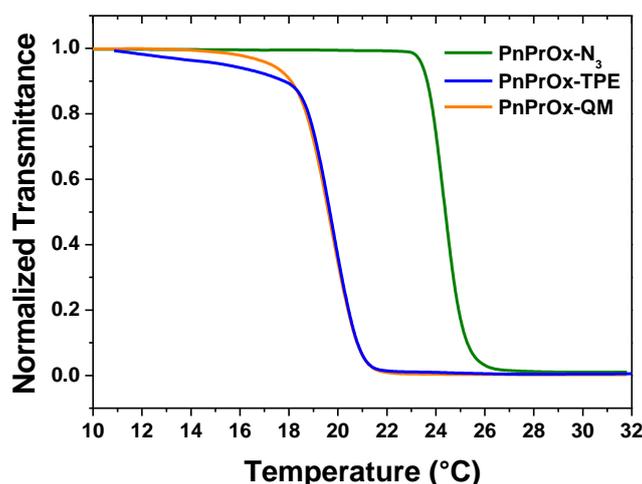


Figure 136. Suivi de la transmittance en fonction de la température (1°C toutes les 4 min), **PnPrOx-N₃** (courbe noire, $\lambda = 400$ nm, $C = 1$ g.L⁻¹), **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM** (courbe bleue et orange, $\lambda = 580$ nm, $C = 1$ g.L⁻¹).

Ce phénomène de transition de phase soluble/insoluble de part et d'autre de la LCST est réversible. Toutefois, la dynamique est généralement plus lente lors de la re-solubilisation des chaînes (descente en température). En effet, dans notre cas, la présence des groupements hydrophobes peut rendre la réhydratation plus difficile. Elle se produit donc à une température légèrement inférieure à celle de la précipitation, donnant lieu à une « hystérèse ». L'étude de la réversibilité de la transition de phase pour la **PnPrOx-TPE** et la **PnPrOx-QM** est réalisée sur une série de trois cycles et est présentée dans la Figure 137. Pour la **PnPrOx-QM** (Figure 137C), une parfaite superposition des courbes est observée que ce soit lors des montées en température (orange, rose et rouge) ou lors des descentes (violette, bleue et verte). Les valeurs de transmittance obtenues à chaque extrémité des cycles de température sont conservées ce qui traduit une excellente réversibilité de la transition de phase soluble/insoluble (Figure 137D). Une très légère hystérèse de seulement 1°C est notée indiquant un système très dynamique. En effet, bien que la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) soit un isomère structural du **PNIPAM**, l'absence de groupements NH donneurs de liaisons hydrogène permet de s'affranchir de la formation de liaisons intramoléculaires et conduit donc à peu ou pas d'hystérèse.^{50, 57} Dans le cas de la **PnPrOx-TPE** (Figure 137A et B), un comportement similaire est également noté avec une faible hystérèse d'environ 1,5°C et une bonne superposition des courbes. Néanmoins, une décroissance progressive de la transmittance au fur et à mesure des cycles aux « basses » températures est

constatée pouvant traduire une légère perte de solubilité du polymère avec la répétition des réchauffements et refroidissements. Ce comportement a déjà été observé par Jang et *al.* et serait attribué à la présence du motif **TPE**, qui aurait tendance à s'agréger en solution malgré la présence du polymère, dû à son fort caractère hydrophobe.⁶⁴

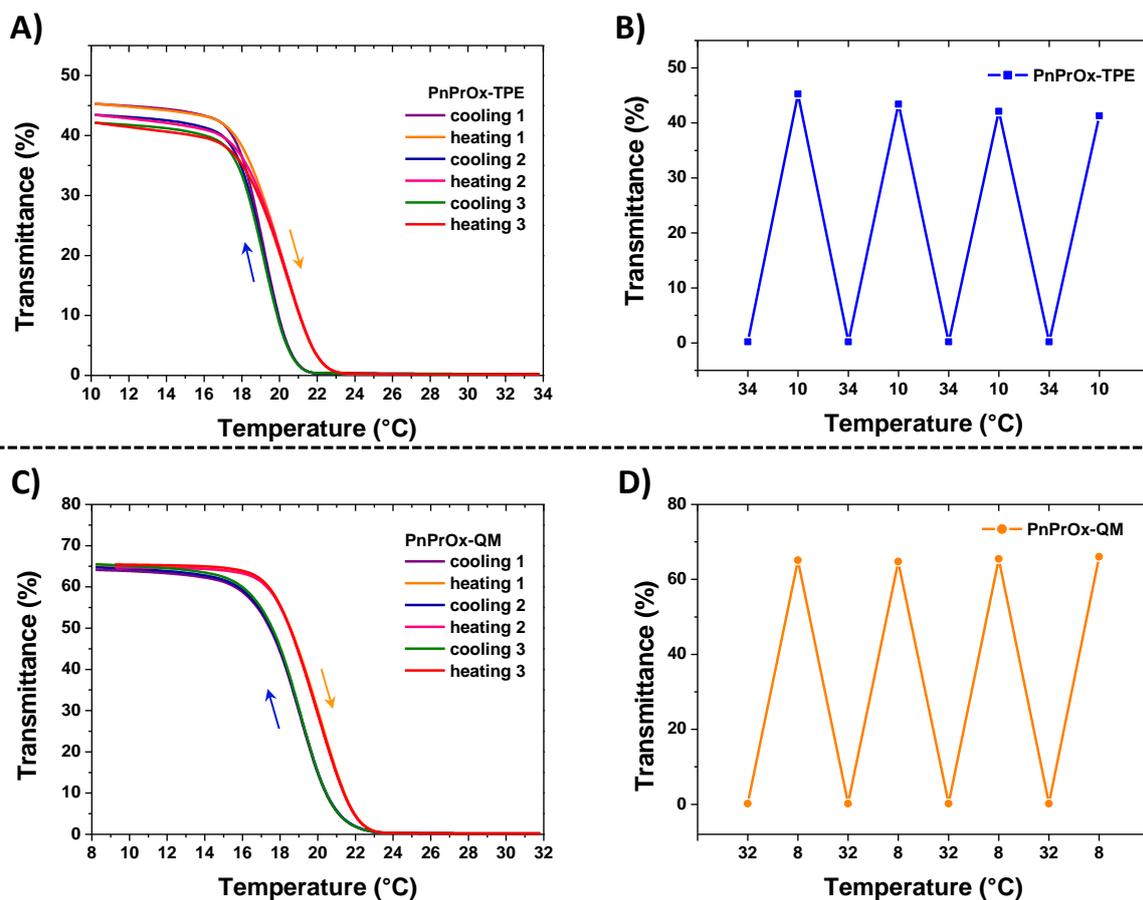


Figure 137. Suivi de la transmittance en fonction de la température des solutions de A) et B) **PnPrOx-TPE** C) et D) **PnPrOx-QM** ($0,4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $\lambda = 580\text{ nm}$, $C = 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dans l'eau).

2. Influence de la température sur la taille des polymères

Le phénomène de transition de phase des polymères thermosensibles à caractère LCST se traduit par un changement de comportement du polymère. Ce processus s'accompagne de l'apparition d'une turbidité de la solution qui résulte du passage d'un état en solution sous forme de pelote statistique vers un état globulaire / agrégé. La mesure de la T_{cp} permet d'observer la réponse du polymère sous l'action de la température mais pas son comportement à l'échelle moléculaire. Afin d'étudier plus en détails ce point, une étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS, « diffusion light scattering ») en fonction de la température a été réalisée sur les **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM** en solution dans l'eau ($C = 1\text{ g/L}$). La Figure 138 représente l'évolution du diamètre hydrodynamique (D_h) en fonction de la température pour les deux polymères.

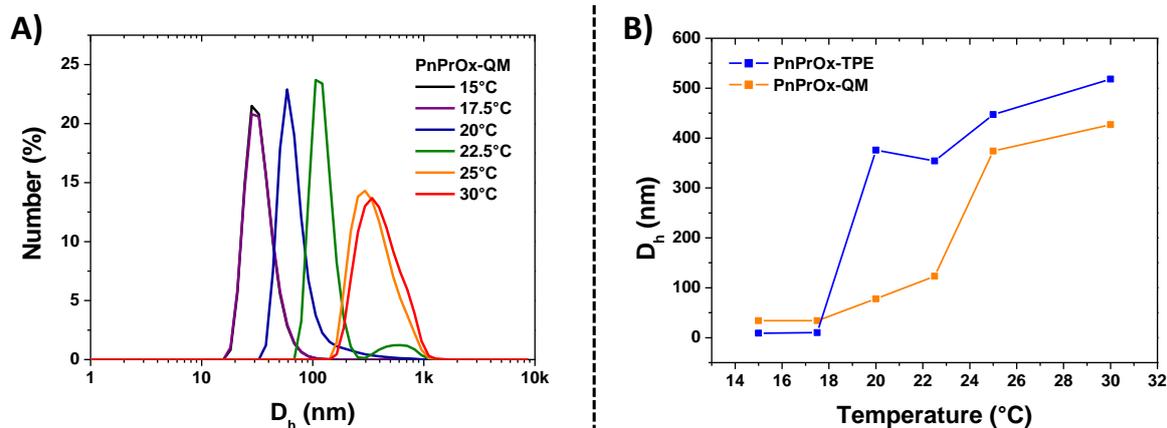


Figure 138. A) Mesures DLS en nombre de la **PnPrOx-QM** en fonction de la température ($C = 1 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau) et B) diamètre hydrodynamique (D_h) de la **PnPrOx-TPE** (bleu) et de la **PnPrOx-QM** (orange) dans l'eau ($C = 1 \text{ g.L}^{-1}$) issues de l'analyse par DLS.

Le diamètre hydrodynamique (D_h) à 15°C est de 9 nm et 34 nm pour la **PnPrOx-TPE** et la **PnPrOx-QM**, indiquant la présence de nanoobjets de très faible dimension. Quand la température dépasse les 18°C, une augmentation de la taille des objets est notée pour atteindre environ 400 nm à 25°C. Cette augmentation de la taille des nanoobjets intervient à leur LCST due à une déshydratation globale des groupements et la formation de carbonyles libres ou liés des chaînes polymères hydrophiles à une molécule d'eau en augmentant la température. Ces données sont en accord avec les T_{cp} obtenues par le biais de la spectroscopie d'absorption UV-Visible ($T_{cp} \approx 19,5^\circ\text{C}$ pour les deux **PnPrOx-AIEgens**).

V. Propriétés photophysiques des PnPrOx-AIEgens

1. Influence du solvant : effet AIE

Les propriétés d'émission des polymères **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM** ont été étudiées dans un mélange THF/eau (Figure 139). Ces études ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Dr. Rachel C. Evans et du Dr. Bethan Charles du « Department of Materials Science and Metallurgy » de l'Université de Cambridge. Comme le montre la Figure 139A, le spectre d'émission de la **PnPrOx-TPE** présente un profil d'émission similaire à celui du fluorophore **TPE-prop** étudié précédemment. Ainsi, trois bandes d'émission dans le domaine l'UV dominant le spectre quelle que soit la fraction en eau utilisée (0% à 90%). La bande d'émission centrée à 470 nm, caractéristique de l'émission du **TPE** à l'état agrégé, n'apparaît quant à elle qu'à 90% d'eau et est moins intense que pour le fluorophore seul comme le montre le ratio des signaux situés entre 350 nm et 425 nm et celui à 470 nm.

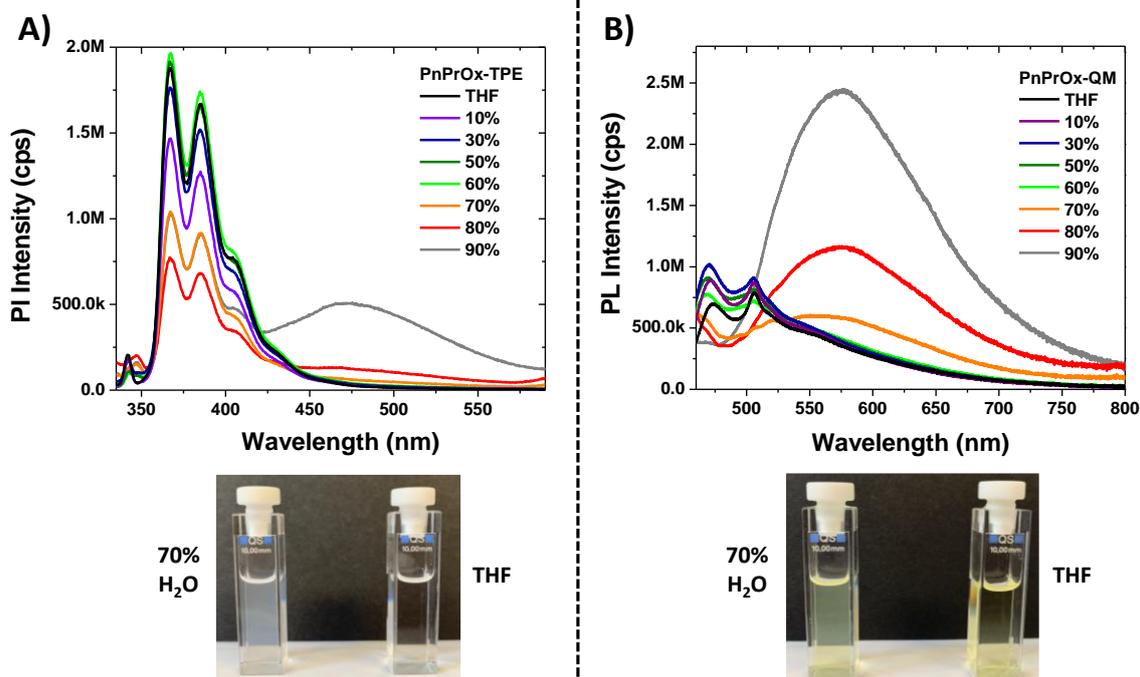


Figure 139. Spectres d'émission A) de la **PnPrOx-TPE** ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et B) de la **PnPrOx-QM** ($\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du mélange THF / eau.

Afin de moduler les propriétés d'agrégation, les propriétés de fluorescence de la **PnPrOx-TPE** ont été étudiées à différentes concentrations entre $1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. La **Figure 140** montre que l'intensité du pic d'émission à 470 nm augmente de manière continue avec la concentration suggérant une agrégation accrue du motif **TPE** dans ces conditions.^{92, 93}

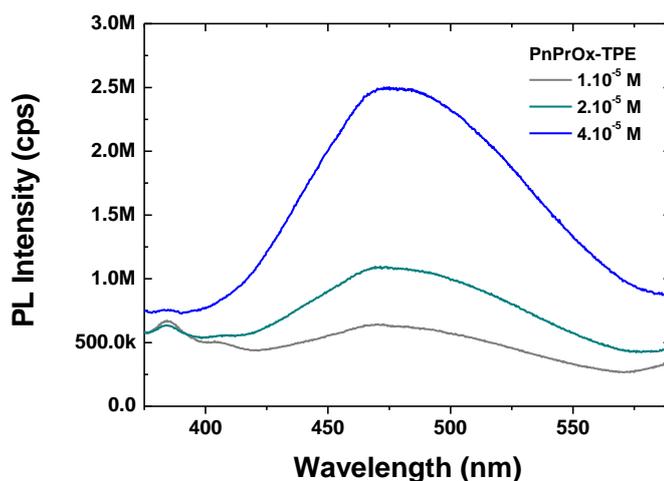


Figure 140. Spectres d'émission en fonction de la concentration de la **PnPrOx-TPE** ($\lambda_{exc} = 310 \text{ nm}$).

La **PnPrOx-QM** présente également un comportement similaire à celui observé pour le fluorophore seul (**Figure 139B**). En effet, jusqu'à 60% d'eau, seules les bandes d'émission de la **QM-**

prop entre environ 470 nm et 510 nm sont notées alors qu'à partir de 70% d'eau, la bande à 575 nm augmente jusqu'à atteindre un maximum à 90%. Toutefois, comme pour la **PnPrOx-TPE**, l'intensité de la bande d'émission signature de l'agrégation est moins intense que pour le fluorophore seul.

L'ensemble de ces analyses dans un mélange THF/eau ont été réalisées à température ambiante. Etant donné que ces polymères présentent une T_{CP} proche de 20°C, une turbidité des solutions contenant un pourcentage élevé en eau est attendue. Ainsi, la turbidité est observée à partir de 70% d'eau, ce qui n'était pas les cas pour les **AIEgens-prop** seuls (Figure 139, photos). Cette transition soluble/insoluble ne permet pas d'augmenter la fluorescence de l'**AIEgen** suggérant de plus faibles RIMs pour les fluorophores AIE dans le polymère que seuls en solution.

2. Influence de la température sur les propriétés d'émission

Les propriétés d'émission des **PnPrOx-AIEgens** en solution dans l'eau ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été étudiées en fonction de la température (Figure 141).

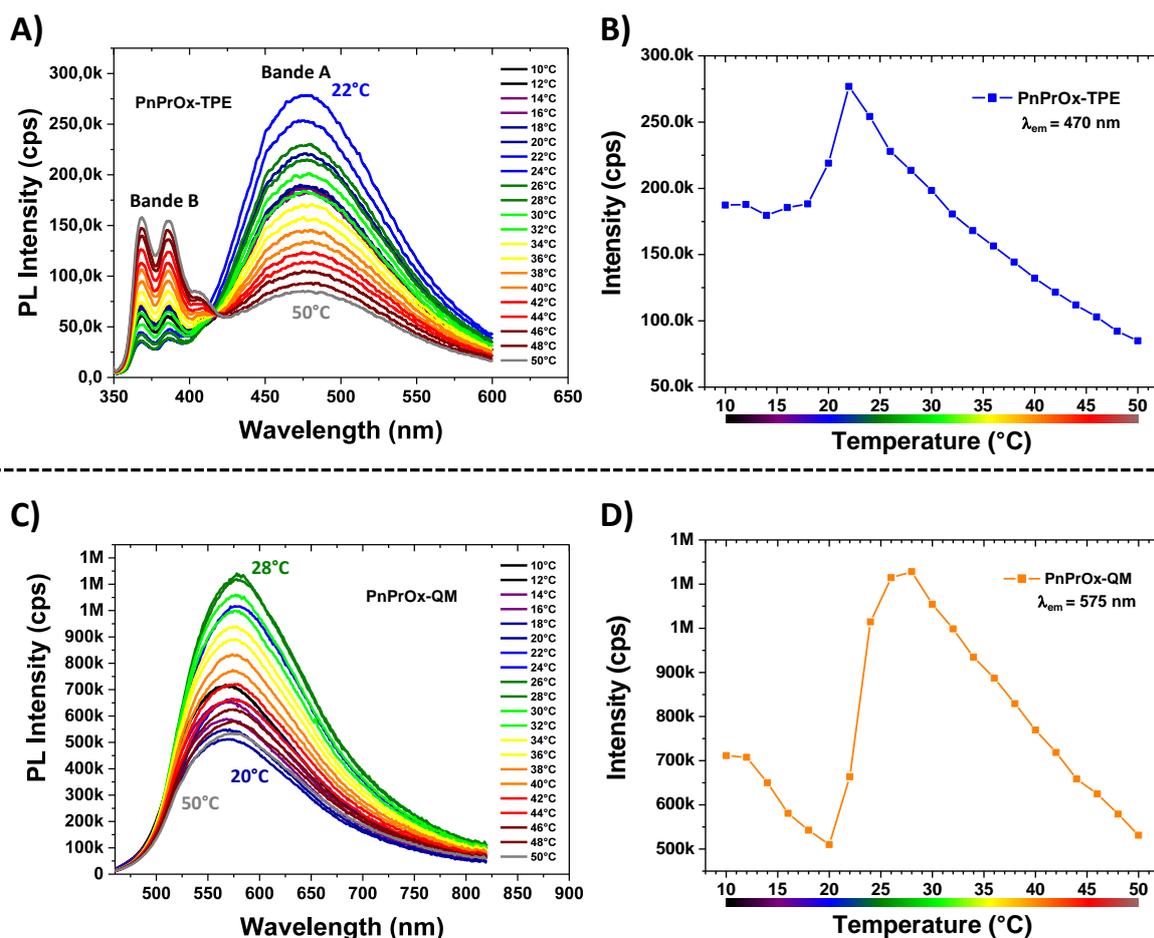


Figure 141. Spectres d'émission A) de la **PnPrOx-TPE** ($\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et C) de la **PnPrOx-QM** ($\lambda_{ex} = 440 \text{ nm}$, $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), en fonction de la température. Evolution de l'intensité du pic d'émission pour B) la **PnPrOx-TPE** à 472 nm et D) la **PnPrOx-QM** à 575 nm. Spectres enregistrés après stabilisation de la température pendant 2 min.

Les spectres d'émission et l'évolution de l'intensité des pics d'émission en fonction de la température pour la **PnPrOx-TPE** et la **PnPrOx-QM** sont présentés dans la **Figure 141**. Le spectre d'émission de la **PnPrOx-TPE** (**Figure 141A**) montre un profil similaire à celui du **TPE-prop** à l'état agrégé avec une bande d'émission large à 472 nm (Bande A) ainsi qu'une bande d'émission structurée centrée à 384 nm (Bande B). L'intensité de la bande d'émission est constante entre 10°C et 18°C puis augmente jusqu'à 22°C où elle atteint son maximum. A partir de 22°C, l'intensité de la bande A décroît linéairement tandis que l'intensité de la bande B augmente. En effet, la fluorescence à 50 °C pour la bande A est environ deux fois moins intense que celle de départ. La **PnPrOx-QM** (**Figure 141C**) présente un comportement similaire à celui de la **PnPrOx-TPE** avec trois phases distinctes : (i) la diminution de l'intensité de la bande d'émission située à 575 nm de 10°C à 20°C, (ii) l'augmentation de la fluorescence jusqu'à 28°C et enfin, (iii) la diminution linéaire de la fluorescence avec la température. Ces comportements peuvent être expliqués par le fait que la transition soluble/insoluble conduit au repliement du polymère et à une restriction des mouvements intramoléculaires de l'**AIEgen** expliquant l'augmentation de la fluorescence au voisinage de la LCST. Ensuite, avec l'augmentation de la température, les possibilités de désexcitation non radiative par le biais des mouvements intramoléculaires augmentent conduisant irrémédiablement à une diminution de la fluorescence. Ainsi, basé sur la variation de l'intensité d'émission (**Figure 141C et D**), le phénomène de transition de phase se situe entre 18°C et 22°C pour la **PnPrOx-TPE** et entre 20°C et 28°C pour la **PnPrOx-QM**. Cette gamme de température est cohérente avec les températures mesurées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et DLS (**Tableau 15**).

Tableau 15. Gamme de température de la transition de phase mesurée pour les **PnPrOx-AIEgens**.

<i>Technique</i>	PnPrOx-TPE	PnPrOx-QM
Abs UV-vis	17°C - 21°C ($T_{cp} = 19.5^\circ\text{C}$)	17°C - 21°C ($T_{cp} = 19.5^\circ\text{C}$)
DLS	17°C - 20°C	17°C - 25°C
Fluorescence	18°C - 22°C	20°C - 28°C

VI. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux thermosensibles incorporant des fluorophores AIE. Pour ce faire, un couplage a été réalisé entre la poly(2-n-propyl-2-oxazoline) (**PnPrOx**), dont les propriétés de solubilité sont modulables en fonction de la température avec deux fluorophores AIE : le **TPE** et la **QM**, présentant respectivement, une émission dans le bleu et le rouge. La **PnPrOx** a ainsi été fonctionnalisée en bout de chaîne par un groupement azoture (**PnPrOx-N₃**) et les **AIEgens** par un groupement propargyle pour réaliser une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par du cuivre (I) (CuAAC). Les

polymères ainsi obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H , ^1H 2D DOSY, CES et spectrométrie de masse (MALDI-TOF) permettant de confirmer sans ambiguïté le succès du couplage. Les propriétés thermosensibles de ces polymères ont ensuite été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible permettant de mettre en évidence une baisse de la température de point trouble (T_{cp}) pour les **PnPrOx-AIEgens** par rapport à la **PnPrOx-N₃** (19,5°C vs. 24,5°C), liée à l'augmentation de l'hydrophobie du polymère. Les **PnPrOx-AIEgens** présentent une excellente réversibilité puisqu'une faible hystérèse inférieure à 1,5°C a été observée pour les deux polymères. Toutefois, pour la **PnPrOx-TPE**, une faible diminution de la solubilité est notée au cours des cycles en température qui résulte certainement de l'agrégation des motifs **TPE** dans le milieu aqueux.⁶⁴ Les propriétés d'émission des **PnPrOx-AIEgens** ont ensuite été comparées à celles des fluorophores seuls. Comme attendu, ces polymères présentent des propriétés AIE liées à l'introduction en bout de chaîne du **TPE** et de la **QM** comme l'ont montré l'étude de leurs propriétés d'émission dans des mélanges THF/eau. Cependant, des intensités plus faibles pour les bandes d'émission, caractéristiques du fluorophore AIE à l'état agrégé, sont observées suggérant une restriction des mouvements intramoléculaires moins efficaces que le fluorophore seul dans les mêmes conditions.

L'étude de l'évolution de la fluorescence de ces **PnPrOx-AIEgens** en fonction de la température a montré qu'au voisinage de la LCST, les propriétés AIE du polymère étaient renforcées dues au repliement du polymère qui restreint les mouvements intramoléculaires. Le maximum d'émission est atteint à 22°C pour la **PnPrOx-TPE** et à 28°C pour la **PnPrOx-QM**. Passée ces températures, la fluorescence diminue linéairement avec l'augmentation de la température comme c'est le cas pour les fluorophores seuls. A travers la synthèse de ces polymères, nous avons montré qu'il était possible de contrôler les propriétés de fluorescence avec la température. La prochaine étape de ce travail consistera à étendre la gamme des fluorophores disponibles pour couvrir l'ensemble du visible. Ces fluorophores seront ensuite couplés à la **PnPrOx** puis les propriétés photophysiques de mélanges de **PnPrOx-AIEgens** seront étudiées.⁶⁶

VII. References

1. H. Roger, *Curr. Biol.*, 2007, **17**, R400-R404.
2. H. S. Atamian, N. M. Creux, E. A. Brown, A. G. Garner, B. K. Blackman and S. L. Harmer, *Science*, 2016, **353**, 587-590.
3. N. Du, F. Ye, J. Sun and K. Liu, *ChemBioChem*, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1002/cbic.202100416>.
4. M. Wei, Y. Gao, X. Li and M. J. Serpe, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 127-143.
5. M. A. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 101-113.
6. A. Bratek-Skicki, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 2021, **4**, 100068.
7. H.-J. Huang, Y.-L. Tsai, S.-H. Lin and S.-h. Hsu, *J. Biomed. Sci.*, 2019, **26**, 73.
8. J. Zhang, B. He, Y. Hu, P. Alam, H. Zhang, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2008071.
9. S. Varghese and S. Das, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 863-873.
10. N. J. Hestand and F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 341-350.
11. H. Zuo, F. Yang, L. Yuan, Y. Zhang and Y. Zhao, *J. Macromol. Sci. A*, 2020, **58**, 317-328.
12. T. Han, X. Wang, D. Wang and B. Z. Tang, *Top. Curr. Chem.*, 2021, **379**, 7.
13. W. Luo and G. Wang, *Adv. Opt. Mater.*, 2020, **8**, 2001362.
14. A. Bahat, I. Tur-Kaspa, A. Gakamsky, L. C. Giojalas, H. Breitbart and M. Eisenbach, *Nat. Med.*, 2003, **9**, 149-150.
15. D. A. Warner and R. Shine, *Nature*, 2008, **451**, 566-568.
16. D. Patel and K. A. Franklin, *Plant Signal. Behav.*, 2009, **4**, 577-579.
17. M. R. Junttila and F. J. de Sauvage, *Nature*, 2013, **501**, 346-354.
18. X. Zhu, S. Chen, Q. Luo, C. Ye, M. Liu and X. Zhou, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9085-9088.
19. T. D. Vreugdenburg, C. D. Willis, L. Mundy and J. E. Hiller, *Breast Cancer Res. Treat.*, 2013, **137**, 665-676.
20. H. Gao, C. Kam, T. Y. Chou, M.-Y. Wu, X. Zhao and S. Chen, *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 488-494.
21. B. Saha, B. Ruidas, S. Mete, C. D. Mukhopadhyay, K. Bauri and P. De, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 141-147.
22. K. Xue, C. Wang, J. Wang, S. Lv, B. Hao, C. Zhu and B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 14147-14157.
23. L. Meng, S. Jiang, M. Song, F. Yan, W. Zhang, B. Xu and W. Tian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 26842-26851.
24. Z. Qiu, E. K. K. Chu, M. Jiang, C. Gui, N. Xie, W. Qin, P. Alam, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Macromolecules*, 2017, **50**, 7620-7627.
25. C.-T. Lai, R.-H. Chien, S.-W. Kuo and J.-L. Hong, *Macromolecules*, 2011, **44**, 6546-6556.
26. A. K. Teotia, H. Sami and A. Kumar, in *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications*, ed. Z. Zhang, Woodhead Publishing, Oxford, 2015, ch. 1, pp. 3-43.
27. R. Nasser, C. P. Deutschman, L. Han, M. A. Pope and K. C. Tam, *Mater. Today Adv.*, 2020, **5**, 100055.
28. P. Ball, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 74-108.
29. D. Roy, W. L. Brooks and B. S. Sumerlin, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7214-7243.

30. J. S. Scarpa, D. D. Mueller and I. M. Klotz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6024-6030.
31. M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. A - Chem*, 1968, **2**, 1441-1455.
32. S. Lanzalaco and E. Armelin, *Gels*, 2017, **3**, 36.
33. K. Nagase, M. Yamato, H. Kanazawa and T. Okano, *Biomaterials*, 2018, **153**, 27-48.
34. A. Bordat, T. Boissenot, J. Nicolas and N. Tsapis, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2019, **138**, 167-192.
35. F. Doberenz, K. Zeng, C. Willems, K. Zhang and T. Groth, *J. Mater. Chem. B*, 2020, **8**, 607-628.
36. L. Tang, J. K. Jin, A. Qin, W. Zhang Yuan, Y. Mao, J. Mei, J. Zhi Sun and B. Zhong Tang, *Chem. Commun.*, 2009, 4974-4976.
37. J. F. Yang, K. Z. Gu, C. X. Shi, M. Li, P. Zhao and W. H. Zhu, *Mater. Chem. Front.*, 2019, **3**, 1503-1509.
38. Z. Wang, T.-Y. Yong, J. Wan, Z.-H. Li, H. Zhao, Y. Zhao, L. Gan, X.-L. Yang, H.-B. Xu and C. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 3420-3425.
39. X. Wang, X. Qiu and C. Wu, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2972-2976.
40. X. Qiu, M. Li, C. M. S. Kwan and C. Wu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1998, **36**, 1501-1506.
41. H. Cheng, L. Shen and C. Wu, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2325-2329.
42. D. A. Tomalia and D. P. Sheetz, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, 1966, **4**, 2253-2265.
43. W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier and H. Hellmann, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 1966, **5**, 875-888.
44. T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda and K. Fukui, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys. Lett.*, 1966, **4**, 441-445.
45. T. G. Bassiri, A. Levy and M. Litt, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, 1967, **5**, 871-879.
46. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C. H. Abeln and U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 1895-1899.
47. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier and U. S. Schubert, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5025-5034.
48. R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijs, B. M. van Lankvelt and U. S. Schubert, *Des. Monomers Polym.*, 2005, **8**, 659-671.
49. R. Hoogenboom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2009, **48**, 7978-7994.
50. R. Hoogenboom and H. Schlaad, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 24-40.
51. M. Bauer, C. Lautenschlaeger, K. Kempe, L. Tauhardt, U. S. Schubert and D. Fischer, *Macromol. Biosci.*, 2012, **12**, 986-998.
52. R. Hoogenboom and H. Schlaad, *Polymers*, 2011, **3**, 467-488.
53. M. Glassner, M. Vergaelen and R. Hoogenboom, *Polym. Int.*, 2018, **67**, 32-45.
54. B. Verbraeken, B. D. Monnery, K. Lava and R. Hoogenboom, *Eur. Polym. J.*, 2017, **88**, 451-469.
55. K. Lava, B. Verbraeken and R. Hoogenboom, *Eur. Polym. J.*, 2015, **65**, 98-111.
56. H. M. L. Lambermont-Thijs, H. P. C. v. Kuringen, J. P. W. v. d. Put, U. S. Schubert and R. Hoogenboom, *Polymers*, 2010, **2**, 188-199.
57. R. Hoogenboom, H. M. Thijs, M. J. Jochems, B. M. van Lankvelt, M. W. Fijten and U. S. Schubert, *Chem. Commun.*, 2008, 5758-5760.
58. V. Aseyev, H. Tenhu and F. M. Winnik, in *Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II*, eds. A. H. E. Müller and O. Borisov, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, vol. 242, ch. Non-ionic Thermo-responsive Polymers in Water, pp. 29-89.
59. V. R. de la Rosa, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2014, **25**, 1211-1225.

60. R. Luxenhofer, Y. Han, A. Schulz, J. Tong, Z. He, A. V. Kabanov and R. Jordan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 1613-1631.
 61. T. Lorson, M. M. Lubtow, E. Wegener, M. S. Haider, S. Borova, D. Nahm, R. Jordan, M. Sokolski-Papkov, A. V. Kabanov and R. Luxenhofer, *Biomaterials*, 2018, **178**, 204-280.
 62. E. Haladjova, S. Rangelov and C. Tsvetanov, *Polymers*, 2020, **12**, 2609.
 63. T. X. Viegas, M. D. Bentley, J. M. Harris, Z. Fang, K. Yoon, B. Dizman, R. Weimer, A. Mero, G. Pasut and F. M. Veronese, *Bioconjugate Chem.*, 2011, **22**, 976-986.
 64. J. H. Kim, D. Yim and W. D. Jang, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 4152-4155.
 65. H. Zhang, Y. Sun, T. Zhou, Q. Yu, Z. Yang, Z. Cai and H. Cang, *Int. J. Polym. Mater.*, 2019, **68**, 1079-1088.
 66. J. H. Kim, Y. Jung, D. Lee and W. D. Jang, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3499-3503.
 67. Z. Zhao, S. Chen, J. W. Y. Lam, C. K. W. Jim, C. Y. K. Chan, Z. Wang, P. Lu, C. Deng, H. S. Kwok, Y. Ma and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7963-7972.
 68. C. Shi, Z. Guo, Y. Yan, S. Zhu, Y. Xie, Y. S. Zhao, W. Zhu and H. Tian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 192-198.
 69. S. M. Lee and W. D. Jang, *Biomater. Res.*, 2017, **21**, 17.
 70. Y. Xu, G. Li, W. Zhuang, H. Yu, Y. Hu and Y. Wang, *J. Mater. Chem. B*, 2018, **6**, 7495-7502.
 71. T. Li, S. He, J. Qu, H. Wu, S. Wu, Z. Zhao, A. Qin, R. Hu and B. Z. Tang, *J Mater Chem C*, 2016, **4**, 2964-2970.
 72. C. Ma, G. Xie, Y. Tao, H. Zhu, Y. Zhang, Z. Chi, S. Liu and J. Xu, *Dyes Pigm.*, 2021, **184**, 108776.
 73. N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457-2483.
 74. P. Zhang, Y. Hong, H. Wang, M. Yu, Y. Gao, R. Zeng, Y. Long and J. Chen, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 7271-7278.
 75. M. Wang, N. Yang, Z. Guo, K. Gu, A. Shao, W. Zhu, Y. Xu, J. Wang, R. K. Prud'homme and X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, **54**, 4683-4688.
 76. Z. Q. Guo, A. D. Shao and W. H. Zhu, *J Mater Chem C*, 2016, **4**, 2640-2646.
 77. G. F. Zhang, Z. Q. Chen, M. P. Aldred, Z. Hu, T. Chen, Z. Huang, X. Meng and M. Q. Zhu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12058-12060.
 78. S. Kobayashi, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, eds. K. Matyjaszewski and M. Möller, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 397-426.
 79. T. Rudolph, K. Kempe, S. Crotty, R. M. Paulus, U. S. Schubert, I. Krossing and F. H. Schacher, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 495-505.
 80. M. Glassner, D. R. D'hooge, J. Young Park, P. H. M. Van Steenberge, B. D. Monnery, M.-F. Reyniers and R. Hoogenboom, *Eur. Polym. J.*, 2015, **65**, 298-304.
 81. M. W. M. Fijten, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 4804-4816.
 82. K. Aoi and M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 151-208.
 83. R. Hoogenboom, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 18-25.
 84. H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004-2021.
 85. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596-2599.
 86. C. W. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057-3064.
 87. B. T. Worrell, J. A. Malik and V. V. Fokin, *Science*, 2013, **340**, 457-460.
 88. J. S. Park and K. Kataoka, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3599-3609.
 89. S. Huber, N. Hutter and R. Jordan, *Colloid. Polym. Sci.*, 2008, **286**, 1653-1661.
-

90. X. Qiu, T. Koga, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Sci. China. Chem.*, 2012, **56**, 56-64.
91. A. Podevyn, K. Arys, V. R. de la Rosa, M. Glassner and R. Hoogenboom, *Eur. Polym. J.*, 2019, **120**, 109273.
92. J. M. Park, Y. J. Kim and W.-D. Jang, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, **2**, 3535-3542.
93. Z. Zhang, P. Bilalis, H. Zhang, Y. Gnanou and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 2017, **50**, 4217-4226.

Conclusion et Perspectives

Ces travaux de thèse sont axés sur la conception et l'étude de nouveaux fluorophores présentant des propriétés d'émission induites par l'agrégation (AIE) et sont structurés autour de trois chapitres :

Dans un premier chapitre, nous nous sommes intéressés au développement de fluorophores AIE de la famille des 2,3-diphénylbuta-1,3-diènes (**DPBs**), considérés comme une extension des **TPEs** et portant en position 1 et 4 des groupements électropolymérisables de type thiophène (**T**), bithiophène (**BT**) et 3,4-éthylènedioxythiophène (**EDOT**). Pour ce faire, une voie de synthèse basée sur l'ouverture de siloles a été utilisée afin de contrôler la stéréochimie des **DPBs** obtenus. Les dérivés silole ont été obtenus soit en utilisant la méthode décrite par Tamao et *al.*¹ soit en utilisant un couplage de Stille. Les propriétés optiques des siloles obtenus ont montré un comportement AIE comme attendu mais ont également révélé que **sil-BT** et **sil-EDOT** sont photosensibles en présence d'oxygène dissous et subissent une réaction d'ouverture oxydante du cycle. Le mécanisme exact de cette réaction d'ouverture ainsi que la nature exacte des produits formés devront être étudiés plus en détails. Les siloles **sil-T**, **sil-BT** et **sil-EDOT** ont ensuite subi une réaction d'ouverture du cycle silacyclopentadiène par attaque nucléophile des ions fluorures pour conduire aux trois **DPBs** associés : **T-DPB**, **BT-DPB** et **EDOT-DPB** (Figure 142).

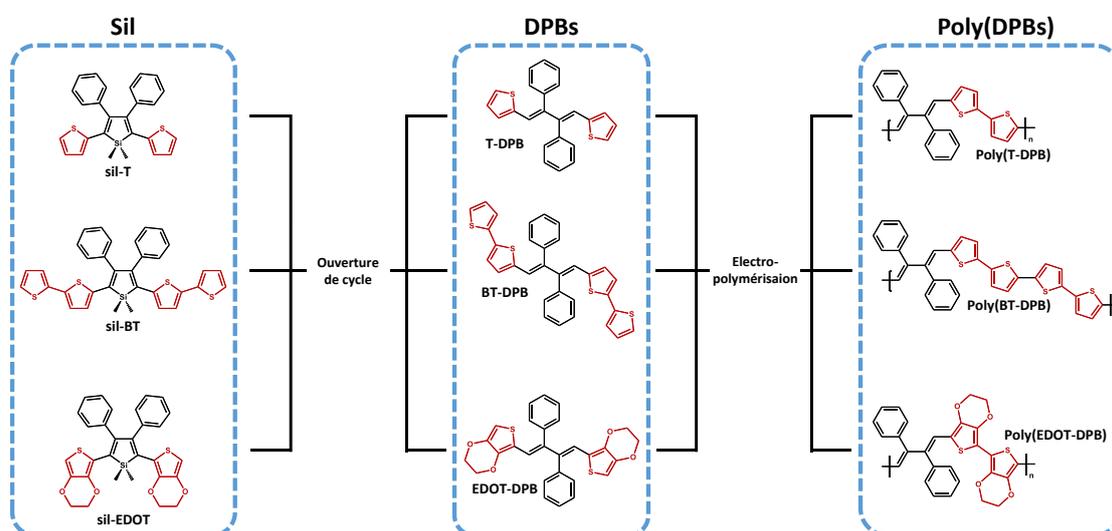


Figure 142. Structure des molécules développées dans le Chapitre II

Les études optiques de ces fluorophores ont montré un caractère AIE pour **T-DPB** et **EDOT-DPB** et un caractère AEE pour **BT-DPB**. Ces fluorophores présentent également une relativement bonne photostabilité, notamment le **T-DPB**. Dans une dernière partie, les propriétés électrochimiques de ces **DPBs** ont été étudiées où la présence des groupements thiophènes, bithiophènes et **EDOT** a

permis la formation de **poly(DPBs)** par polymérisation oxydative (Figure 142). La voltammétrie cyclique des **poly(DPBs)** a montré un abaissement significatif du niveau énergétique de la LUMO résultant de l'augmentation de la conjugaison et conduisant ainsi à des polymères conjugués à très faible gap compris entre 1,44 eV et 1,62 eV. Ces polymères ont également montré de bonnes propriétés de dopage de type p liées à la présence des groupements thiophènes, bithiophènes et EDOT. Il serait intéressant d'approfondir plus en détails l'ensemble des propriétés électroniques/optiques de ces **poly(DPBs)**.

Une extension de ces travaux consisterait à exploiter ces dérivés siloles ou **DPBs** pour la préparation de réseaux de polymères π -conjugués poreux. Pour ce faire, une copolymérisation avec d'autres dérivés thiophènes (Figure 143A)² ou une polymérisation de siloles/**DPBs** portant des groupements carbazoles (Figure 143B)³ via une oxydation électrochimique pourraient être envisagées.

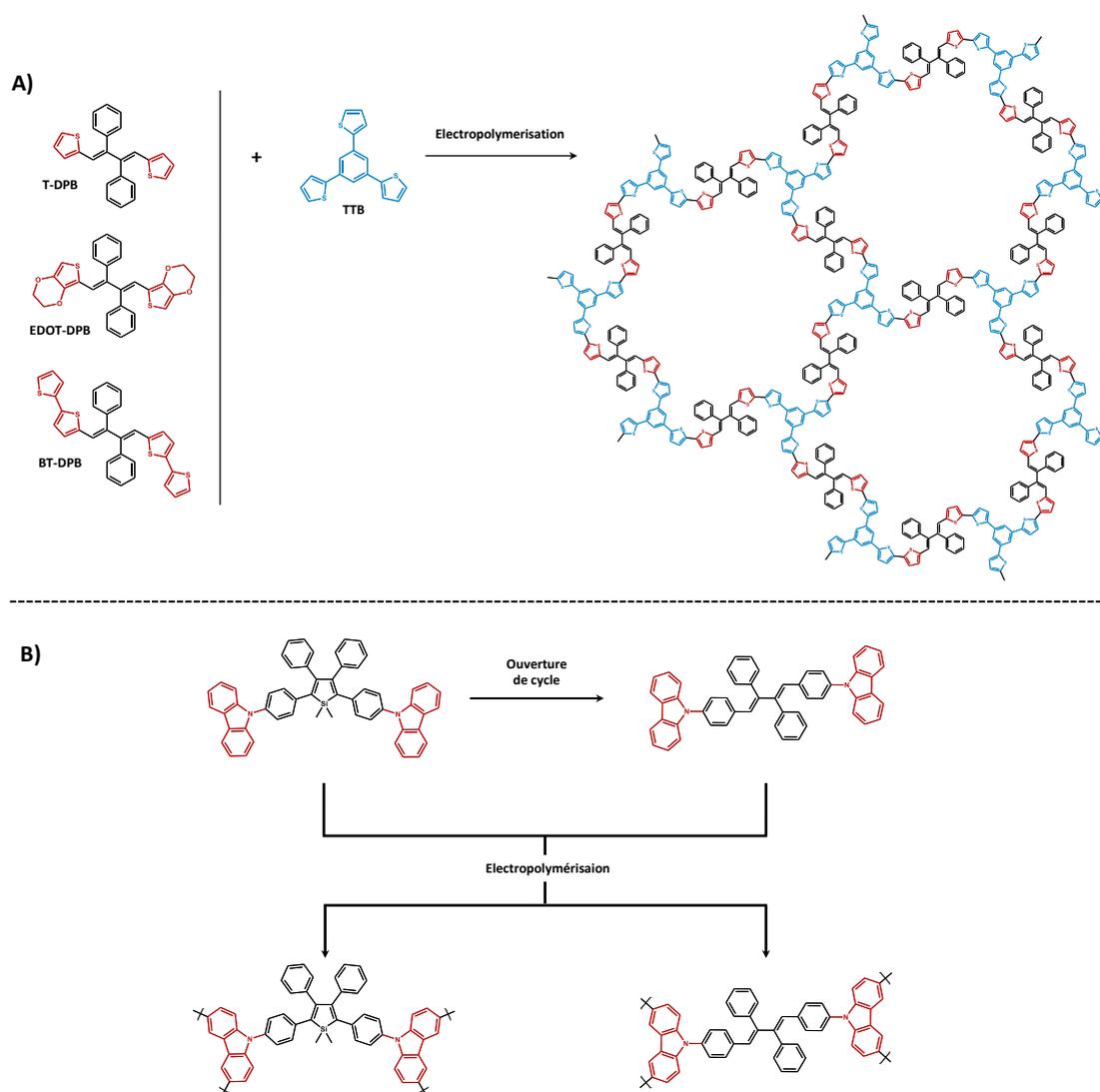
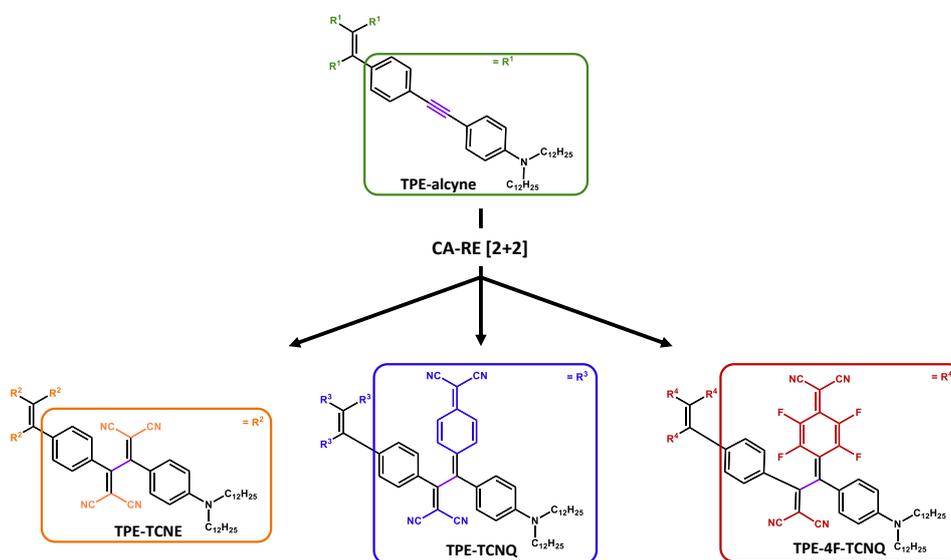


Figure 143. A) Exemple d'une co-électropolymérisation envisagée avec le **T-DPB** avec le 1,3,5-tris(2-thiényles)benzène (**TTB**) et B) structure des siloles/**DPBs** envisagés contenant des groupements carbazoles électropolymérisables et des polymères associés.

Le travail décrit dans le second chapitre de ce manuscrit a consisté à l'élaboration de fluorophores AIE possédant des propriétés d'absorption et/ou d'émission dans le domaine du rouge et du proche IR (600 nm-1200 nm). Pour ce faire, nous avons intégré un système D-A sur un cœur **TPE** en exploitant la réaction de cycloaddition-rétroélectrocyclisation (CARE) [2+2] du 1,1,2,2-tétracyanoéthylène (**TCNE**), du 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (**TCNQ**) et du 2,3,5,6-tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane (**F₄-TCNQ**) sur un **TPE** fonctionnalisé par des groupements 4-éthynyl-N,N-dialkylaniline, le **TPE-alcyne**. Ce dernier a été synthétisé via un couplage de McMurry entre deux benzophénones préalablement fonctionnalisées par deux groupements électrodonneurs 4-éthynyl-N,N-dialkylanilines en position *para*. La présence de ces groupements électrodonneurs est indispensable à la CARE [2+2] du **TCNE**, du **TCNQ**, et du **F₄-TCNQ** sur le **TPE** (Figure 144).



Le **TPE-alcyne** présente une bande d'émission située à 581 nm, fortement déplacée vers le rouge comparé au cœur **TPE** en raison de l'extension de la conjugaison dans les quatre bras de la molécule. Les propriétés d'émission du **TPE-alcyne** sont accrues à l'état agrégé, témoignant d'un comportement AEE et peuvent être modulées sous l'action du pH. Les propriétés optiques et électrochimiques des cycloadduits **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ** ont ensuite été étudiées. La modélisation de la structure des cycloadduits a montré que les orbitales HOMO sont localisées sur les groupements donneurs aniline d'une seule branche du **TPE**. Les orbitales LUMO sont quant à elles localisées sur les groupements accepteurs tétracyanobutadiènes (**TCBD**) d'une seule branche du **TPE** pour le **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ** alors que pour le **TPE-TCNE**, l'orbitale LUMO est délocalisée sur deux groupements accepteurs **TCBD** portés par deux branches opposées du **TPE**. Ces différences dans le positionnement des orbitales se font ressentir sur le comportement électrochimique observé pour les cycloadduits. Ainsi, dans le cas du **TPE-TCNE**, les deux vagues de réduction sont séparées l'une de

l'autre par une plus grande différence de potentiel comparée à **TPE-TCNQ** et à **TPE-F₄-TCNQ**. La bande la plus intense du spectre d'absorption correspond dans tous les cas à un transfert de charge allant du groupement donneur (aniline) vers le groupement accepteur (**TCBD**) et se déplace vers le rouge suivant le caractère électroattracteur du motif **TCBD** greffé : **TPE-TCNE** ($\lambda_{\text{abs}} = 469 \text{ nm}$) < **TPE-TCNQ** ($\lambda_{\text{abs}} = 688 \text{ nm}$) < **TPE-F₄-TCNQ** ($\lambda_{\text{abs}} = 849 \text{ nm}$). Parmi les **TPE-adduits**, seul le **TPE-TCNE** a montré une fluorescence avec un comportement AIE ; son émission pouvant atteindre le domaine du proche IR avec un maximum mesuré à 808 nm à l'état solide.

Au regard des propriétés optiques de ces cycloadduits, notamment l'absence de fluorescence des **TPE-TCNQ** et **TPE-F₄-TCNQ** et leur absorption dans le proche IR, il serait intéressant d'étudier leur capacité à convertir les photons absorbés en chaleur (conversion photothermique). En effet, leur désexcitation se fait essentiellement par relaxation vibrationnelle ou collisionnelle, libérant ainsi de la chaleur. De nombreuses études ont montré que les cycloadduits TCBD pouvaient être utilisés pour l'imagerie photoacoustique tirant parti de leur efficacité pour la conversion photothermique.⁴⁻⁶ Ainsi, il serait intéressant d'étudier plus en détails leurs propriétés photoacoustiques et de les comparer à celles de l'indocyanine green, qui est le standard le plus couramment utilisé comme agent de contraste en imagerie photoacoustique.

Outre le cœur **TPE**, il pourrait également être intéressant d'étendre cette démarche basée sur la CARE [2+2] aux dérivés siloles (**Figure 145**). Cet hétérocycle présente une orbitale LUMO de relativement basse énergie comparée aux autres hétérocycles communs en raison de l'hyperconjugaison entre l'orbitale σ^* du silicium et les orbitales π^* des butadiènes du cycle lui permettant d'être un bon accepteur d'électrons. Cette propriété pourrait être renforcée en greffant des fragments **TCNE**, **TCNQ** et **F₄-TCNQ** pouvant conduire éventuellement à de nouveaux matériaux pour les cellules solaires organiques.⁷⁻⁹

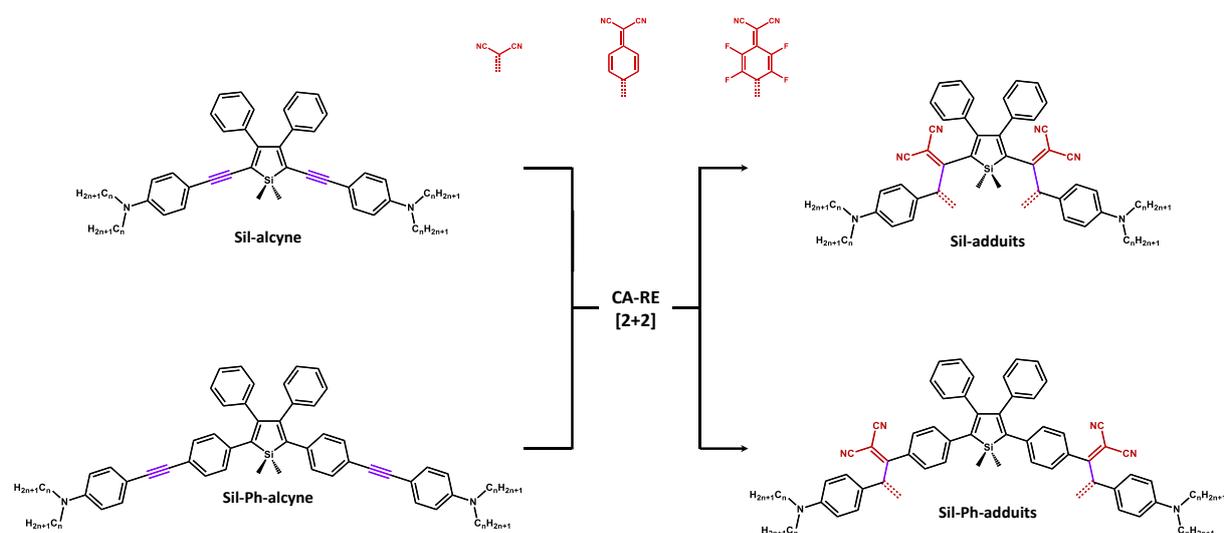


Figure 145. Nouvelles structures envisagées issues de la CARE [2+2] à base de siloles.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons pour objectif de contrôler les propriétés d'émission de fluorophores AIE en utilisant un stimulus, ici la température. Pour mener à bien cet objectif, les fluorophores AIE ont été couplés à un polymère thermosensible : la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) (**PnPrOx**) (Figure 146). Le choix des fluorophores AIE a été motivé par leur longueur d'onde d'émission afin qu'elle puisse couvrir l'ensemble des couleurs primaires (bleu, vert, rouge). Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous sommes limités au bleu (**TPE**, $\lambda_{em} \approx 470$ nm) et au rouge (quinoline malononitrile (**QM**), $\lambda_{em} \approx 595$ nm). Ces deux **AIEgens** ont été fonctionnalisés par un groupement propargyle permettant leur couplage en bout de chaîne avec la **PnPrOx** possédant un groupement azoture en position ω (**PnPrOx-N₃**). Le couplage a été réalisé par une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre(I) (CuAAC). Les polymères obtenus **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, ¹H 2D DOSY, CES et spectrométrie de masse (MALDI-Tof) permettant de valider le couplage du polymère thermosensible avec les fluorophores AIE.

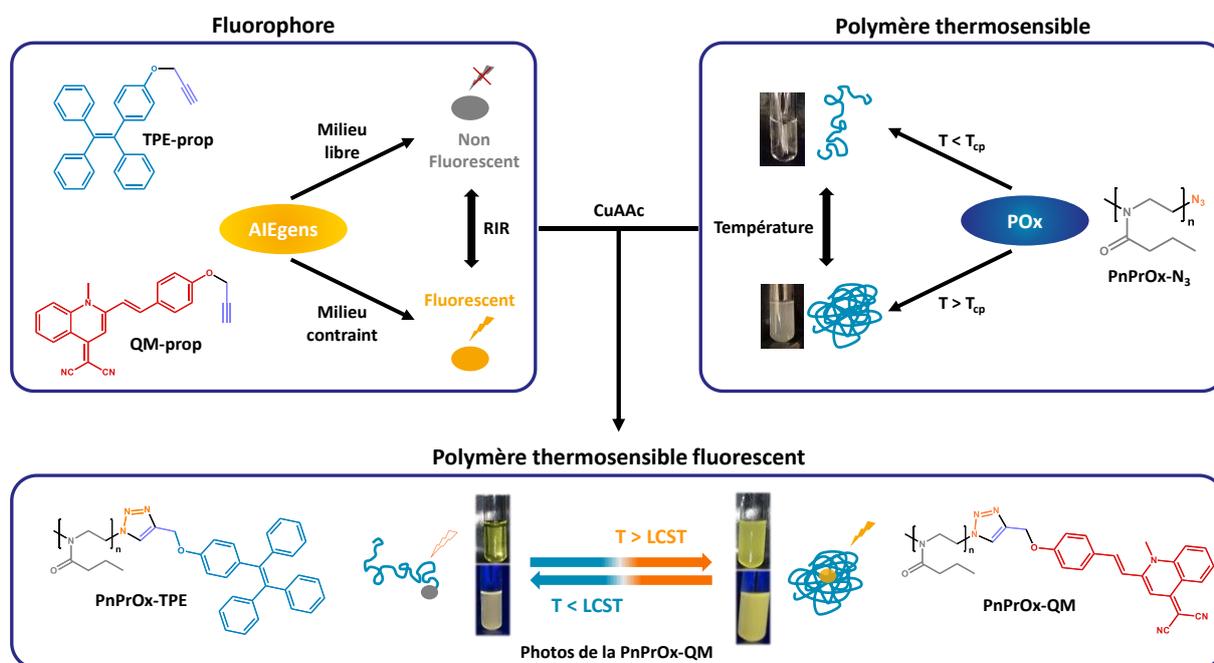


Figure 146. Concept et molécules développés dans le chapitre IV (**PnPrOx-N₃** : $C = 1 \text{ g.L}^{-1}$, photos sous la lumière blanche, **PnPrOx-QM** : $C = 1 \text{ g.L}^{-1}$, photos en haut sous la lumière blanche et en bas sous UV, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

La spectroscopie d'absorption UV-Visible a montré que la température de point trouble (T_{cp}) de la **PnPrOx-TPE** et de la **PnPrOx-QM** présentait une baisse de 5°C pour les deux **PnPrOx-AIEgens** par rapport à celle du polymère initial **PnPrOx-N₃** (19,5°C vs 24,5°C) liée à l'augmentation de l'hydrophobie des unités AIE terminales. Les polymères obtenus présentent également une excellente réversibilité du phénomène de transition de phase caractéristique des **POx** puisqu'une faible hystérèse a été mesurée (< 1,5°C). Néanmoins, une légère diminution de la solubilité est observée dans le cas de la **PnPrOx-TPE** au cours des cycles en température, certainement liée à l'agrégation irréversible des

motifs **TPE** dans le milieu aqueux. Le passage d'une solution limpide pour $T < T_{CP}$ à trouble pour $T > T_{CP}$, est corroborée par l'augmentation progressive de la taille des objets en solution, passant de quelques dizaines de nanomètre à 10°C à plusieurs centaines de nanomètres à 30°C (données extraites de la DLS).

Concernant les propriétés d'émission, les **AIEgens-prop** possèdent un comportement typique AIE avec une apparition de la fluorescence causée par l'agrégation à partir de 80% d'eau dans un mélange THF / eau. Leurs longueurs d'onde d'émission sont de 470 nm et 595 nm pour le **TPE-prop** et la **QM-prop**, respectivement. Lorsqu'ils sont couplés à la **PnPrOx**, leur comportement AIE est conservé mais est nettement moins prononcé comparé à lorsqu'ils sont seuls ce qui suggère une restriction des mouvements intramoléculaires (RIM) plus faible en présence de la **PnPrOx**. Comme attendu, leurs propriétés d'émission sont aussi dépendantes de la température. Ainsi, la fluorescence de la **PnPrOx-TPE** et de la **PnPrOx-QM** augmente au voisinage de la LCST avec un maximum d'émission mesuré à 22°C pour la **PnPrOx-TPE** et à 28°C pour la **PnPrOx-QM**. Au-delà de cette température, l'émission présente un comportement classique, c'est-à-dire, l'intensité d'émission diminue linéairement avec la température, en raison de l'augmentation des mouvements moléculaires.

Au cours de ma thèse, les propriétés d'émission de ces **PnPrOx-AIEgens** ont été étudiées seules en solution. Il serait intéressant d'étudier leur comportement en mélange à l'instar des travaux menés par Kim *et al* sur des **POx** fonctionnalisées par des fluorophores conventionnels.¹⁰ A titre d'exemple, la **Figure 147** montre l'évolution de la couleur d'émission en fonction des proportions respectives de chaque **PnPrOx-TPE** et **PnPrOx-QM**. Ainsi, il apparait clairement que la couleur d'émission peut être modulée par la combinaison de la fluorescence des deux **AIEgens**.

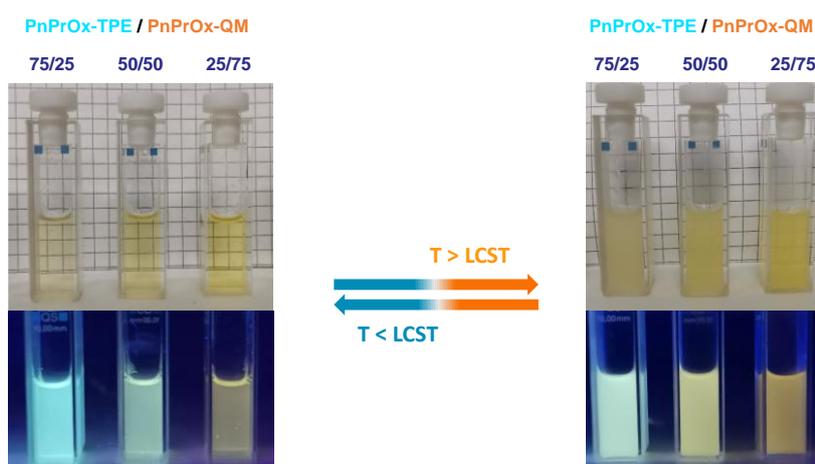


Figure 147. Photos de solutions aqueuses de **PnPrOx-TPE** (de gauche à droite $C = 375 \text{ mg.L}^{-1}$, $C = 250 \text{ mg.L}^{-1}$, $C = 125 \text{ mg.L}^{-1}$) et **PnPrOx-QM** (de gauche à droite $C = 125 \text{ mg.L}^{-1}$, $C = 250 \text{ mg.L}^{-1}$, $C = 375 \text{ mg.L}^{-1}$) en-dessous et au-dessus de la LCST sous la lumière blanche et sous UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Afin d'aller plus loin dans la modulation de ces couleurs et étendre la gamme des couleurs atteignables, d'autres fluorophores devront être synthétisés tels qu'un fluorophore émettant dans le

vert et dans le rouge ($\lambda_{em} = 650-700$ nm) (Figure 148). Afin de préparer ces matériaux, outre une réaction de couplage par chimie click, une autre stratégie pourrait consister à amorcer la polymérisation de la **PnPrOx** par l'**AI Egen**. Dans cette optique, une fonctionnalisation des fluorophores par une chaîne iodoalkyle pourrait être envisagée puisque la polymérisation par ouverture de cycle est compatible avec un amorçage aux halogénures d'alkyles. La fonctionnalisation de la **PnPrOx** est toujours terminale mais serait désormais en α . Quelques exemples de structures possibles sont présentés dans la Figure 148.

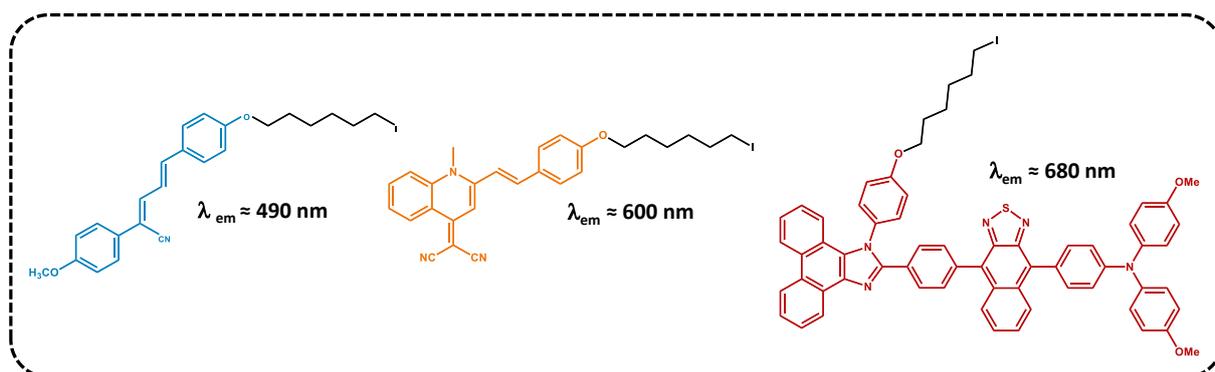


Figure 148. Structures de fluorophores fonctionnalisés par une chaîne iodoalkyle dérivés A) du stilbène¹¹, B) de la quinoline malononitrile et C) comportant un groupement benzothiadiazole¹².

References:

1. K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11974-11975.
2. M. Zhang, X. Jing, S. Zhao, P. Shao, Y. Zhang, S. Yuan, Y. Li, C. Gu, X. Wang, Y. Ye, X. Feng and B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 8768-8772.
3. A. Srivastava and P. Chakrabarti, *Appl. Phys. A*, 2017, **123**, 784.
4. A.-P. Xu, H.-H. Han, J. Lu, P.-P. Yang, Y.-J. Gao, H.-W. An, D. Zhanng, L.-Z. Li, J.-P. Zhang, D. Wang, L. Wang and H. Wang, *Dyes Pigm.*, 2016, **125**, 392-398.
5. Z. Zhao, D. Wang, H. Gao, Z. Yang, H. Cao and W. He, *Dyes Pigm.*, 2019, **164**, 182-187.
6. L. Li, D. Wang, L. Wang, D. Ramella, H. Wang, H. Gao, J. Zhang, Y. Xing, B. Li, Z. Yang, H. Cao and W. He, *Dyes Pigm.*, 2018, **148**, 501-507.
7. A. Leliège, P. Blanchard, T. Rousseau and J. Roncali, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 3098-3101.
8. P. Gautam, R. Misra, E. N. Koukaras, A. Sharma and G. D. Sharma, *Org. Electron.*, 2015, **27**, 72-83.
9. P. Gautam, R. Sharma, R. Misra, M. L. Keshtov, S. A. Kuklin and G. D. Sharma, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 2017-2024.
10. J. H. Kim, Y. Jung, D. Lee and W. D. Jang, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3499-3503.
11. P. An, N.-S. Xu, H.-L. Zhang, X.-P. Cao, Z.-F. Shi and W. Wen, *Chem. Asian J.*, 2015, **10**, 1959-1966.
12. Q. Wan, R. Zhang, Z. Zhuang, Y. Li, Y. Huang, Z. Wang, W. Zhang, J. Hou and B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2002057.

Partie expérimentale

I. Materials

1. Solvents

Dry tetrahydrofuran (THF), dichloromethane (DCM) and diethyl ether (Et₂O) were obtained by using a solvent purification system Puresolve MD5 from Inert. Anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF) (Acros, 99.8%), dichlorobenzene (TCI, 99%), anhydrous acetonitrile (Alfa Aesar, 99.8%) and absolute ethanol (VWR) were used as received.

2. Reagents

Lithium (Aldrich, 98%), Naphthalene (Fluorochem, 99%), dichloro(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)zinc [ZnCl₂(TMEDA)] (Fluorochem, 95%), Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (PdCl₂(PPh₃)₂) (Fluorochem, 98%), 2-bromothiophene (Fluorochem, 98%), 5-bromo-2,2'-bithiophene (Fluorochem, 97%), 2,5-dibromo-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole (TCI, 98%), 2-(tributylstannyl)thiophene (**T-SnBu₃**) (Aldrich, 97%), tris(dibenzylideneacetone)palladium(0)-chloroform adduct (Pd₂(dba)₃ • CHCl₃) (Aldrich), triphenylphosphine (Fluorochem, 99%), *n*-tetrabutylammonium fluoride (Sigma-Aldrich, 1M in THF), 1,1,2,2-tetraphenylethene (**TPE**) (Fluorochem, 95%), bromine (Sigma-Aldrich, 99%), copper iodide (Alfa Aesar, 99.998%), 4-ethynyl-N,N-dimethylaniline (Aldrich, 97%), diisopropylamine (Aldrich, 99.5%), 4-iodoaniline (Alfa Aesar, 98%), 1-bromododecane (ABCR, 99%), trimethylsilylacetylene (Fluorochem, 99%), 4,4'-dibromobenzophenone (Fluorochem, 98%), titanium (IV) chloride (Merck, 97%), zinc dust (Aldrich, 98%), pyridine (Aldrich, 99.8%), tetracyanoethylene (**TCNE**) (Aldrich, 96%), 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (**TCNQ**) (Alfa Aesar, 98%), 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (**F₄-TCNQ**) (Fluorochem, 95%), (2-Bromoethene-1,1,2-triyl)tribenzene (Fluorochem, 98%), 4-hydroxyphenylboronic acid (Fluorochem, 98%), *n*-tetrabutylammonium chloride (Fluorochem, 96%), propargyl bromide (Alfa Aesar, 80% in toluene), quinaldine (Fluorochem, 95%), malononitrile (Aldrich, 98%), iodomethane (Alfa Aesar, 99%), sodium (Aldrich, 99.9%), 4-hydroxybenzaldehyde (TCI, 98%), copper (II) sulfate pentahydrate (Fluorochem, 98%) and sodium L-ascorbate (Fluorochem, 99%) were used as received. Dimethylbis(phenylethynyl)silane,¹ 2-bromo-3,4-ethylenedioxythiophene,² 5-tributylstannyl-2,2'-bithiophene (**BT-SnBu₃**),³ 2-(trimethylstannyl)-3,4-ethylenedioxythiophene (**EDOT-SnMe₃**),⁴ tetrakis(triphenylphosphine)-palladium (0) [Pd(PPh₃)₄],⁵ were prepared according to literature procedures. The poly(2-*n*-proyl-2-

Oxazoline) of 10 kDa functionalize with methyl in α -position and azide ω -position (**PnPrOx-N₃**) was obtained from Pr. R. Hoogenboom.

3. Chromatography

Reactions were monitored by thin-layer chromatography (TLC) using Merck© TLC Silica gel 60 F254 plates. Flash chromatography was carried out using Biotage® Isolera™ Systems (UV-Vis 200 nm – 800 nm detector) over silica cartridges (SNAP Ultra or Sfär HC D).

II. Methods

1. Infrared spectroscopy

IR spectra were carried out on a Perkin Elmer Spectrum 2 FT-IR instrument using the attenuated total reflectance (ATR) measurement mode (diamond crystal). The wavenumber range analyzed was 500-4000 cm^{-1} , and the optical resolution of the instrument was 4 cm^{-1} .

2. Solution NMR spectroscopy

^1H NMR spectra were recorded at 273 K or 298 K on a Bruker Avance III 400 MHz NMR spectrometer using BBFO probe or a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer using Prodigy BBO Z-gradient CryoProbe or a Bruker Avance III 600 MHz NMR spectrometer using Prodigy TCI Z-gradient CryoProbe and calibrated to TMS on the basis of the relative chemical shift of the residual non-deuterated solvent as an internal standard (CD_2Cl_2 : $\delta = 5.32$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, DMSO-d_6 : $\delta = 2.50$ ppm, THF-d_8 : $\delta = 3,58$ ppm).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer using Prodigy BBO Z-gradient CryoProbe or a Bruker Avance III 600 MHz NMR spectrometer using Prodigy TCI Z-gradient CryoProbe and calibrated to TMS on the basis of the relative chemical shift of the residual non-deuterated solvent as an internal standard (CD_2Cl_2 : $\delta = 53.84$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm, DMSO-d_6 : $\delta = 39.52$ ppm, THF-d_8 : $\delta = 67.21$ ppm).

^{19}F NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance III 400 MHz NMR spectrometer using BBFO probe.

2D DOSY NMR (Diffusion Ordered Spectroscopy) spectra were recorded on a Bruker Avance III 600 spectrometer equipped with a Prodigy TCI CryoProbe. Diffusion measurement with double stimulated echo for convection compensation and LED was used. The gradient strengths were calibrated using a sample of D₂O (99.9%) from Sigma-Aldrich. The gradient strength δ ranged between 4 and 5 ms, Diffusion Time Δ was fixed to 0.2 s for each sample. The diffusion coefficients were calculated with the Bruker Topspin 3.6.2 software.

3. *Solid-state MAS NMR spectroscopy*

Solid-state ^{29}Si CP/MAS NMR spectra were recorded on a Varian VNMRS 300 MHz spectrometer at a resonance frequency of 59.60 MHz for ^{29}Si using the cross-polarization (CP), magic-angle spinning (MAS), and a high-power ^1H decoupling. The powder samples were placed in a pencil-type zirconia rotor of 3.2 mm diameter. The spectra were obtained at a spinning rate of 6 kHz (4 ms 90° pulses), a 5 ms CP pulse, and a recycle delay of 20 s. The Si signal of tetramethylsilane (TMS) at 0 ppm was used as the reference of the ^{29}Si chemical shift.

4. *Mass spectrometry*

The MS and HR-MS spectra were performed on a Synapt G2-S (Waters) based on quadrupole Time of Flight (Q-tof) analyser and equipped with an ElectroSpray Ionization (ESI) and recorded in positive mode between 100 and 1500 Da.

The MS (MALDI) spectra was recorded on a Rapiflex (Bruker) with Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI) source and TOF analyzer. The mass spectrum was recorded in positive mode between 500 and 15000 Da in linear mode for polymers and in reflector mode for TPE-adduct. Samples was incorporated in a DCTB/Na matrix.

5. *Size Exclusion Chromatography (SEC)*

Size exclusion chromatograms were recorded using a double detection (GPC Varian 390-LC viscometer detector and Varian 390-LC refractive index detector from Agilent Technologies on a PL-GPC 50 Plus system equipped with a Varian model 410 autosampler. The analyses were performed in tetrahydrofuran (THF with 250 ppm of BHT) at a flow rate of 1.0 ml/min at 30 °C. An Agilent PLgel 5 μm guard column and two columns 5 μm PLgel Mixed D were used. Data acquisition and calculations were performed using Cirrus Multi GPC/SEC software and the standard calibration was made with polystyrene (PS).

6. *UV-Visible absorption spectroscopy*

The UV-Visible absorption spectra were recorded on a JASCO V-650 spectrophotometer in 10 mm quartz cells (Hellma). The molar extinction coefficients (ϵ) were determined by the plot of absorbance vs. concentration by preparing solutions at different concentrations in THF. The concentration range was chosen to remain in the linear range of the Beer–Lambert relationship (A ca. 0.2–0.8).

$$A = \epsilon \times l \times C$$

A: Absorbance

ϵ : Molar extinction coefficient

l: path length

C: concentration

The onset wavelength of the absorption spectra was determined by the intersection of the straight line fitted to the right hand side of the maximum with the baseline of the absorption.

The UV-Visible absorption spectra for cloud point temperature (T_{cp}) measurement of polymers was recorded on Perkin-Elmer Lambda 35 UV/visible with pelletier PTP1+1 system in 10 mm quartz cells (Hellma), the wavelength of 400 nm and 580 nm was used for PnPrOx- N_3 and PnPrOx-AIEgens samples respectively, $C = 1$ g/L.

7. Photoluminescence spectroscopy

The emission spectra were recorded on a fluorescence spectrophotometer (FS920, Edinburgh Instrument), equipped with a calibrated photomultiplier in a Peltier (air cooled) housing (R928P, Hamamatsu), with a 450 W continuous xenon arc lamp as the excitation source for steady-state photoluminescence measurement using a 10 mm quartz cell (Hellma) with excitation path length. Emission and excitation spectra were corrected for the wavelength response of the system and the intensity of the lamp profile over the excitation range, respectively, using correction factors supplied by the manufacturer. The quantum yields of the samples were determined using an integrating sphere (150 mm diameter) of Edinburgh Instruments.

The emission spectra in solution of thermosensitive polymers (**PnPrOx-AIEgens**) were also performed on a Fluorolog-3 spectrophotometer (Horiba Jobin Yvon). Solid-state emission spectra were recorded using the front-face configuration. The emission slits were adjusted so that the maximum PL intensity was within the range of linear response of the detector and were kept the same between samples if direct comparison between the emission intensity was required. The values and errors reported are the mean and standard deviation of three repeat measurements. Emission spectra were corrected for the wavelength response of the system and the intensity of the lamp profile over the excitation range, respectively, using correction factors supplied by the manufacturer. Measurements were performed in the Department of Materials Science and Metallurgy in the University of Cambridge by Dr. Bethan Charles.

The emission spectra in powder and in solution for **TPE-TCNE**, **TPE-TCNQ** and **TPE-F₄-TCNQ** adducts were performed in the Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon (Y. Bretonière) and recorded on a fluorescence spectrofluorimeter (Fluorolog-3, Horiba-Jobin Yvon) equipped with R2658 photomultiplier tube (Hamamatsu, water cooling) or Synapse InGaAs/Symphony II (Horiba, nitrogen cooling) as detectors. The steady-state luminescence was excited by non-polarized light from a 450 W xenon CW lamp.

8. Electrochemical studies

For **DPBs**, all electrochemical experiments were performed under an argon atmosphere, using a Pt disk electrode (diameter 1 mm), the counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was a silver wire in a 0.1 M AgNO₃ solution in CH₃CN. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple served as the internal standard. The three electrodes cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHEM Software. Activated Al₂O₃ was added to the electrolytic solution to remove excess moisture. All potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at - .405 V vs. the Fc/Fc⁺ system. Measurements were performed by Dr. Joëlle Rault-Berthelot of the Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR).

For **TPE-adducts**, CVs were carried out on a 10⁻³ M solution of sample in CH₂Cl₂/[NBu₄][PF₆] 0.1 M. CVs were recorded on a Biologic SP-50 instrument at 0.1 V s⁻¹ on a platinum disk electrode. Potentials were measured versus a KCl saturated calomel electrode (SCE). Measurements were performed in the Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) by Antoine Vacher.

9. X-ray diffraction data

X-ray diffraction data of the structures of **Sil-EDOT**, **T-DPB** and **BT-DPB** have been measured on a Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur four circle diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) equipped with a Sapphire2 detector at 175 K. The crystal of structure of **Sil-EDOT** showed disorder in the dioxane group for two carbon atoms. The refined relative occupancies were 0.717/0.283. In this structure, geometrical and atomic displacement restraints were used to keep the disordered parts chemically reasonable.

Crystal evaluation and data collection for **QM-prop** were performed on a Bruker Venture diffractometer with a Cu-K α microsource and equipped with a Photon-II detector. The APEX3 program was used for data collection and SAINT, XPREP and SADABS for the integration of the data using default parameters, for the empirical absorption correction using spherical harmonics employing symmetry-equivalent and redundant data, and the correction for Lorentz and polarization effects (Bruker (2016). APEX3, SAINT, XPREP and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.). The data appeared to be weak because of the small size of the crystal and for this reason data were collected to only 1.0 \AA . The crystal structure was solved using the ab-initio iterative charge flipping method with parameters described elsewhere⁶ using the Superflip⁷ program using locally normalized structure factor amplitudes. The resulting electron density map was easily interpretable and symmetry elements according

to the P21/c space group were identified after which the density map was averaged according to these symmetry elements. The structure was refined using full-matrix least-squares procedures as implemented in CRYSTALS⁸ on all independent reflections with $I > 2\sigma(I)$. In order to obtain chemically reasonable atomic displacement parameters, a set of restraints was used during the refinements. The H atoms were all located in a difference map, but repositioned geometrically. They were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93-0.98 Å) and Uiso(H) (in the range 1.2-1.5 times Ueq of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints.⁹

10. Dynamic Light Scattering (DLS)

The size of polymers was estimated with a mono-angle Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) with laser source He-Ne (helium-neon) with controlled temperature, a wavelength of 633 nm, a power of 35 mW and a detector placed at 173°.

Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed using an ALV/CGS-8FS/N069 apparatus (from ALV) equipped with an ALV/LSE-5004 multiple τ digital correlator with an initial sampling time of 125 ns (from ALV) and a 35-mW red helium-neon linearly polarized laser operating at a wavelength of 632.8 nm (from JDSU). Analysis was recorded in 10 mm x 10 mm PMMA cell. The data were collected at different temperatures from 15 °C to 30 °C.

11. Electronic Resonance Paramagnetic (EPR)

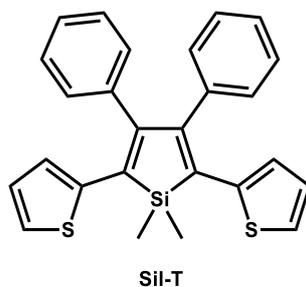
EPR spectrum was performed on a Bruker Elexsys E500 CW continuous wave, X band (9,8 GHz) spectrometer equipped with ER4122 SHQ cavity at room temperature. Sample was diluted in THF and introduced in a quartz tube. The window was 10mT (100G) centered around $g = 2$ with 2 G of amplitude modulation, 100 kHz of frequency modulation, 10 dB of microwave power and 70 of gain.

III. Experimental section

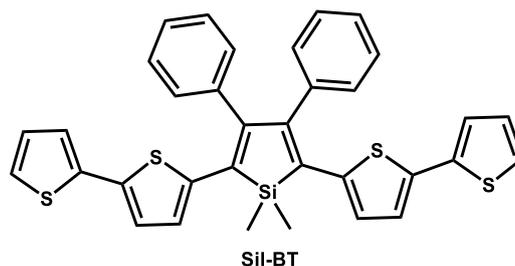
General procedure for the synthesis of thienyl-based silole derivatives by the method described by Tamao.¹⁰ Naphthalene (590 mg, 4.60 mmol, 4 eq) was introduced in a Schlenk tube under argon atmosphere and dissolved in anhydrous THF (20 mL). Lithium (32 mg, 4.60 mmol, 4 eq) washed with hexane and finely chopped was added and the mixture was stirred during 4h (solution 1). Solution 1 starts to become green after 20 min due to the formation of lithium naphthalenide. Dimethylbis(phenylethynyl)silane (300 mg, 1.15 mmol, 1 eq) was dissolved in anhydrous THF (10 mg) (solution 2). Solution 2 was then added into the solution 1 and the mixture was stirred during 15 min. The mixture was then placed at 0°C to

add dichloro(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)zinc [ZnCl₂(TMEDA)] (1.16 g, 4.6 mmol, 4 eq). The resulting fine suspension was stirred during 1h at room temperature. PdCl₂(PPh₃)₂ (84 mg, 0.12 mmol, 10 mol%) and 2-bromothiényl derivative (2.3 mmol, 2 eq) were added and the mixture was then stirred and heated at reflux during 16h. the reaction was cooled to room temperature and quenched with 1M hydrochloric acid. The mixture was poured into water and extracted with ether. The combined extracts were washed with brine, dried over MgSO₄. After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure. The excess of naphthalene was removed by sublimation. The residue was purified by flash chromatography on silica gel using cyclohexane / dichloromethane as eluent (100/0 – 80/20).

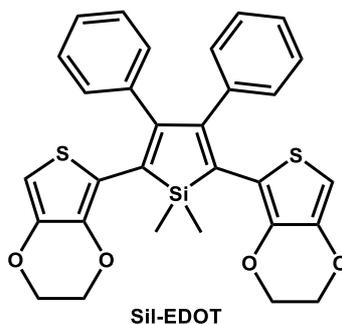
General procedure for the preparation of thienyl and EDOT-based silole derivatives by Stille cross-coupling. 2,5-dibromo-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole (200 mg, 0.5 mmol, 1eq), tris(dibenzylideneacetone)palladium (0)-chloroform adduct (24.8 mg, 25 mmol, 5 mol%), triphenylphosphine (12.5 mg, 50 mmol, 10 mol%) were dissolved in anhydrous THF into a two-neck round-bottom flask under argon atmosphere. The stannyl derivative was added into the solution. The mixture was then stirred and heated under reflux for 15 h. The mixture was concentrated and purified by flash chromatography using cyclohexane / DCM as eluent (100/0 – 90/10).



Sil-T: yellow powder. Yield: 106 mg (0.25 mmol, 50%). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.22-7.17 (m, 6H), 7.04-7.00 (m, 6H), 6.92-6.87 (m, 4H), 0.69 (s, 6H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, δ): 153.0, 143.2, 139.8, 132.2, 130.1, 129.0, 127.6, 127.5, 126.7, 126.2, -1.8 (Si-CH₃) ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99.5 MHz, CD₂Cl₂, δ): 9.5 ppm. HR-MS (ASAP⁺) *m/z* calc. for C₂₆H₂₃S₂Si⁺ [Sil-T + H]⁺ 427.1010; found, 427.1014.

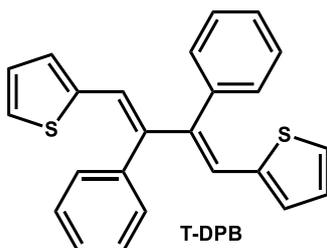


Sil-BT: red powder. Yield: 128 mg (0.22 mmol, 44%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.26-7.20 (m, 6H), 7.17-7.16 (m, 2H), 7.06-7.03 (m, 4H), 6.97 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H), 6.95-6.91 (m, 4H), 6.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H), 0.62 (s, 6H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 153.9, 142.6, 139.4, 138.0, 137.4, 132.4, 130.0, 129.1, 128.6, 128.3, 127.9, 127.9, 124.8, 123.8, 123.5, -1.6 (Si- CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.5 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 10.8 ppm. HR-MS (ASAP⁺) m/z calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{Si}^+$ [Sil-BT + H]⁺ 591.0765; found, 591.0766.

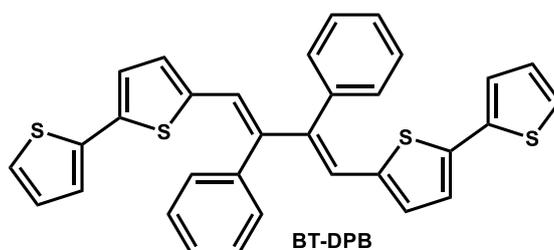


Sil-EDOT: orange-yellow powder. Yield: 108 mg (0.2 mmol, 40%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.16-7.12 (m, 6H), 6.97-6.95 (m, 4H), 5.98 (s, 2H), 4.22-4.18 (m, 8H, CH_2), 0.62 (s, 6H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 150.9, 141.3, 140.3, 140.0, 130.8, 129.6, 128.7, 127.5, 119.9, 100.1, 65.1, 64.0, -3.3 (Si- CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.5 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 10.8 ppm. HR-MS (ASAP⁺) m/z calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}^+$ [Sil-EDOT + H]⁺ 542.1042; found, 542.1050.

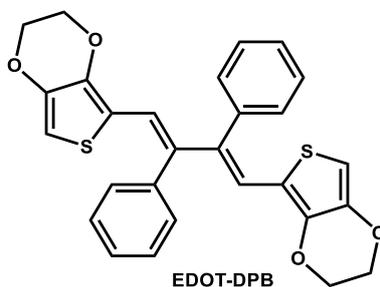
General procedure for the preparation of DPB derivatives. Silole (0.55 mmol) was dissolved in THF (20 mL) into a two-neck round-bottom flask. A solution of *n*-tetrabutylammonium fluoride (5.5 mL, 1M in THF, 5.5 mmol, 10 eq.) was added. Then, the mixture was stirred and heated under reflux for 4 h. After cooling at room temperature, the mixture was quenched with water (100 mL). The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 50 mL). Then, the combined organic phases were dried with MgSO_4 and evaporated under vacuum. The residue was recrystallized from CH_2Cl_2 / *n*-hexane mixture.



T-DPB: pale yellow crystals. Yield: 178 mg (0.48 mmol, 87%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 7.59 – 7.50 (m, 6H), 7.39 – 7.33 (m, 4H), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ Hz), 6.77 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$, 3.7 Hz), 6.62 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, 1 Hz), 6.36 (s, 2H, =CH) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3 , δ): 142.8, 141.6, 138.5, 130.7, 129.7, 129.2, 128.3, 127.0, 126.2, 125.0 ppm. HR-MS (ASAP⁺) m/z : calc for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{S}_2^+$ [T-DPB+ H]⁺ 370.0850; found, 370.0853; UV-Vis (THF) λ_{max} (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 346 (27 700), 362 (38 800), 382 (29 500) nm.



BT-DPB: orange crystals. Yield: 209 mg (0.39 mmol, 71%). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7.60-7.52 (m, 6H), 7.38-7.33 (m, 4H), 7.11 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2$, 2.2 Hz), 6.93-6.89 (m, 4H), 6.86 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ Hz), 6.54 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ Hz), 6.29 (s, 2H, =CH) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ): 142.9, 140.8, 138.5, 138.2, 137.7, 130.7, 130.6, 129.8, 128.5, 127.9, 125.1, 124.4, 123.5, 123.1 ppm. HR-MS (ASAP⁺) m/z : calc for $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{S}_4^+$ [BT-DPB + H]⁺, 534.0604; found, 534.0599. UV-Vis (THF) λ_{max} (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 408 (39 700), 434 (53 400), 460 (39 100) nm.

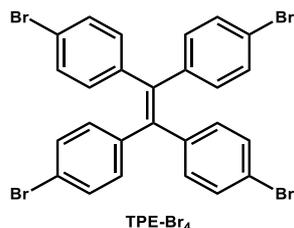


EDOT-DPB: orange powder. Yield: 161 mg (0.33 mmol, 60%). ^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6 , δ): 7.57-7.48 (m, 6H), 7.27 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz), 6.29 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 4.05 (q, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, DMSO-d_6 , δ): 140.8, 140.2, 140.1, 138.0, 130.3, 129.5, 128.4, 118.8, 115.3, 101.4, 64.6, 64.2 ppm. HR-MS (ASAP⁺) m/z : calc. for

$C_{28}H_{23}O_4S_2^+$ [EDOT-DPB + H]⁺ 486.0960; found, 486.0967. UV-Vis (THF) λ (ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 365 (36 100), 383 (56 700), 405 (49 500) nm.

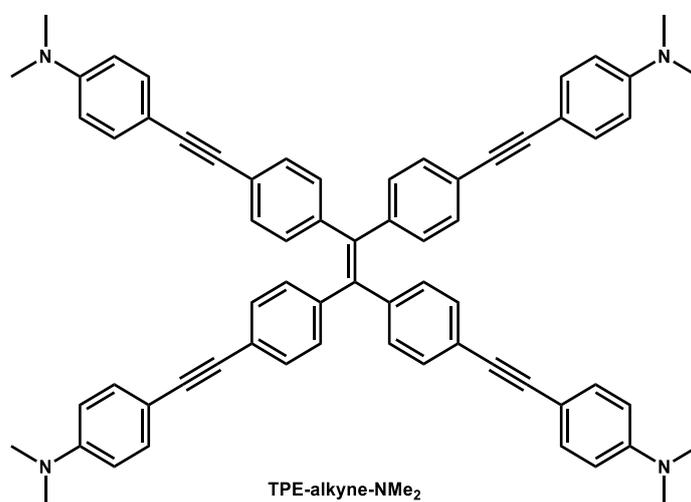
Table 1. Crystal and refinement data for **Sil-EDOT**, **T-DPB** and **BT-DPB**.

	T-DPB	BT-DPB	Sil-EDOT
formula	C ₂₄ H ₁₈ S ₂	C ₃₂ H ₂₂ S ₄	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ S ₂ Si
moiety	C ₂₄ H ₁₈ S ₂	C ₃₂ H ₂₂ S ₄	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ S ₂ Si
T (K)	173	173	175
spacegroup	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pnma</i>
crystal system	triclinic	monoclinic	orthorhombic
a (Å)	8.974979(18)	8.343981(17)	9.7622(5)
b (Å)	9.87642(2)	5.578950(13)	22.7394(10)
c (Å)	11.38296(2)	27.61589(3)	11.8095(6)
α (°)	100.050(3)	90	90
β (°)	98.367(3)	98.345(3)	90
γ (°)	104.414(3)	90	90
V (Å³)	943.16(2)	1271.928(12)	2621.5(2)
Z	2	2	4
ρ (gcm⁻³)	1.305	1.396	1.385
M_r (gmol⁻¹)	370.50	534.74	546.69
μ (mm⁻¹)	0.287	0.395	0.318
R_{int}	0.021	0.026	0.0430
θ_{max} (°)	28.881	27.715	29.213
resolution (Å)	0.74	0.76	0.80
N_{tot} (measured)	12007	12735	9934
N_{ref} (unique)	4344	2569	3126
N_{ref} (I>2σ(I))	3645	2160	2140
N_{ref} (least-squares)	4343	2568	2140
N_{par}	235	163	193
<σ(I)/I>	0.0299	0.033	0.0692
R₁ (I>2σ(I))	0.0361	0.0378	0.0519
wR₂ (I>2σ(I))	0.0853	0.0764	0.0432
R₁ (all)	0.0472	0.0510	0.0519
wR₂ (all)	0.0931	0.0931	0.1269
GOF	0.9956	1.1203	1.3414
Δρ (eÅ⁻³)	-0.44/0.43	-0.48/0.47	-0.94/0.33
crystal size (mm³)	0.05x0.10x0.15	0.03x0.08x0.25	0.02x0.07x0.15



1,1,2,2-tetrakis(4-bromophenyl)ethane (TPE-Br₄). TPE-Br₄ was synthesized according to the literature.¹¹ TPE (2.16 g, 6.05 mmol) were placed into a Schlenk tube with a magnetic stirred under argon. Bromine (3.1 mL, 60.5 mmol, 10 eq) were then added and the mixture was stirred during four days at room temperature. The mixture was then diluted with toluene (20 mL) and heated at 70°C until complete dissolution. The organic layer was washed with saturated aqueous sodium thiosulfate (3 x 10 mL), water (2 x 10 mL), dried with MgSO₄ and then, filtered. Solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: *n*-hexane/CH₂Cl₂, 20:1) yielding to TPE-Br₄ as a yellow solid.

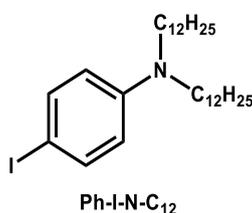
Yield : 2.08 g (3.39 mmol, 56%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.26 (d, 8H, 3JH-H = 8.5 Hz), 6.84 (d, 8H, 3JH-H = 8.5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 141.6; 139.8; 132.9; 131.5; 121.4 ppm.



Synthesis of TPE-alkyne-NMe₂. TPE-Br₄ (200 mg, 0.31 mmol) was introduced into a 100 mL two neck round-bottom flask under argon atmosphere and anhydrous THF (10 mL) was added. Copper (I) iodide (3 mg, 12.0 μmol, 4 mol%), bis(triphenylphosphine)palladium (II) chloride (9 mg, 12.0 μmol, 4 mol%) and triphenylphosphine (2 mg, 6.0 μmol, 2 mol%) were then added (solution 1). In parallel, 4-ethynyl-N,N-dimethylaniline (269 mg, 1.85 mmol, 6 eq.) was introduced into a Schlenk tube under argon atmosphere with 5 mL of anhydrous THF and

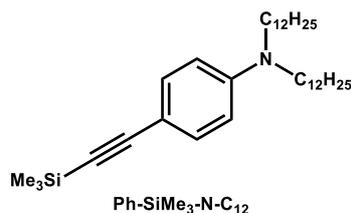
8 mL of diisopropylamine (solution 2). Once prepared, solution 2 was added dropwise to solution 1. The mixture was then heated to 65°C overnight and stopped when judged to be complete. After cooling at room temperature, the precipitate was filtrated, washed with THF (20 mL) and ethanol (80 mL) and then, dried under vacuum. **TPE-alkyne-NMe₂** was isolated as a yellow powder.

Yield: 32% (89 mg, 0.098 mmol). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2202 (νC≡C). ¹H NMR (500 MHz, THF-d₈, δ): 7.29 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.22 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.01 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 6.67 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 2.96 (s, 24H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, δ): 151.4, 143.6, 142.0, 133.4, 132.5, 131.6, 124.1, 112.7, 111.1, 92.4, 88.1, 40,32. MS (Maldi, DCTB): m/z [M]⁺ calc for [C₆₆H₅₇N₄]⁺: 905,46; found: 905,43.



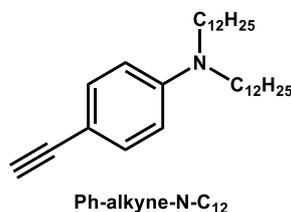
Synthesis of N,N-didodecyl-4-iodoaniline (Ph-I-N-C₁₂). 4-Iodoaniline (4.38 g, 20 mmol) and potassium carbonate (7.68 g, 60 mmol, 3 eq) were introduced into a 100 mL two neck round bottom flask under argon atmosphere. Anhydrous DMF (40 mL) was added followed by 1-bromododecane (12 mL, 50 mmol, 2.5 eq). The mixture was then heated at 120°C during 24h. After cooling at room temperature, the reaction was quenched with water (40 mL). The aqueous layer was extracted with CHCl₃ (2 x 20 mL). The organic layers were combined together, washed with water (4 x 100 mL) and then, dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude oil was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. N,N-didodecyl-4-iodoaniline was isolated as a colorless oil.

Yield: 3.48 g (6.27 mmol, 31%). Data were identical to those described in the literature.¹² ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.40 (d, 2H, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 6.40 (d, 2H, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 3.21 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 1.59-1.49 (m, 4H), 1.35-1.22 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz) ppm. MS (ESI): m/z [M + H]⁺ calc. for [C₃₀H₅₅IN]⁺: 556.34; found: 556.34.



Synthesis of N,N-didodecyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)aniline (Ph-SiMe₃-N-C₁₂). N,N-didodecyl-4-iodoaniline (7.9 g, 14.0 mmol) was introduced into a 100 mL two neck round-bottom flask under argon atmosphere with anhydrous THF (50 mL) (solution 1). Copper (I) iodide (108 mg, 0.57 mmol, 4 mol%), bis(triphenylphosphine)palladium (II) chloride (400 mg, 0.57 mmol, 4 mol%) and triphenylphosphine (75 mg, 0.29 mmol, 2 mol%) were then added. In parallel, trimethylsilylacetylene (3.02 mL, 21.0 mmol, 1.5 eq) was introduced into a Schlenk tube under argon atmosphere and then, diluted with 10 mL of anhydrous THF and 30 mL of diisopropylamine (solution 2). Next, solution 2 was added dropwise to solution 1. The mixture was then heated to 65°C overnight. The solvent was removed under reduced pressure. The crude mixture was first filtrated on silica gel before being purified by column chromatography on silica gel using gradient elution (100% cyclohexane → 90% cyclohexane / 10% dichloromethane). **Ph-SiMe₃-N-C₁₂** was isolated as a yellow oil.

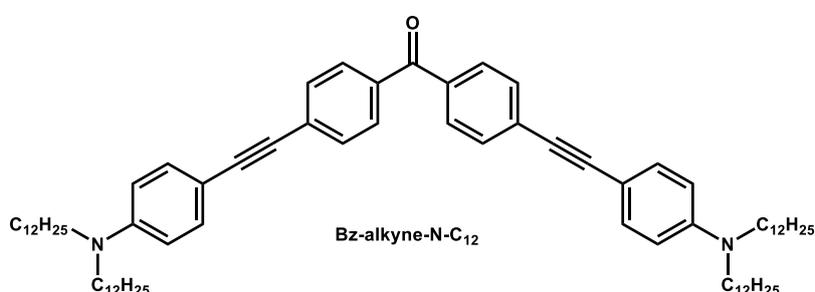
Yield: 5.45 g (0.010 mmol, 74%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2148 (νC≡C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.29 (d, 2H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 6.50 (d, 2H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 3.25 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 1.61-1.50 (m, 4H), 1.36-1.23 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, ³J_{H-H} = 7.0 Hz), 0.23 (s, 9H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 148.1, 133.4, 111.1, 108.6, 107.0, 105.1, 90.9, 51.1, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 27.3, 27.3, 22.9, 14.3, 0.4 ppm. ²⁹Si{¹H} NMR (99.5 MHz, CDCl₃, δ): -18.8 ppm. MS (ESI): m/z [M + H]⁺ calc for [C₃₅H₆₄NSi]⁺: 526.48; found: 526.48.



Synthesis of N,N-didodecyl-4-ethynylaniline (Ph-alkyne-N-C₁₂). N,N-didodecyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)aniline (5.60 g, 11.0 mmol) and potassium carbonate (4.56 g, 33.0 mmol, 3eq) were introduced into a 250 mL round-bottom flask. A mixture of methanol (50 mL) and dichloromethane (50 mL) were added as solvents. The mixture was stirred at room temperature during 3h and followed by TLC using 90% *n*-hexane / 10% dichloromethane as eluent. When judged complete, the reaction was quenched with water (40 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (20 mL). The organic layer was washed with water

(40 mL), was dried over MgSO_4 and concentrated under vacuum. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel using gradient elution (100% cyclohexane to 94% cyclohexane / 6% dichloromethane). *N,N*-didodecyl-4-ethynylaniline was isolated as a yellow oil.

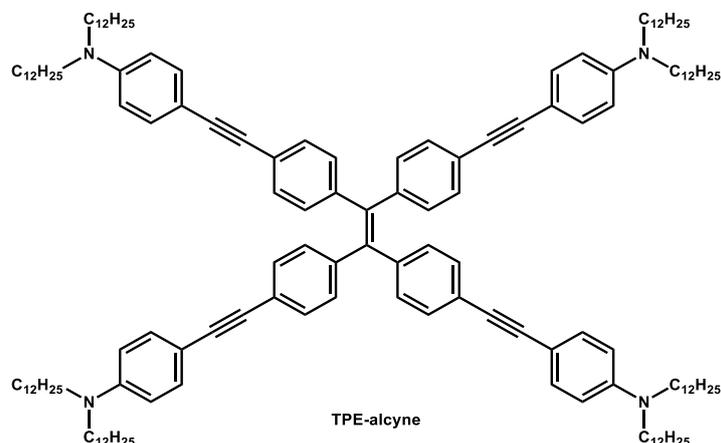
Yield: 2.9 g (6.0 mmol, 60%). FTIR-ATR (cm^{-1}): 3309 ($\nu\text{C-H}$), 2101 ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.33 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 6.53 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 3.25 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 2.95 (s, 1H, CCH), 1.63-1.51 (m, 4H), 1.37-1.20 (m, 36H), 0.88 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ): 148.3, 133.5, 111.1, 107.4, 105.1, 85.2, 74.5, 51.1, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 27.3, 22.9, 14.3 ppm. MS (ESI): m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ calc for $[\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}]^+$: 454.44; found: 454.44.



Synthesis of Bz-alkyne-N-C₁₂. 4,4'-dibromobenzophenone (0.90 g, 2.66 mmol) was introduced into a 100 mL two neck round-bottom flask under argon atmosphere with 30 mL of anhydrous THF. Copper (I) iodide (20 mg, 0.11 mmol, 4 mol%), bis(triphenylphosphine)palladium (II) chloride (77 mg, 0.11 mmol, 4 mol%) and triphenylphosphine (13 mg, 0.05 mmol, 2 mol%) were then added (solution 1). In parallel, *N,N*-didodecyl-4-ethynylaniline (2.90 g, 6.38 mmol, 2.4 eq) was introduced into a Schlenk tube under argon atmosphere with 10 mL of anhydrous THF and 20 mL of diisopropylamine (solution 2). Once prepared, solution 2 was transferred into solution 1 through cannula. The mixture was then heated to 65 °C overnight. Once judged complete, the solvent was removed under reduced pressure. The crude mixture was first filtrated on a silica gel column chromatography before being purified by column chromatography on silica gel using gradient elution (100% cyclohexane to 70% cyclohexane / 30% dichloromethane). The fraction corresponding to the product was concentrated, then diluted with 5 mL of dichloromethane and acetone (50 mL) was added. The solution was cooled. The resulting precipitate was filtered leading to **Bz-alkyne-N-C₁₂** as a yellow-orange powder.

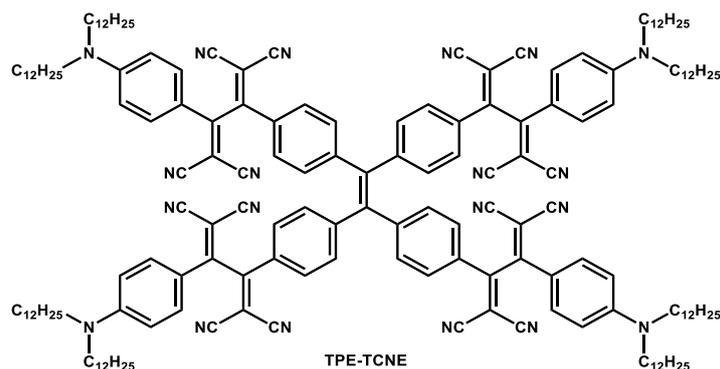
Yield 73% (2.10 g, 1.93 mmol). FTIR-ATR (cm^{-1}): 2202 ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$), 1651 ($\nu\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.75 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.58 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.37 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz), 6.60 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz), 3.29 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 1.63-1.55 (m, 8H), 1.37-1.21 (m,

72H), 0.88 (t, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 195.3, 148.9, 136.3, 133.5, 131.2, 130.5, 129.2, 111.6, 108.0, 95.2, 87.2, 51.4, 32.5, 30.2, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 27.6, 27.6, 23.2, 14.4 ppm. MS (Maldi, DCTB): m/z [M] $^{+\bullet}$ calc for $[\text{C}_{77}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}]^{+\bullet}$: 1084.9; found: 1084.9.



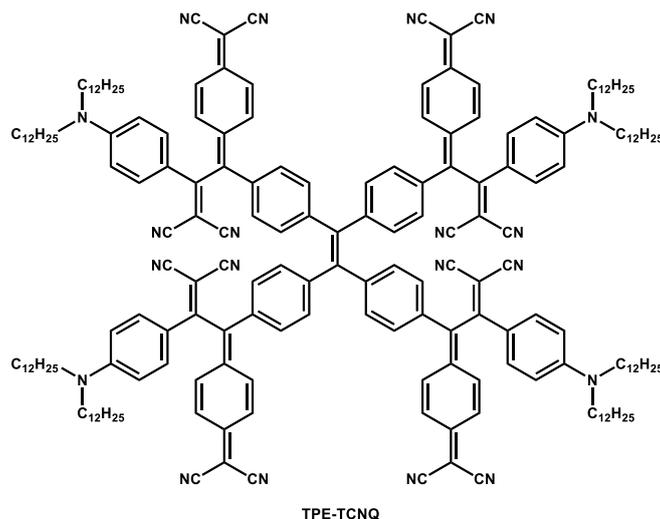
Synthesis of TPE-alkyne. Bz-alkyne-N-C₁₂ (600 mg, 0.55 mmol) and zinc dust (111 mg, 1.70 mmol, 3 eq) were dissolved in anhydrous THF (30 mL) into a 100 mL three neck round bottom flask under argon atmosphere. Titanium (IV) chloride (120 μL , 1.11 mmol, 2 eq) was added dropwise at -78 °C. After return at room temperature, pyridine (20 μL , 0.44 mmol, 0.4 eq / TiCl_4) was added and the solution was stirred during 30 minutes at room temperature. The mixture was then heated at 65 °C overnight. The progress of the reaction was followed by TLC using *n*-hexane 96% / 4% dichloromethane as eluent. When judged complete, the mixture was cooled at room temperature and then, quenched with of a 10% aqueous solution of K_2CO_3 (60 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (5 x 50 mL). The organic layer was then dried over anhydrous MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography using isocratic elution (90% *n*-hexane / 9% dichloromethane / 1% triethylamine). The product was isolated as an orange oil.

Yield: 312 mg (0.15 mmol, 53%). FTIR-ATR (cm^{-1}): 2208 ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ): 7.33 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 7.25 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 6.98 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 6.55 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 3.25 (t, 16H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 1.62-1.54 (m, 16H), 1.36-1.22 (m, 160H), 1.36-1.22 (t, 24H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3 , δ): 148.0, 142.6, 140.8, 133.0, 131.6, 130.9, 122.7, 111.3, 108.9, 91.6, 87.3, 51.1, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 27.4, 27.3, 22.9, 14.3 ppm. MS (Maldi, DCTB) m/z : [M] $^{+\bullet}$ calc for $[\text{C}_{154}\text{H}_{232}\text{N}_4]^{+\bullet}$: 2137.83; found: 2137.77. UV-Vis (THF) : λ (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 359 (143 400), 294 (82 400) nm.



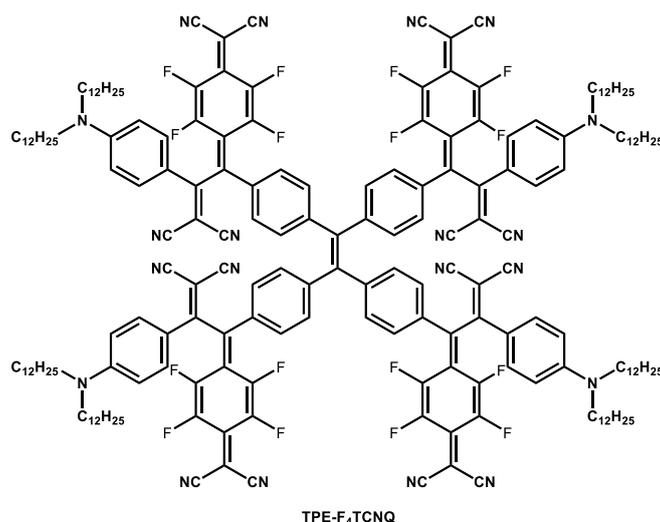
Synthesis of TPE-TCNE. TPE-alkyne-NC₁₂ (74 mg, 35.0 μmol) was introduced into a Schlenk tube under argon atmosphere. 10 mL of anhydrous dichloromethane as well as tetracyanoethylene (TCNE, 27 mg, 0.21 mmol, 6 eq) were added. The solution was stirred at room temperature during 1h. The progress of the reaction was followed by TLC using *n*-hexane/CH₂Cl₂ (90/10 v/v) as eluent. When judged complete, the solvent was removed under vacuum. The product was then purified by column chromatography on silica gel using a gradient elution (90% *n*-hexane / 10% dichloromethane to 80% *n*-hexane / 20% dichloromethane). **TPE-TCNE** was isolated as a dark red “filmogen” solid.

Yield: 65 mg (24 μmol, 70%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2213 (νC≡N). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 7.76 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 7.54 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.14 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 6.70 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 3.40 (t, 16H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 1.64 (q, 16H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz), 1.38 – 1.22 (m, 160H), 0.88 (t, 24H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz). ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 168.8, 162.0, 153.5, 146.6, 142.8, 133.1, 132.3, 132.0, 129.9, 117.6, 114.9, 114.1, 112.6, 112.2, 111.3, 87.7, 51.7, 32.1, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 27.5, 27.2, 22.8, 14.3 ppm. MS (Maldi, DCTB) m/z: [M]^{•+} calc for [C₁₇₈H₂₃₂N₂₀]^{•+}: 2649,88; found: 2649.79. UV-Vis (THF) : λ (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 469 (113 400), 307 (45 600) nm.



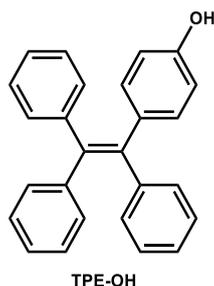
Synthesis of TPE-TCNQ. TPE-alkyne-NC₁₂ (100 mg, 47.0 μmol, 1 eq) was introduced into a schlenk tube under argon atmosphere with dichlorobenzene (10 mL). 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ, 57.6 mg, 0.28 mmol, 6 eq) was added. The solution was stirred at 100°C during 1h. The progress of the reaction was followed by TLC using *n*-hexane/CH₂Cl₂ (90/10 v/v) as eluent. The solvent was removed under vacuum. The product was purified by column chromatography on silica gel was performed to purify the product with a gradient elution (90% *n*-hexane / 10% dichloromethane to 80% *n*-hexane / 20% dichloromethane). TPE-TCNQ was isolated as a dark “filmogen” solid.

Yield: 66 mg (22.0 μmol, 47%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2201 (νC≡N). ¹H NMR (600 MHz, 273K, CD₂Cl₂, δ): 7.46 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz), 7.43 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.28 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 7.20 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 7.04 (d, 12H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 6.93 – 6.81 (m, 4H), 6.71 (d, 8H, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 3.38 (t, 16H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 1.65 – 1.60 (m, 16H), 1.38 – 1.18 (m, 160H), 0.88 (t, 24H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz) ppm. ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, 273K, CD₂Cl₂, δ): 172.5, 154.1, 152.2, 152.1, 146.3, 142.7, 136.4, 135.7, 135.1, 132.3, 131.0, 129.8, 124.7, 124.0, 115.94, 115.9, 113.6, 112.9, 112.5, 88.8, 51.7, 32.3, 30.0, 30.0, 30.0, 29.8, 27.6, 27.2, 23.1, 14.4 ppm. MS (Maldi, DCTB) m/z: [M+H]⁺ calc for [C₂₀₂H₂₄₉N₂₀]⁺: 2955.01; found: 2954.92. UV-Vis (THF) λ (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 688 (155 000), 468 (78 500), 337 (113 900) nm.



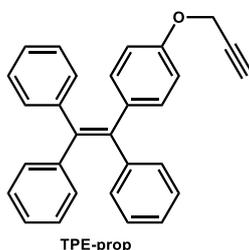
Synthesis of TPE-F₄-TCNQ. TPE-alkyne-NC₁₂ (100 mg, 47.0 μmol) was introduced into a Schlenk tube under argon atmosphere with dichlorobenzene (10 mL). 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ, 77.9 mg, 0.28 mmol, 6 eq) was added. The solution was stirred at 100°C during 1h. The progress of the reaction was followed by TLC using 20% n-hexane / 80% dichloromethane as eluent. The solvent was removed under vacuum. The product was purified by column chromatography on silica gel with a gradient elution (20% n-hexane / 80% dichloromethane to 100% dichloromethane). **TPE-F₄TCNQ** was isolated as a dark “filmogen” solid.

Yield: 55 mg (22.0 μmol, 36%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2196 (νC≡N). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.51 – 7.29 (m, 16H), 7.15 – 6.99 (m, 8H), 6.90 (d, 8H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 3.74 – 3.50 (m, 16H), 1.83 – 1.70 (m, 16H), 1.46 – 1.35 (m, 32H), 1.35 – 1.19 (m, 112H) 0.88 (t, 24H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃, δ): 171.9, 156.5, 146.5, 146.1, 145.5, 143.5, 142.8, 140.5, 138.8, 138.5, 134.4, 133.7, 132.0, 130.1, 117.4, 116.3, 113.3, 113.0, 112.1, 107.3, 89.3, 53.4, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 28.5, 27.1, 22.8, 14.3 ppm. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃, δ): -134.3, -143.2 ppm. MS (Maldi, DCTB) m/z: [M]^{•+} calc for [C₂₀₂H₂₃₂F₁₆N₂₀]^{•+}: 3241.85; found: 3241.8. UV-Vis (THF) λ (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 849 (163 400), 497 (73 600), 348 (97 500) nm.



Synthesis of 1-(4-hydroxyphenyl)-1,2,2-triphenylethene (TPE-OH). (2-Bromoethene-1,1,2-triyl)tribenzene (2 g, 6 mmol), 4-hydroxyphenylboronic acid (994 mg, 7.20 mmol, 1.2 eq), *n*-tetrabutylammonium bromide (49 mg, 0.36 mmol, 6 mol%), tetrakis(triphenylphosphine)-palladium (0) (416 mg, 0.36 mmol, 6 mol%) and anhydrous THF (40 mL) were placed into a three neck round bottom flask under Argon atmosphere. 2 mL of an aqueous deoxygenated solution of potassium carbonate (60 mg, 0.43 mmol, 1.2 eq) was added. The solution mixture was stirred and heated for 16h. The progress of the reaction was followed by TLC using *n*-hexane / dichloromethane (1/1, v/v) as eluent. After cooling at room temperature, the mixture was extracted with dichloromethane / water. The organic layer was dried with MgSO₄ and concentrated under reduced pressure to be purified by column chromatography on silica gel by gradient elution using cyclohexane / dichloromethane 90% / 10% to 10% / 90%. TPE-OH was isolated as a white solid.

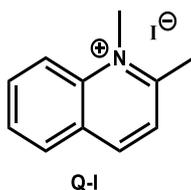
Yield: 1.48 g (4.2 mmol, 70%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2196 (νO-H). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 9.39 (s, 1H, -OH), 7.18-7.03 (m, 9H), 6.99 – 6.90 (m, 6H), 6.73 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 6.50 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 156.0, 143.8, 143.6, 140.6, 139.2, 133.8, 132.0, 130.8, 130.8, 130.7, 127.9, 127.8, 127.8, 126.5, 126.3, 114.7 ppm. MS (ESI⁺): m/z [**M**-H]⁺ calc for [C₂₆H₂₁O]⁺: 349.16; found: 349.16.



Synthesis of 4-prop-2-yn-1-yloxytetraphenylethene (TPE-prop). TPE-OH (210 mg, 0.6 mmol) and potassium carbonate (220 mg, 3.00 mmol, 5 eq) was introduced into a three round bottom flask under argon atmosphere and then, dissolved in anhydrous acetone (15 mL). The mixture was heated at 30°C during 1h. Propargyl bromide (200 μL, 1.8 mmol, 3 eq, 80% wt. in toluene) was added slowly. The mixture was then stirred and heated at 60°C during

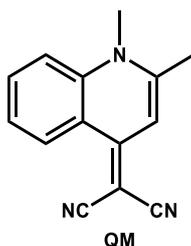
16h. The progress of the reaction was followed by TLC using *n*-hexane 60% / 40% dichloromethane as eluent. After cooling at room temperature, the solvent was removed under vacuum. The mixture was extracted by dichloromethane / water. The organic layer was dried over MgSO₄. The product was purified by flash chromatography by gradient elution using cyclohexane – dichloromethane 100% / 0% to 60% / 40% as eluent leading to a pale yellow resin like solid.

Yield: 165 mg (0.42 mmol, 70%). FTIR-ATR (cm⁻¹): 2124 (ν≡C-H), 2124 (νC≡C). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7.19-7.06 (m, 9H), 7.01-6.92 (m, 6H), 6.88 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 6.73 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 4.70 (d, 2H, ³J_{H-H} = 2.7 Hz), 3.54 (t, 1H, ³J_{H-H} = 2.7 Hz,) ppm. ¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, δ): 142.2, 130.0, 129.9, 126.5, 126.4, 123.0, 118.4, 117.3, 117.2, 117.2, 113.7, 113.6, 112.4, 112.3, 112.3, 99.9, 64.6, 61.2, 41.7 ppm. HR-MS (ESI): m/z [**M**]^{•+} calc for [C₂₉H₂₂O]^{•+}: 386.1671; found: 386.1665.



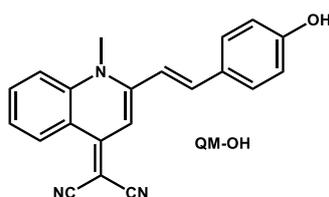
Synthesis of 1-quinaldinium iodide (Q-I). Quinaldine (10 g, 69.8 mmol) was placed into a 50 mL round bottom flask along with anhydrous acetonitrile (10 mL). Iodomethane (13 mL) was added and the solution was stirred during 48h at room temperature. The yellow brownish precipitate was filtered and washed with diethyl ether (3 x 100 mL) and dried under vacuum.

Yield : 19.7 g (69.10 mmol, 99%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, δ): 8.92 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz), 8.41 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz), 8.32 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2 Hz), 8.21 (td, 1H, ³J_{H-H} = 8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1 Hz), 7.97 (td, 1H, ³J_{H-H} = 8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2 Hz), 7.93 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz), 4.41 (s, 3H, CH₃), 3.05 (s, 3H, CH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (100,6 Mhz, CD₃CN, δ): 146.5, 136.0, 131.1, 129.9, 128.9, 125.7, 119.2, 40.3, 23.5 ppm. HR-MS (ESI⁺) : m/z calc for [C₁₁H₁₂N⁺] : 158.0970, found 158.0970 Da. Elemental analysis : calc for C₁₁H₁₂N %C 46.34, %H 4.24, %N 4,91, found %C 46.11, %H 4.14, %N 4.84.



Synthesis of 2-(1,2-dimethylquinolin-4(1H)-ylidene)malononitrile (QM). 1-quinaldinium iodide (14.20 g, 0.05 mol) and malononitrile (3.30 g, 0.05 mol) were placed into a 250 mL round bottom flask and absolute ethanol (100 mL) was added. The mixture under agitation was cooled at 0°C. A solution of sodium ethoxide was prepared (1.20 g of sodium in 50 mL of absolute ethanol) and added dropwise. The mixture was stirred during 4h à 0°C and at room temperature for 4h. The obtained suspension was filtered. The precipitate was then recrystallized in ethanol. **QM** was obtained as a light yellow.

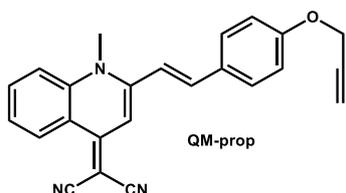
Yield : 3.98 g (0.018 mol, 36%). FTIR-ATR (cm^{-1}): 2192, 2173 ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 δ) : 9.03 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1$ Hz), 7.76 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz ; $^4J_{\text{H-H}} = 1$ Hz), 7.61 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1$ Hz), 7.43 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1$ Hz), 6.77 (s, 1H, H_{ar}), 3.86 (s, 3H, CH_3), 2.58 (s, 3H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 δ) : 153.7, 148.2, 139.4, 133.3, 126.8, 121.3, 120.3, 119.1, 116.2 109.8, 50.8, 35.7, 22.4 ppm HR-MS (ESI⁺): m/z [$\text{M}+\text{H}$]⁺ calc for [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3$]⁺ : 222.1031, found 222.1033 Da. Elemental analysis : calc for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ %C 76.00, %H 5.01, %N 4.91, found %C 75.61, %H 4.81, %N 19.22.



2-(2-(4-hydroxystyryl)-1-methylquinolin-4(1H)-ylidene)malononitrile (QM-OH). 2-(1,2-dimethylquinolin-4(1H)-ylidene)malononitrile (1 g, 4.50 mmol) and 4-hydroxybenzaldehyde (659 mg, 5.40 mmol, 1.2 eq) were introduced into a 100 mL two neck round bottom flask under Argon atmosphere. Anhydrous acetonitrile (50 mL) as a solvent and piperidine (3 mL) as a base were added. The mixture was stirred and heated at 75°C during 96 h. Then, a hot filtration was performed allowing to isolate the product as a red powder.

Yield: 96% (1.41 g, 4,33 mmol). FTIR-ATR (cm^{-1}): 2193, 2172 ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$). ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ): 9.07 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.90 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$, 7.0 Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz), 7.67 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.57 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, 7.0 Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz), 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.36 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.11

(s, 1H), 6.93 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 4.11 (s, 3H, -N-CH₃) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, (CD₃)₂CO, δ): 148.9, 142.6, 140.4, 129.5, 129.2, 123.8, 120.0, 118.9, 115.3, 115.1, 110.7, 109.7, 108.7, 105.6, 96.7, 68.8, 45.9 ppm. HR-MS (ESI): m/z [**QM-OH-H**]⁺ calc for [C₂₁H₁₆N₃O]⁺: 326.1293, found: 326.1288.



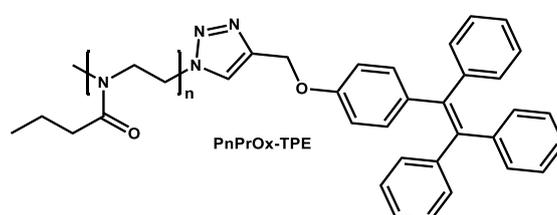
Synthesis of QM-prop. **QM-OH** (250 mg, 0.77 mmol) and potassium carbonate (532 mg, 3.85 mmol, 5 eq) were introduced into a 100 mL two neck round bottom flask under argon atmosphere. DMF (15 mL) was added and the mixture was heated at 55 °C during 1 h. Then, propargyl bromide (258 μL , 2.31 mmol, 3 eq) was added and the mixture was heated at 90 °C during 16 h. After cooling at 50°C, water (15 mL) was added. The solution was filtered allowing to isolate **QM-prop** as a reddish powder.

Yield: 98 % (278 mg, 0.76 mmol). FTIR-ATR (cm⁻¹): 3250 ($\nu\equiv\text{C-H}$), 2189 ($\nu\text{C}\equiv\text{C} + \nu\text{C}\equiv\text{N}$), 2174 ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.90 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz), 8.04 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.92 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$, 7.0 Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz), 7.79 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.61 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, 7.0 Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz), 7.47 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.8$ Hz, CH=CH), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 15.8$ Hz, CH=CH), 7.07 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.02 (s, 1H), 4.88 (d, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz), 4.00 (s, 3H, -N-CH₃), 3.61 (t, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 158.5, 152.2, 150.1, 139.2, 138.9, 133.5, 129.7, 128.6, 125.0, 124.8, 120.63, 120.4, 119.5, 119.4, 118.4, 115.2, 106.4, 79.0, 78.5, 55.6, 46.6, 37.4 ppm. HR-MS (ESI): m/z [**QM-prop-H**]⁺ calc for: [C₂₄H₁₈N₃O]⁺ : 364.1450 ; found: 364.1449 .

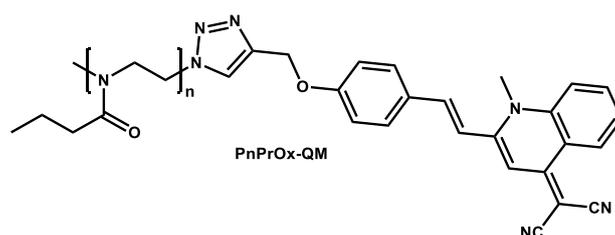
Table 2. Crystal and refinement data for **QM-prop**.

QM-prop	
formula	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O
moiety	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O
<i>T</i> (K)	173
spacegroup	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
crystal system	monoclinic
<i>a</i> (Å)	9.71640(3)
<i>b</i> (Å)	8.76230(3)
<i>c</i> (Å)	42.87730(6)
α (°)	90
β (°)	91.146(4)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3649.758(18)
<i>Z</i>	8
ρ (gcm ⁻³)	1.323
<i>M_r</i> (gmol ⁻¹)	363.41
μ (mm ⁻¹)	0.656
<i>R</i> _{int}	0.053
θ _{max} (°)	50.427
resolution (Å)	1.00
<i>N</i> _{tot} (measured)	20768
<i>N</i> _{ref} (unique)	3794
<i>N</i> _{ref} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	3558
<i>N</i> _{ref} (least-squares)	3762
<i>N</i> _{par}	505
$\langle \sigma(I)/I \rangle$	0.0370
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1872
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.4720
<i>R</i> ₁ (all)	0.1909
<i>wR</i> ₂ (all)	0.4737
GOF	1.0266
$\Delta\rho$ (eÅ ⁻³)	-0.73/0.93
crystal size (mm ³)	0.02x0.05x0.10

General procedure for the end-functionalization of PnPrOx with AIE fluorogen through azide-alkyne Huisgen cycloaddition. Azide end-functionalized poly(2-propyl-2-oxazoline) azide terminated (10kDa, 75 mg, 7.50 μmol , 1 eq) and propargyl-functionalized AIEgens derivative (8.25 μmol , 1.1 eq) were introduced into a Schlenk tube under Argon atmosphere and were dissolved in anhydrous THF (3 mL). In another Schlenk tube, copper (II) sulfate pentahydrate (9.4 mg, 37.5 μmol , 5eq) and sodium ascorbate (7.4 mg, 37.5 μmol , 5 eq) were dissolved into water (2 mL) and the solution was degassed for 10 min by bubbling argon through it. This aqueous solution was added into the organic mixture and the mixture was stirred at room temperature during 48 h. A dialysis was then performed during 96 h in ultrapure water (changing water twice). Finally, the aqueous mixture was cooled to solubilize the polymer and the water was removed through lyophilization to obtain the end-functionalized polymer.



PnPrOx-TPE. White solid. Yield: 93% (70 mg). ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 7.17 – 7.05 (m, 9H), 7.00 – 6.92 (m, 6H), 6.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 2H), 6.77 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, 2H), 5.04 – 5.00 (m, 2H), 3.49 – 3.28 (m, $-\text{CH}_2\text{-N-}$, PnPrOx), 2.31 – 2.16 (m, $-\text{CH}_2\text{-CO-}$, PnPrOx), 1.54 – 1.43 (m, $-\text{C-CH}_2\text{-C-}$, PnPrOx), 0.89 – 0.80 (m, $-\text{CH}_3$, PnPrOx) ppm. 2D ^1H DOSY NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): 3,71. 10^{-11} m^2/s . SEC (THF, PS standards) : $M_n = 10800$ kDa, $M_w = 13700$ Da, $\text{Đ} = 1.27$



PnPrOx-QM. Orange powder. Yield: 87% (68 mg). ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8.91 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 8.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.92 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 7.62 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.47 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.7$ Hz), 7.38 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 15.7$ Hz), 7.11 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 7.03 (s, 1H), 5.21 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz), 4.00 (s, 3H), 3.51 – 3.20 (m, $-\text{CH}_2\text{-N-}$, PnPrOx), 2.33 – 2.12 (m, $-\text{CH}_2\text{-CO-}$, PnPrOx), 1.54 – 1.42 (m, $-\text{C-CH}_2\text{-C-}$, PnPrOx), 0.92 – 0.78 (m, $-\text{CH}_3$, PnPrOx) ppm. 2D ^1H DOSY NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K): 3,67. 10^{-11} m^2/s . SEC (THF, PS standards) : $M_n = 13000$ Da, $M_w = 17800$ Da, $\text{Đ} = 1.37$

IV. References

1. N. A. M. a. B. L. Pagenkopf, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 53-63.
2. Y. Zhu and M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10121-10125.
3. S. S. Zhu and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12568-12577.
4. K. M. de Silva, E. Hwang, W. K. Serem, F. R. Fronczek, J. C. Garno and E. E. Nesterov, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 5430-5441.
5. D. R. Coulson, L. C. Satek and S. O. Grim, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc, United States of America, 1990, vol. 28, pp. 107-109.
6. A. van der Lee, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1306-1315.
7. L. Palatinus and G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 786-790.
8. P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout and D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1487.
9. R. I. Cooper, A. L. Thompson and D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, **43**, 1100-1107.
10. S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 1683-1692.
11. A. Schultz, S. Laschat, S. Diele and M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **2003**, 2829-2839.
12. H. Meier, B. Mühlhng and H. Kolshorn, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, **2004**, 1033-1042.

Développement de systèmes π -conjugués aux propriétés de fluorescence induite par l'agrégation (AIE)

Mot clés : Design moléculaire, fluorophore, fluorescence, émission induite par l'agrégation, AIE, synthèse organique, diphénylbuta-1,3-diène, tétraphényléthène, quinoline malononitrile, poly(2-oxazoline)

Résumé : Le phénomène de fluorescence, bien qu'assez rare à l'état naturel, est couramment exploité dans le domaine de l'optoélectronique pour la fabrication d'OLEDs ou de concentrateurs solaires, mais aussi dans le domaine biomédical pour l'imagerie ou la thérapie. Ce travail est axé sur la conception de molécules fluorescentes présentant une émission induite par l'agrégation (AIE, « Aggregation Induced Emission »). Contrairement aux fluorophores conventionnels pour lesquels l'émission est éteinte à l'état agrégé, les fluorophores AIE possèdent un comportement inverse : ils sont peu fluorescents en solution mais le deviennent à l'état solide. Ce phénomène résulte de la restriction des mouvements intramoléculaires dans un environnement contraint (RIM, « restriction of intramolecular motion ») permettant de favoriser les voies de désexcitation radiatives. Ce manuscrit s'inscrit dans ce contexte et est divisé en quatre chapitres. Le premier décrit le concept et les conditions requises permettant à une molécule d'être dotée de la propriété AIE. Les trois suivants abordent tout d'abord la synthèse et l'étude de fluorophores AIE de la famille des diphénylbuta-1,3-diènes portant des groupements dérivés du thiophène électropolymérisables. Le chapitre suivant aborde la synthèse de systèmes donneurs-accepteurs basés sur le motif tétraphényléthène (TPE) en vue d'obtenir des propriétés d'absorption et/ou émission dans le domaine des grandes longueurs d'onde du rouge et du proche infrarouge (600 nm-1200 nm). Enfin, le dernier chapitre, s'intéresse au contrôle et à la modulation de la longueur d'onde d'émission en exploitant le comportement AIE induit par la transition de phase soluble/insoluble d'un polymère thermosensible, la poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline).

Development of π -conjugated systems with aggregation induced emission (AIE) properties

Keywords: Molecular design, fluorophore, fluorescent, aggregation induced emission, AIE, organic synthesis, diphénylbuta-1,3-diène, tetraphenylethene, quinoline malononitrile, poly(2-oxazoline)

Abstract : The fluorescence phenomenon while relatively rare in nature, is also commonly operating in various fields including optoelectronics for the conception of OLEDs and solar concentrators and biomedical for imaging and therapy. This work falls into this context and aims at designing fluorescent molecules possessing aggregation induced emission (AIE) properties. In contrast to conventional fluorophores that suffer of aggregation caused quenching (ACQ) phenomenon, AIE fluorophores exhibit in general strong emission in the solid state while there are non-emissive in solution due to the restriction of intramolecular motion (RIM) which favor the radiative decay. This manuscript is built upon four chapters. The introduction describes the concept and the conditions required for a molecule to exhibit a AIE behaviour. The second chapter describes the synthesis and the characterization of AIE-based diphenylbuta-1,3-diene skeleton bearing electropolymerizable thiophene moieties. The third chapter is related to the development of donor-acceptor systems built upon a tetraphenylethene (TPE) core in view of extending their absorption/emission properties to the red or near infrared (600 nm-1200 nm) region of the spectrum. Finally, the last chapter deals with the control and the modulation of the emission wavelength by exploiting the AIE behavior induced by the folding of the chain of a thermoresponsive polymer, the poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline).